

浮萍的化学成分研究[△]

海军总医院药剂科(北京 100037) 凌云* 何板作** 鲍燕燕 郭秀芳 郑俊华**

摘要 从中药浮萍的正品紫萍的乙醇提取物中分离出 4 个黄酮化合物,经理化常数和光谱鉴定其结构,分别为芹菜素(apigenin)、木犀草素(luteolin)、芹菜素-7-O-葡萄糖苷(apegenin-7-O-glucoside)和水犀草素-7-O-葡萄糖苷(leuteolin-7-O-glucoside),它们是紫萍中的主要化学成分。

关键词 浮萍 紫萍 芹菜素 木犀草素

浮萍为不常用中药,具发散风热、透疹和利尿之功效,临床上主要用于风湿麻痹、水肿、风热隐疹、吐血衄血、口舌生疮等。药理实验表明浮萍具有利尿、抗菌、解热和强心作用^[1]。中国药典(1995 版)规定浮萍为浮萍科植物紫萍 *Spirodela polyrrhiza* (L.)Schleid 的干燥全草。商品调查发现市场上流通的浮萍主要品种为紫萍,混有少量青萍,两广地区习用大藻^[2]。

国外从紫萍中分出黄酮类和有机酸类成分^[3],国产紫萍未见其化学成分报道。为了探讨其有效成分,我们从紫萍的乙醇提取物中分离并鉴定了 4 个化合物,分别为芹菜素、木犀草素、芹菜素-7-O-葡萄糖苷和木犀草素-7-O-葡萄糖苷,与国外报道的一致,它们是紫萍中的主要化学成分。

1 仪器与材料

熔点测定用 X4 型显微熔点测定仪(温度计未校正)。IR 用 Perkin-Elmer 983 G 型红外光谱仪测定;UV 用岛津 260 分光光度计测定;NMR 用 Varian 300 MHz,500 MHz 型仪器测定,TMS 为内标;MS-50 型质谱仪测定。

柱层析硅胶(100 目,200 目),硅胶 H(40 目),薄层用硅胶 G 和硅胶 GF 均由青岛海洋化工厂生产。薄层层析板采用硅胶 G 或硅胶 GF₂₅₄加 0.5% CMC-Na 制备而成。薄层层析定位在 UV₂₅₄ 或 UV₃₆₅ 紫外灯下观察,或

10%硫酸乙醇溶液喷雾;或 1%AlCl₃ 乙醇溶液显色。

浮萍 1994 年 1 月购自北京海淀药材站,经作者鉴定为浮萍科植物紫萍 *S. polyrrhiza* 的干燥全草,标本存放在北京医科大学药学院生药学教研室标本室。

2 提取与分离

称取紫萍 12.0 g,用 10 倍量的 70%乙醇溶液渗漉提取,待渗漉完全后,合并渗漉液,减压回收乙醇,浓缩物置水浴中挥发乙醇得浸膏 897.7 g。将浸膏混悬于 1 500 mL 水中,分别用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇进行萃取,萃取各部分经减压浓缩,得 4 个组分。乙酸乙酯部分用氯仿-甲醇系统反复硅胶柱层析得化合物 I 和 II,正丁醇部分用大孔树脂处理用氯仿-甲醇系统反复柱层析得化合物 III 和 IV。

3 鉴定

化合物 I:浅黄色粉末,mp 347℃,HCl-Mg 粉反应阳性,将 I 进行薄层层析,1% AlCl₃ 显色后,黄色加深。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3 290 (OH), 2 918 (CH), 1 646 (C=O), 1 585, 1 549, 1 494 (Ar)。UV λ_{\max} : 334 nm (I 带), 267 nm (II 带)(MeOH); 376 nm (I 带), 275 nm (MeOH+MeONa)。¹HNMR (C₅D₅N), δ : 6.77 (1 H, d, J = 2.1 Hz, C₆-H), 6.84 (1 H, d, J = 2.1 Hz, C₈-H) 示 A 环 5, 7-二取代; 6.95 (1 H, s, C₃-H), 7.25 (2 H, d, J = 8.7

* Address: Ling Yun, Department of Pharmacy, Navy General Hospital, Beijing

** 北京医科大学药学院

[△] “八·五”攻关课题第 85-920-01-016 号

Hz, $C_{3',5'}\text{-H}$), 7.96 (2 H, d, $J=8.7$ Hz, $C_{2',6'}\text{-H}$) 示 B 环 A_2B_2 系统。EI-MS m/z : 270 (M^+), 242 ($M-28$), 153 (A_1+H), 118 (B_1), 121 (B_2)。经与文献^[4]对照, 鉴定 I 为芹菜素 (apigenin)。

化合物 II: 黄色粉末, mp 327°C~220°C, HCl-Mg 粉反应阳性, 将 II 进行薄层层析, 1% $AlCl_3$ 显色后显色加深。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3 340 (OH), 3 081 (CH), 1 644 (C=O), 1 594, 1 559, 1 502 (Ar)。UV λ_{max} : 345 nm (I 带), 248 nm (II 带), 268 nm 为肩峰示有 3' 和 4' 取代 (MeOH); 401 nm (I 带), 265 nm (II 带) (MeOH+MeONa)。¹HNMR (C_5D_5N) δ : 6.77 (1 H, d, $J=2.0$ Hz, $C_6\text{-H}$), 6.87 (1 H, d, $J=2.0$ Hz, $C_8\text{-H}$) 示 A 环 5,7-二取代; 6.99 (1 H, s, $C_3\text{-H}$); 7.29 (1 H, d, $J=8.3$ Hz, $C_5\text{-H}$), 7.61 (1 H, d, $J=1.9$ Hz, $C_{2'}\text{-H}$), 7.65 (1 H, dd, $J=8.3$ Hz, $J=1.9$ Hz, $C_{6'}\text{-H}$) 示 B 环 ABX 系统。EI-MS m/z : 286 (M^+), 258 ($M-28$), 153 (A_1+H), 134 (B_1), 137 (B_2)。经与文献^[5]对照, 鉴定 II 为木犀草素 (luteolin)。

化合物 III: 浅黄色粉末, mp 254°C~258°C, HCl-Mg 粉反应阳性, 将 III 进行薄层层析, 1% $AlCl_3$ 显色后颜色加深。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3 402 (OH), 2 906 (CH), 1 653 (C=O) 1 590, 1 491, 1 448 (Ar)。UV λ_{max} : 334 nm (I 带), 268 nm (II 带) (MeOH); (MeOH-MeONa)。¹HNMR (C_5D_5N): 4.40 (6 H, m, $C_{2'',3'',4'',5'',6''}\text{-H}$) 为葡萄糖上的质子, 5.82 (1 H, d, $J=7.5$ Hz, $C_{1''}\text{-H}$) 为葡萄糖上的端基氢, 6.87 (1 H, d, $J=3.0$ Hz, $C_6\text{-H}$), 7.12 (1 H, d, $J=3.0$ Hz, $C_8\text{-H}$) 示 A 环 5,7-二取代; 6.92 (1 H, s, $C_3\text{-H}$); 7.20 (2 H, d, $J=8.7$ Hz, $C_{3',5'}\text{-H}$), 7.9 (2 H, d, $J=8.7$ Hz, $C_{2',6'}\text{-H}$) 示 B 环 A_2B_2 系统。FAB-MS (negative) m/z : 431 ($M-1$)。经酸水解, 苷元与化合物 I 混

合熔点不下降, Rf 值一致; 所得糖经纸层析与葡萄糖 Rf 值一致, 苯胺邻苯二甲酸溶液显棕色。经与文献^[4]对照, 鉴定为芹菜素-7-O-葡萄糖苷 (apigenin-7-O-glucoside)。

化合物 IV: 浅黄色粉末, mp 254°C~258°C, HCl-Mg 粉反应阳性, 将 IV 进行薄层层析, 1% $AlCl_3$ 显色后黄色加深。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3 307 (OH), 2 929 (CH), 1 653 (C=O), 1 594, 1 559, 1526 (Ar)。¹HNMR (C_5D_5N) δ : 4.40 (6 H, m, $C_{2'',3'',4'',5'',6''}\text{-H}$) 为葡萄糖上的质子, 5.85 (1 H, d, $J=7.2$ Hz, $C_{1''}\text{-H}$) 为糖上的端基氢; 6.84 (1 H, d, $J=2.0$ Hz, $C_6\text{-H}$), 7.00 (1 H, d, $J=2.0$ Hz, $C_8\text{-H}$) 示 A 环 5,7-二取代; 6.94 (1 H, s, $C_3\text{-H}$), 7.24 (1 H, d, $J=7.7$ Hz, $C_5\text{-H}$), 7.51 (1 H, dd, $J=7.7$ Hz, $J=2.0$ Hz, $C_{6'}\text{-H}$), 7.9 (1 H, d, $J=2.0$ Hz, $C_{2'}\text{-H}$)。 ¹³CNMR (C_5D_5N): 62.5 ($C_{6''}$), 71.3 ($C_{2''}$), 74.9 ($C_{3''}$), 78.6 ($C_{5''}$), 79.3 ($C_{4''}$), 95.4 ($C_{8''}$), 100.7 (C_6), 102.0 ($C_{1''}$), 104.2 (C_3), 106.7 (C_{10}), 114.8 ($C_{2'}$), 116.9 ($C_{5'}$), 119.3 ($C_{1'}$), 125.9 ($C_{6'}$), 148.0 ($C_{3'}$), 152.0 ($C_{4'}$), 158.2 (C_5), 162.7 (C_9), 164.1 (C_2), 165.4 (C_7), 182.9 (C_4)。FAB-MS (negative) m/z : 447 ($M-1$)。经酸水解, 苷元与化合物 II 混合熔点不下降, Rf 值一致。所得糖经纸层析与葡萄糖 Rf 值一致, 苯胺邻苯二甲酸溶液显棕色。经与文献对照^[5], 鉴定 IV 为木犀草素-7-O-葡萄糖苷 (luteolin-7-O-glucoside)。

参考文献

- 1 孙乘华. 江苏中医, 1962, (4): 38
- 2 叶强. 广西多米源药材及混乱品种调查及考证. 南宁: 广西科技出版社, 1989: 257
- 3 Tikhnow O I. Farm zh, 1966, 21(3): 40
- 4 中国科学院上海药物研究所植物室. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981: 485
- 5 Srouk D. J Chromatogr, 1978, 156(2): 135

(1998-04-27 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Common Ducksmeat (*Spirodela polyrrhiza*)

Ling Yun, He Banzuo, Bao Yanyan, et al. (Department of Pharmacy, Naval General Hospital,

Abstract Four flavonoids were isolated from the ethanolic extract of *Spirodela polyrrhiza* (L.) Schleid. Their structures were identified by spectral analysis and chemical evidences, as apigenin, luteolin, apigenin-7-O-glucoside, and luteolin-7-O-glucoside. All of them were the main constituents of *S. polyrrhiza*.

Key words *Spirodela polyrrhiza* (L.) Schleid. apigenin luteolin

糙苏化学成分的研究

北京医科大学药学院(100083) 赵 静* 杨秀伟** 付宏征 李荣芷 楼之岑

摘 要 从云南产糙苏 *Phlomis umbrosa* 地上全草中分得 9 个化合物, 鉴定了它们的化学结构, 分别是: β -谷甾醇(β -sitosterol, I)、熊果酸(ursolic acid, II)、黄花香茶菜甲素(sculponeatin A, III)、黄花香茶菜丙素(sculponeatin C, IV)、2 α -羟基熊果酸(2 α -hydroxyursolic acid, V)、委陵菜酸(tormentenic acid, VI)、ent-7 α , 16 β , 17-三羟基贝壳杉烷(ent-7 α , 16 β , 17-trihydroxykaurane, VII)、 β -谷甾醇葡萄糖苷(β -sitosteryl-glucoside, VIII)和葡萄糖(glucose, IX)。这些化合物为首次从该植物中分得, 并对黄花香茶菜丙素的晶体结构进行了 X-衍射分析。

关键词 糙苏 黄花香茶菜丙素 晶体 X-衍射分析

糙苏系唇形科药用植物 *Phlomis umbrosa* Turcz. 的地上全草或根, 具有祛风活络、强筋壮骨、消肿之功效, 主治风湿性关节炎、腰痛、跌打损伤和疮疗肿毒^[1]。有关糙苏化学成分的研究甚少, Chung 等从糙苏根分离出 8-O-乙酰基山梔苷(8-O-acetylshanzhisi, umbroside)^[2]、山梔苷甲酯(shanzhisi meester)^[3], 朱等从糙苏地上部分分得琥珀酸和水苏素(bentonicine)^[4]。为阐明糙苏发挥药效的物质基础, 我们首先对其化学成分进行了研究。

糙苏乙醇溶性部分的水悬浮液连续用乙酸乙酯和正丁醇萃取, 分别得乙酸乙酯提取物和正丁醇提取物。将其经硅胶柱层析, 分别得化合物 I ~ IX。

根据理化性质和光谱分析, 鉴定它们的结构分别为: β -谷甾醇(β -sitosterol, I)、熊果酸(ursolic acid, II)、黄花香茶菜甲素(sculponeatin A, III)、黄花香茶菜丙素(sculponeatin C, IV)、2 α -羟基熊果酸(2 α -hy-

droxyursolic acid, V)、委陵菜酸(tormentenic acid, VI)、ent-7 α , 16 β , 17-三羟基贝壳杉烷(ent-7 α , 16 β , 17-trihydroxykaurane, VII)、 β -谷甾醇葡萄糖苷(β -sitosteryl-glucoside, VIII)和葡萄糖(glucose, IX)。这些化合物为首次从该植物地上全草中分得。

化合物 IV 为淡黄色粗针晶, mp 299°C ~ 302°C, EI-MS 给出分子离子峰为 362[M⁺], 其晶体的 X-衍射分析给出正确分子式为 C₂₀H₂₆O₆, 由六环联合而成, 六元环 A 为椅式, 六元环 D 为半椅式, 六元环 E 为船式, 五元环 B、C、F 均呈信封式。各环的稠合方式为: A/B 顺式, B/C 顺式, A/C 反式, A/D 反式, D/E 顺式。分子间存在氢键联系: O3 O4(-1+x, y, z): 2. 802Å; O4 O1(0.5+x, 0.5-y, 1-z): 2. 7921Å, 以此维系晶态下结构的稳定。

图 1 为分子相对构型图, 图 2 为分子立体结构投影图。

1 材料和仪器

糙苏(地上全草)1993 年 8 月采自云南

* Address: Zhao Jing, College of Pharmacy, Beijing University of Medical Sciences, Beijing

** 通讯联系人