

葫芦茶化学成分的研究(I)[△]

广西壮族自治区药品检验所(南宁 530021)

文东旭*

广西壮族自治区中医药研究所

郑学忠

中国药科大学

史剑侠

日本岐阜药科大学

井上谦一郎

葫芦茶系豆科葫芦茶属植物 *Tadehagi triquetrum*(L.) Ohashi (Leguminosae)的全草,全球约6种,我国有2种,产广西、广东等南方省区^[1],为一常用中药,味微苦、涩、凉,能清热解暑、消积利湿、杀虫防腐,用于治疗感冒发热、肾炎、黄疸肝炎、咽喉肿痛、肠炎、细菌性痢疾等^[2]。文献报道从葫芦茶中分离鉴定了木栓酮、表木栓醇、豆甾醇^[3]、水杨酸、原儿茶酸^[4]等5个化合物的结构。为了进一步阐明葫芦茶的化学成分,我们对葫芦茶进行了系统的化学成分研究,分离得到8个化合物,经理化常数测定和光谱数据分析,鉴定它们的结构分别为:4',7-二羟基异黄酮(I),4',5,7-三羟基黄酮(II),4-羟基苯甲酸(III),胡萝卜苷(IV),对甲氧基-反式-肉桂酸(V),山奈素-3-O-β-D-葡萄糖吡喃糖(6→1)-α-L-鼠李吡喃糖苷(VI),槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(VII)和槲皮素-3-O-β-D-半乳糖吡喃糖(6→1)-α-L-鼠李吡喃糖苷(VIII),它们均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与试剂

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定,温度计未经校正。 $[\alpha]_D^{20}$ 用 JASCO DIP-370 型仪测定。UV 用 UV-2200 岛津紫外分光光度仪测定。IR 用 FT-IR Paragor 1000 仪测定, KBr 压片。¹H-NMR 和¹³C-NMR 用 JEOL JNM-EX400 型核磁共振仪测定,内标 TMS, δ 值 ppm, J 值 Hz; 质谱用 JEOL JMS-SX 102 型质谱仪测定。柱层析及薄层层析硅胶均为 Merck 公司产品。

2 提取与分离

葫芦茶地上部分 20 kg(1996 年 8 月购于广西区医药公司),粉碎,用 200 L 乙醇(95%)回流提取,浓缩,得乙醇提取物 9.47 g,再用 30%乙醇 1 000

mL 溶解,分别用氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取,得到氯仿部位(39.5 g)、乙酸乙酯部位(97.6 g)、正丁醇部位(330 g)、水部位(390 g)。氯仿部位(39.5 g),经过反复的硅胶柱层析,氯仿-甲醇梯度洗脱,得到化合物 I(4 mg)、II(5 mg)、III(6 mg)、IV(22 mg)。乙酸乙酯部位(97.6 g),硅胶柱层析,氯仿-甲醇梯度洗脱,得到(5:1)洗脱部分 Fr. A(13.9 g),再经硅胶柱层析,氯仿-甲醇-水(9:2:0.1)洗脱,得到 fr. A-1(4.4 g)。再通过 ODS 柱层析甲醇-H₂O 洗脱;再用 Sephadex LH-20 纯化,得到化合物 V(5 mg)。正丁醇部位(330 g),用大孔树脂 HP-20 处理,所得 50%甲醇水洗脱部位(70 g);再经硅胶柱层析,氯仿-甲醇洗脱,得到 fr. B(10.5 g),取 fr. B(6.9 g)通过 ODS 柱层析, Sephadex LH-20 纯化及制备薄层层析等,得到化合物 III(10 mg)、VI(22 mg)、VIII(30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:黄色粉末,HR-MS m/z 254.0576, [M]⁺, C₁₅H₁₀O₄, 分子量 254.0589。IR,¹H-NMR 和¹³C-NMR 及 TLC 与标准样品 4',7-二羟基异黄酮完全一致,故化合物 I 鉴定为 4',7-二羟基异黄酮。

化合物 II:黄色粉末,HR-MS m/z: 270.0538, [M]⁺, C₁₅H₁₀O₅, 分子量 270.0503 与标准样品 4',5,7-三羟基黄酮比较,IR、TLC,¹H-NMR 及¹³C-NMR 数据完全一致,故化合物 II 确定为 4',5,7-三羟基黄酮。

化合物 III:白色针晶, mp 213℃~214℃ (MeOH), HR-MS m/z 138.0320, [M]⁺, C₇H₆O₃, 分子量 138.0295 与标准样品对羟基苯甲酸比较, IR、TLC,¹H-NMR 及¹³C-NMR 数据完全一致,故化合

* 文东旭 女,1965年生,副研究员。1986年毕业于武汉大学化学系获理学学士学位。1989年毕业于中国科学院上海药物研究所获理学硕士学位。1989年10月~1998年2月在广西中医药研究所工作,1996~1997年8月在日本岐阜药科大学留学进行中草药有效成分研究。现在广西药品检验所中药室工作。主要从事中草药化学成分研究、中药材及其制剂检验、中成药新药开发等研究。在国内外发表论文10余篇。

[△] 广西自然科学基金资助项目,桂科回字 9817135 号

物与确定为对羟基苯甲酸。

化合物Ⅳ：白色粒晶，mp 285℃~286℃，IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 000, 1 380, 1 370, 1 640, 1 035。经与胡萝卜苷标准样品比较，IR、TLC 完全一致，且混合熔点不下降，故化合物Ⅳ确定为胡萝卜苷。

化合物Ⅴ：白色粉末，HR-MS m/z 178.0623， $[M]^+$ ， $C_{10}H_{10}O_3$ ，分子量 178.0664， $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6): 3.67 (3H, s, OCH₃), 6.29 (1H, d, $J=15.6$ Hz, C₃-H), 6.84 (2H, d, $J=8.8$, C₅,_s-H), 7.50 (2H, d, $J=8.8$, C₂,₆-H), 7.55 (1H, d, $J=15.6$, C₇-H)，以上数据与对甲氧基-反式-肉桂酸标准品完全一致，故化合物与确定为对甲氧基-反式-肉桂酸。

化合物Ⅵ：黄色粉末， $[\alpha]_D^{27} = -35.5^\circ$ (c, 0.23, MeOH)。HR-FAB-MS m/z 595.1654， $[M+H]^+$ ， $C_{27}H_{31}O_{15}$ ，分子量 595.1669，IR: 3 409, 1 659, 1 608, 1 495, 1 359, 1 180, 812。UV: 213 (4.47), 266 (4.44), 350 (4.36) 以上数据及 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道一致^[5]。故化合物Ⅵ确定为山柰素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖吡喃糖(6 \rightarrow 1)- α -*L*-鼠李吡喃糖苷。

化合物Ⅶ：黄色粉末，HR-FAB-MS， m/z 463.0882， $[M-H]^+$ ， $C_{21}H_{19}O_{12}$ ，分子量 463.0870，

IR: 3 360, 1 662, 1 608, 1 497, 1 364, 1 301, 1 200, 810。UV: 256 (4.39), 356 (4.31)。以上数据及 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[6]一致，故化合物Ⅶ确定为槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物Ⅷ：黄色粉末，经与槲皮素-3-*O*- β -*D*-半乳糖吡喃糖(6 \rightarrow 1)- α -*L*-鼠李吡喃糖苷标准样品比较，IR、TLC、 ^1H 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据完全一致，故化合物Ⅷ确定为槲皮素-3-*O*- β -*D*-半乳糖吡喃糖(6 \rightarrow 1)- α -*L*-鼠李吡喃糖苷。

致谢：本研究得到日本安寿元制药株式会社水野昌典会长和日本岐阜药科大学水野瑞夫名誉教授的大力支持。

参考文献

- 1 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志. 北京: 科学出版社, 1997, (41): 62
- 2 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编. 上册. 北京: 人民卫生出版社, 1975: 831
- 3 谢 蕾, 等. 广东医学院学报, 1986, (2): 78
- 4 杨其蕴, 等. 植物学报, 1989, 31(2): 128
- 5 Yasakawa K, et al. Phytochemistry, 1987, 26: 1224
- 6 Markham KR, et al. Tetrahedron, 1987, 34: 1389
(1998-03-19 收稿)

光石韦化学成分的研究

衡阳医学院(421001)

郑 兴* 余 麟 廖端芳 朱炳阳

中国科学院昆明植物研究所 许云龙

中国科学院上海药物研究所 徐 军

光石韦 *Pyrrosia clavata* (Bak.) Ching 为水龙骨科石韦属植物，广布于陕西、甘肃、福建、湖南、云南等地，民间用于感冒咳嗽、吐血、小便不利、泌尿系结石、经闭及外伤出血等^[1]，其化学成分未见报道。

从云南省药材公司购买的光石韦地上部分的乙醇提取物中经反复柱层析，得到 6 个化合物，经光谱鉴定为： β -谷甾醇(I)，豆甾醇(II)，胡萝卜苷(III)，齐墩果酸(IV)，芒果苷(V)和蔗糖(VI)。这 6 个化合物均系首次从该植物中获得，其中 IV 为首次从石韦属植物中获得。

1 仪器

* 郑 兴 男, 1993 年 7 月毕业于西安医科大学药学院, 获理学学士学位; 1996 年 7 月于中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室获理学硕士学位, 导师系许云龙研究员。主持与参与湖南省教委课题各一项, 主持衡阳医学院课题二项, 参与湖南省科委重大课题与卫生部课题各一项。发表科研论文 5 篇, 参加国际国内学术会议各 2 次, 申报专利一项。现于衡阳医学院从事新药研制与开发工作。