

葫芦茶化学成分的研究(II)<sup>△</sup>

广西壮族自治区药品检验所(南宁 530021) 文东旭\* 陆敏仪 唐人九  
 广西壮族自治区中医药研究所 郑学忠  
 日本岐阜药科大学 井上谦一郎

**摘要** 从葫芦茶 *Tadehagi triquetrum* (L.) Ohashi 中又分得 9 个单体化合物。通过化学方法和波谱分析鉴定其结构分别为: 乌索酸(I)、冬青素 A(II)、3,5-二羟基苯基-6-O-反式对羟基肉桂酰基-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(III)、山柰素-3-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(IV)、山柰素-3-O-β-D-半乳糖吡喃糖苷(V)、(+)-儿茶素(VI)、3,5-二羟基苯基-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(VII)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖(6→1)-α-L-鼠李吡喃糖苷(VIII)、山柰素-3-O-β-D-半乳糖(6→1)-α-L-鼠李吡喃糖苷(IX)。其中 III 为新化合物,命名为葫芦茶苷。其余 8 个化合物均为首次从该植物中分得。

**关键词** 葫芦茶 葫芦茶苷 酚性化合物 三萜化合物

### Studies on the Chemical Constituents of Triquetrous *Tadehagi* (*Tadehagi triquetrum*) (II)

Guangxi Institute for Drug Control (Nanning 530021) Wen Dongxu, Lu Minyi and Tang Renjiu  
 Guangxi Institute of Traditional Chinese Medical and Materia Medica Zheng Xuezhong  
 Gifu Pharmaceutical University of Japan Inoue Kenichiro

**Abstract** Nine compounds were isolated from ethanolic extracts of *Tadehagi triquetrum* (L.) Ohashi (*Leguminosae*). Their structures were identified as: ursolic acid (I), ilexgenin A(II), 3,5-dihydroxyphenyl-6-O-trans-p-coumaroyl-β-D-glucopyranoside (III), kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside (IV), kaempferol-3-O-β-D-galactopyranoside (V), (+)-catechin (VI), phlorin (VII), quercetin-3-O-β-D-glucopyranosyl (6→1)-α-L-rhamnopyranoside (VIII) and kaempferol-3-O-β-D-galactopyranosyl (6→1)-α-L-rhamnopyranoside (IX) by chemical methods and spectroscopic analysis. III is a new compound, named tadehaginocide. The other eight compounds were all obtained from this plant for the first time.

**Key Words** *Tadehagi triquetrum* (L.) Ohashi *Leguminosae* tadehaginocide phenolic glycoside flavonoid triterpenoid

葫芦茶系豆科葫芦茶属植物 *Tadehagi triquetrum* (L.) Ohashi 的全草,全球约 6 种,分布亚洲热带、太平洋群岛和澳大利亚北部。我国有 2 种,产在南岭以南各省区<sup>[1]</sup>,为一常用中药。味微苦、涩凉。具有清热解毒、消积利湿、杀虫防腐之功效。用于治疗感冒发热、咽喉肿痛、肾炎、黄疸肝炎、肠炎、细菌性痢疾、妊娠呕吐等<sup>[2,3]</sup>及钩虫病<sup>[4]</sup>。葫芦茶提取物具有破坏 HBs Ag 作用<sup>[5]</sup>,对金黄色葡萄球菌等多种细菌有抑制作用<sup>[3]</sup>。叶中含鞣质 7.1%~8.6%, SiO<sub>2</sub> 0.5%~2.3%, K<sub>2</sub>O 1.3~3.0%<sup>[4]</sup>,并含有木栓酮、表木栓醇、豆甾醇<sup>[6]</sup>、水杨酸、原儿茶酸<sup>[7]</sup>。为了进一步阐明葫芦茶的化学成分,对其进行

了系统的化学成分研究。前已报道<sup>[8]</sup> 8 个化合物的分离鉴定。现又从中分得 9 个单体化合物,通过化学方法和波谱分析鉴定其结构分别为: 乌索酸(I)、冬青素 A(II)、3,5-二羟基苯基-6-O-反式对羟基肉桂酰基-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(III)、山柰素-3-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(IV)、山柰素-3-O-β-D-半乳糖吡喃糖苷(V)、(+)-儿茶素(VI)、3,5-二羟基苯基-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(VII)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖(6→1)-α-L-鼠李吡喃糖苷(VIII)、山柰素-3-O-β-D-半乳糖(6→1)-α-L-鼠李吡喃糖苷(IX)。其中 III 为新化合物,命名为葫芦茶苷(tadehaginocide)。其余 8 个化合物均为首次从该植物中分得。我国葫芦茶属只有葫芦茶、

\* Address: Wen Dongxu, Guangxi Institute For Control, Nanning

文东旭 女,1965年生,副主任医师。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年9月~1997年8月在日本岐阜药科大学留学进行中草药化学成分研究。现在广西药品检验所从事药品检验、新药研制与开发等工作。在国内外发表论文 15篇。

△广西自然科学基金资助项目 桂科回字 981713号

蔓茎葫芦茶两种,从已分得的化学成分来看,主要含黄酮类成分、酚性化合物及三萜类成分。本研究对其化学分类学能提供一定的参考价值

化合物III,白色针晶(甲醇), $m_p$  121 $^{\circ}\text{C}$ ~123 $^{\circ}\text{C}$ , $[\alpha]_D^{28}$  -14.7 $^{\circ}$ (c, 0.2, CH<sub>3</sub>OH),HR-FAB-MS  $m/z$  435.1299, [M+H]<sup>+</sup>, C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>10</sub>, 分子量 435.1280 IR光谱显示分子中存在一个羟基(3382 cm<sup>-1</sup>),一个共轭酯键(1690 cm<sup>-1</sup>),一个共轭双键(1630 cm<sup>-1</sup>),及芳香环(1605, 1515 cm<sup>-1</sup>),UV光谱在 213 nm(log ε 4.38), 226 nm(4.38), 313 nm(4.48)有吸收,也显示分子中存在共轭系统 <sup>1</sup>H-NMR(aceton-d<sub>6</sub>, ppm)提示有一个糖基端质子 4.90(1H, d, J= 7.3 Hz),两个反式烯质子 6.43和 7.63(各 1H, d, J= 15.6 Hz),以及对位取代的芳香质子在 6.88和 7.56(各 2H, AAB, J= 8.8 Hz),还有 3,5-二取代芳香质子在 6.05(1H, t, J= 2.0 Hz)和 6.16(2H, d, J= 2.0 Hz)。比较化合物III的<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR数据(表1),提示化合物中存在间苯三酚母体、对羟基肉桂酰基母体及葡萄糖母体,<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR数据均通过<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY及<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-COSY实验进行归属。化合物III的碱水解,得到3,5-二羟基苯基-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(VII, phlorin)和对羟基肉桂酸。化合物VII再用酶水解,得到间苯三酚和葡萄糖。比较化合物III和VII的<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR数据(表1),H-6低场位移,C-6'也是低场位移,而C-5'却高场位移,说明对羟基肉桂酰基应该连接在葡萄糖的C-6'羟基上。因此,化合物III的结构确定为3,5-二羟基苯基-6-O-反式-对羟基肉桂酰基-β-D-葡萄糖吡喃糖苷,这是一个新化合物,命名为葫芦茶苷(tadehaginoside),结构见图1

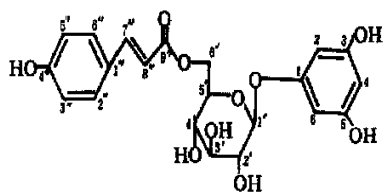


图1 葫芦茶苷的化学结构式

## 1 仪器与试剂

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定,温度计未经校正。 $[\alpha]_D$ 用 JASCO D1P-370型旋光仪测定。紫外光谱用岛津 UV-2200型紫外分光光度计测定。红外光谱用 FI-IR Paragon 1000型红外分光光度计测定。<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR用 JEOL JNM-EX 400型核磁共振仪测定。质谱用 JEOL-JMS-SX 102A型质谱仪

测定。柱层析和薄层层析用硅胶为 Merck 公司产品

## 2 提取和分离

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 95%乙醇加热回流提取,所得提取物浓缩,得到 947 g乙醇提取物。再用 30%乙醇溶解,分别用氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取,得到氯仿部位(A, 39.49 g)、乙酸乙酯部位(B, 97.6 g)、正丁醇部位(C, 330 g)。

A经反复硅胶柱层析及薄层制备层析,得到I(15 mg)、II(22 mg)。B经反复硅胶柱层析、薄层制备层析和 ODS柱层析,再用 Sephadex LH-20纯化,得到III(90 mg)、IV(6 mg)、V(6 mg)、VI(15 mg)、VII(10 mg)。C用大孔树脂 HP-20处理,所得 50%甲醇水洗脱部位(70 g)经反复硅胶柱层析、薄层制备层析和 ODS柱层析,再用 Sephadex LH-20纯化,得到VIII(8 mg)、IX(6 mg)。

## 3 鉴定

化合物I:白色针晶(甲醇), $m_p$ 290 $^{\circ}\text{C}$ ~292 $^{\circ}\text{C}$ 。IR,<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-NMR数据与文献报道乌索酸一致<sup>[9,10]</sup>,故化合物I确定为乌索酸。

化合物II:白色粉晶, $m_p$ >300 $^{\circ}\text{C}$ ,IR,MS,<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-NMR数据与文献<sup>[11]</sup>报道的冬青素A一致,故化合物II确定为冬青素A。

化合物III:白色针晶(甲醇), $m_p$ 121 $^{\circ}\text{C}$ ~123 $^{\circ}\text{C}$ 。<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-NMR数据见表1。由以上数据结合 DEPT和<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY及<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-COSY谱,推断化合物III的结构为3,5-二羟基苯基-6-O-反式-对羟基肉桂酰基-β-D-葡萄糖吡喃糖苷。

表1 化合物III和VII的<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR数据(ppm, aceton-d<sub>6</sub>)

H	III	IV	C	III	IV
2,6	6.16 d(2.0)	6.08 d(2.0)	1	160.6	160.9
4	6.05 t(2.0)	6.03 t(2.0)	2,6	96.6	96.8
1'	4.90 d(7.3)	4.85 d(7.8)	3,5	159.9	160.3
6	4.28 dd(11.7, 6.8)	3.07 dd(11.7, 6.8)	4	97.7	98.2
	4.56 dd(11.7, 2.0)	3.87 dd(11.7, 2.0)	1	101.9	102.1
2'', 6''	7.56 d(8.8)		2	74.7	75.0
3'', 5''	6.88 d(8.8)		3	77.9	78.2
7''	7.63 d(15.6)		4	71.3	71.5
8''	6.43 d(15.6)		5	75.1	78.1
			6	64.3	62.7
			1''	127.7	
			2'', 6''	131.1	
			3'', 5''	116.7	
			4''	160.8	
			7''	145.6	
			8''	115.5	
			9''	167.5	

化合物III的碱水解: 化合物III (52.8 mg), 溶于 3 mL 甲醇和 3 mL 1 mol/L NaOH 溶液中, 室温搅拌 2 h, 反应混合物通过阳离子交换树脂 (IR-120 B), 再用制备薄层层析纯化, 得到化合物VII (phlorin, 21.8 mg) 和反式-对羟基肉桂酸 (9 mg)。

化合物VII的酶解: 化合物VII (21.8 mg) 和  $\beta$ -葡萄糖纤维素酶 (30 mg) 溶于柠檬酸缓冲溶液中 (20 mL), 37 °C 搅拌 7 h, 反应混合物再用乙醚萃取, 乙醚萃取物蒸干, 得到间苯三酚 (4.9 mg)。水层吸附于 Sepabeads SP-207 柱层析上, 用水洗脱, 再用 10% 甲醇-水洗脱, 得到 D-葡萄糖 (6.7 mg), 经与标准品 D-葡萄糖比较,  $[\alpha]_D$ , 薄层层析 R<sub>f</sub> 值完全一致。

化合物IV: 黄色粉末, IR HR-FAB MS <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR 数据与文献报道山柰素-3-O $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷一致<sup>[12]</sup>, 故化合物IV 确定为山柰素-3-O $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物V: 黄色粉末, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR 数据与文献报道山柰素-3-O $\beta$ -D-半乳糖吡喃糖苷一致<sup>[13]</sup>, 故化合物V 确定为山柰素-3-O $\beta$ -D-半乳糖吡喃糖苷。

化合物VI: 白色粉末, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR 数据与文献报道 (+)-儿茶素一致<sup>[14]</sup>, 故化合物VI 确定为 (+)-儿茶素。

化合物VII: 白色粒晶, mp 136 °C ~ 138 °C, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR 数据与文献报道 3, 5-二羟基苯基  $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷一致<sup>[15]</sup>, 故化合物VII 确定为 3, 5-二羟基苯基  $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物VIII: 黄色粉末, 经与槲皮素-3-O $\beta$ -D-葡萄糖 (6 $\rightarrow$ 1)- $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖苷标准品比较, IR, TLC, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR 数据完全一致, 故化合物VIII 确定为槲皮素-3-O $\beta$ -D-葡萄糖 (6 $\rightarrow$ 1)- $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖苷。

化合物IX: 黄色粉末, 与山柰素素-3-O $\beta$ -D-半乳糖 (6 $\rightarrow$ 1)- $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖苷标准品比较, IR, TLC, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR 数据完全一致, 故化合物IX 确定为山柰素素-3-O $\beta$ -D-半乳糖 (6 $\rightarrow$ 1)- $\alpha$ -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, 1995 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 南京药学院中草药学编写组. 中草药学. 中册. 南京: 江苏人民出版社, 1976 467
- 4 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1977 2306
- 5 谢 蕾, 等. 广东医学院学报, 1986, (2): 78
- 6 杨其 等. 广东医学院学报, 1986, 31(2): 128
- 7 吕华冲, 等. 中草药, 1995, 26(5): 180
- 8 文东旭, 等. 中草药, 1999, 30(4): 252
- 9 Pant P, et al. Phytochemistry, 1997, 16 1787
- 10 Seo S, et al. Tetrahedron Lett, 1975, (1): 7
- 11 Hidaka R, et al. Phytochemistry, 1987, 26 2023
- 12 Markham K, et al. Tetrahedron, 1978, 34 389
- 13 Barben O, et al. Phytochemistry, 1986, 25 2361
- 14 Nonaka G, et al. Phytochemistry, 1983, 22 1659
- 15 Foo L, et al. Phytochemistry, 1989, 28 1237
- 16 Yasakawa K, et al. Phytochemistry, 1987, 26 1224

(1999-03-15 收稿)

## 软珊瑚膨胀柱虫变种化学成分的研究<sup>△</sup>

华南师范大学化学系 (广州 510631)

曾 志\*

中山大学化学系

符 雄 曾陇梅

摘 要 对采自我国南海的软珊瑚膨胀柱虫变种 *Clavularia inflata* Scherk var. *luzoniama* 的化学成分进行了研究, 从中分离出化合物I, 应用波谱和 X-射线单晶衍射分析等方法确定I 的结构为 (3E, 5S, 7E, 11S, 12S, 14Z)-11-甲基-15-降 dolabella-3, 7, 14-三烯-5-醇, 它属于具有变形 dolabella 碳架的双环二萜醇。

关键词 软珊瑚 化学成分 二萜

\* Address: Zeng Zhi, Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou

曾 志 男, 1962年 3月生, 博士, 副教授, 先后于 1982年, 1988年和 1993年分别获学士、硕士和博士学位, 主要从事天然产物化学、药物化学和精细化工等领域的研究, 先后参加了国家“八·五”攻关项目: 南沙群岛及其邻近海区海洋生物活性物质研究; 国家自然科学基金重点项目: 我国边远地区和海洋独特天然产物的研究; 原国家教委博士点基金项目; 广东省自然科学基金项目和广东省自然科学基金青年项目的研究, 在核心刊物上发表论文 20多篇, E-mail: Zhizeng@scnu.edu.cn

<sup>△</sup>国家自然科学基金和华南师大博士启动资金资助项目