

短瓣金莲花化学成分的研究

中国药科大学(南京 210038) 黄文哲* 王 磊 段金庚

短瓣金莲花 *Trollius ledebouri* Reichb. 是毛茛科金莲花属多年生草本植物,主要分布在黑龙江省及内蒙古东北部,在苏联西伯利亚东部及远东地区也有分布。金莲花属植物在我国分布有 16种^[1],其中金莲花 *T. chinensis* Bge. 和亚州金莲花 *T. asiaticus* L. 被《中药大辞典》收录,可供药用。对风湿、慢性扁桃体炎、急性中耳炎等症有效。国内学者曾对金莲花的抑菌有效成分做过初步研究,但对短瓣金莲花的化学成分研究未见报道。我们首次对其化学成分进行研究,从中分离得到 5 个单体,即 β -谷甾醇(I),荭草苷(II),牡荆苷(III),槲皮素-新橙皮糖苷(IV),藜芦酸(V),并对晶II、晶III进行了抗呼吸道核胞病毒试验,但未见明显作用。

1 实验材料、仪器

1.1 实验材料: 采自河北省承德市郊,经中国药科大学中药资源学教研室周荣汉教授鉴定为短瓣金莲花 *Troleius ledebouri* Reichb.

1.2 仪器与试剂: 熔点用 X₄ 显微熔点仪测定(北京光电设备厂),温度计未经校正;紫外光谱用 Shimadzu UV2100型仪器测定;红外光谱用 Shimadzu IR-400型仪器, KBr 压片法测得。核磁共振用 JEOL GX-400, 300型仪器测定, TMS 为内标。质谱用 JEOL DX-300, VGZAB-MS型仪器测定。层析用硅胶 H(青岛海洋化工厂), Sephadex LH-20。

2 提取和分离

取干燥金莲花 1 kg,用 80% 乙醇回流提取 4 次(1 小时/次),乙醇提取液减压浓缩得流浸膏 110 g,将此浸膏悬浮于热水中,用石油醚萃取(1:1) 4 次,萃取液回收石油醚得浸膏 A 20 g,水液继用正丁醇萃取,回收正丁醇得浸膏 B 70 g,浸膏 A 经硅胶柱层析,以石油醚-乙酸乙酯(不同比例)洗脱得化合物 I (20 mg),浸膏 B 经多次硅胶柱层析,以氯仿-甲醇(不同比例)作洗脱剂,并经 Sephadex LH20 柱层析,得化合物 II (15 mg), III (10 mg), IV (8 mg), V (5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针状结晶, mp 132℃~134℃ (MeOH), Libermann-Burchard 反应阳性。经与文献对照^[2],其 mp、IR 均与 β -谷甾醇一致,故确定化合物 I 为 β -谷甾醇。

化合物 II: 淡黄色粉末, mp 256℃~258℃ (EtOH), 紫外光下显褐色荧光。MW: 448。UV_{max}^{MeOH} nm: 255, 269, 293(肩), 345; IR $\nu_{\max}^{KBr}$ cm⁻¹: 3 499, 3 360(-OH), 2 905, 1 648(-C=O), 1 603(苯环); MS m/z 448(M⁺), 430(M⁺ - H₂O), 299(苷元 + CH₃)。¹H NMR δ 4.92(1H, d, J = 10 Hz, H-C-1''); 6.51(1H, s, H-6); 6.88(1H, s, H-3); 7.1(1H, d, J = 8 Hz, H-5); 7.5~7.94(2H, m, H-2', 6')。以上数据与文献^[3]基本一致,确定化合物 II 为荭草苷(3',4',5,7-四羟基黄酮-8-C β -吡喃葡萄糖苷)即 orientin。

化合物 III: 淡黄色粉末, mp 239℃~240℃ (EtOH), 紫外光下显褐色荧光, MW: 432。UV_{max}^{MeOH} nm: 269, 301(肩), 330; IR $\nu_{\max}^{KBr}$ cm⁻¹: 3 360, 3 220(-OH), 2 905, 2 835, 1 645(-C=O), 1 605(苯环), 1 560, 1 500(苯环); MS m/z 432(M⁺), 414(M⁺ - H₂O), 283(苷元 + CH₃)。¹H NMR δ 4.94(1H, d, J = 10 Hz, H-1''); 6.54(1H, s, H-6); 7.04(1H, s, H-3); 7.15(2H, d, J = 8 Hz, H-3', 5'); 8.26(2H, d, J = 8 Hz, H-C2', 6')。以上数据与文献^[3]基本一致,故确定化合物 III 为牡荆苷(4',5,7-三羟基黄酮-8-C β -吡喃葡萄糖苷)即 vitexin。

化合物 IV: 淡黄色粉末, mp 192℃~193℃ (EtOH), 紫外光下显褐色荧光。MW: 610。LC/MS m/z 610(M⁺), 301(苷元)。¹H NMR δ 1.44(3H, d, rha-CH₃); 3.90~4.47(10H, m, 糖上质子); 5.27(1H, s, rha-C1''-H); 5.93(1H, d, Glu-C1''-H); 6.55(1H, d, J = 2 Hz, H-6); 6.59(1H, d, J = 2 Hz, H-8); 7.28(1H, d, J = 8 Hz, H-5'), 8.04(1H, dd, J = 8 Hz, H-6'), 8.26(1H, d, H-2')。在与 Rutin 的¹H NMR 谱对照时,发现只有 5.27(1H, s, rha-C1''-H)峰的位移值与 rutin 不相同,说明所连的糖不是芸香糖。查阅文献^[5]知其与新橙皮糖 rha-C1''-H 的位移值相符。

* 黄文哲,女,1968年生。1990年毕业于华西医科大学药学院,获理学学士。现于中国药科大学中药学院任讲师。1999年攻读本校(在职)中药学专业硕士研究生。研究方向为中药资源化学及质量评价。先后主持和参加了“怀槐的资源与化学成分”、“复方抗风湿胶囊的研究”、“中药黄芩的道地性系统研究”等国家和省级课题。发表科研论文 14 篇。

又据 ^{13}C NMR 及 DEPT 谱, 确定化合物 IV 的结构为槲皮素-3-O 新橙皮糖苷。

化合物 V: 白色粉末, mp $117\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 118\text{ }^{\circ}\text{C}$ (MeOH) MW: 182 分子式 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3 000, 2 980, 2 962, 2 918, 1 682 (C=O), 2 640, 1 585 (C=O), 1 050, 1 460, 1 420, 1 344, 1 300, 1 282, 1 230, 1 180, 1 127, 1 102, 1 020, 758, 624, MS m/z 182 (M^+), 167 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 139, 121 ^1H NMR δ 3.92 (6H, s, $\text{OCH}_3 \times 2$), 7.03 (1H, d, J=8 Hz, H-5), 7.61 (1H, dd, J=2, 8 Hz, H-6), 7.72 (1H, dd, J=2 Hz, H-2), 结合 ^{13}C NMR 数据与文献^[7]对照其 IR, ^1H NMR, 确定化合物 V 的结构为 3, 4-二甲氧基苯甲酸 (3, 4-dimethoxy 1 Benzoic acid) 即藜芦酸 (veratric acid)。

4 讨论

金莲花的复方制剂——金莲花冲剂作为抗病毒

性感冒药, 临床疗效甚好。为了扩大药源, 我们对其中同属植物短瓣金莲花进行了初步研究, 在体内体外抗病毒试验中, 我们只观察了其对呼吸道核胞病毒的抑制作用, 未见明显效果。但并不能就此说明金莲花无抗病毒活性。我们将继续观察金莲花对其他感冒病毒的作用, 并加以深入研究。

参 考 文 献

- 1 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志. 北京: 科技出版社, 1979 27, 85
- 2 金玉兰, 李景道, 张永鹤, 等. 延边医学院学报, 1992, 15(1): 37
- 3 康少文, 于永芳, 王 沛, 等. 中草药, 1984, 15(6): 7
- 4 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981 643
- 5 姚新生主编. 天然药物化学. 第二版. 北京: 人民卫生出版社, 1992 221
- 6 William S, Christine A, Harborne JB, et al. Phytochem, 1971, 10(5): 1059
- 7 Sadtler Research Laboratories I N C. Sadtler Standard N M R Spectra. 1972 2194

(1999-12-21收稿)

黄山药化学成分的研究

长春中医学院新药研究中心 (130021)

沈阳药科大学天然药物研究室

董 梅* 王本祥**

吴立军

黄山药 *Dioscorea panthaica* Prain et Burkill 为我国特有的薯蓣科薯蓣属植物, 主要分布于云南、贵州、四川、湖南等地区, 根茎含薯蓣皂苷元 1.7%~2.3%, 生药能祛风除湿, 清热解毒, 可治胃病、风湿性心脏病、风湿性关节炎、跌打损伤、牛马炭疽病^[1]。我们对其甾体皂苷类成分进行分离, 通过硅胶柱色谱及 HPLC 分离鉴定了 5 个化合物: progenin(I), progenin(II), 薯蓣皂苷 (dioscin, III), 纤细皂苷 (gracillin, IV), pseudoproto-dioscin(V)。其中 I~IV 为已知化合物, V 系首次从该植物中分得。

1 仪器和材料

熔点仪用 Yanaco MP-53 显微熔点测定仪 (温度未校正); 红外光谱用 Shimadzu IR-27G 型红外光谱仪; 核磁共振谱用 Bruker ARX-300 型光谱仪, CDCl_3 为溶剂; HPLC 用 Shimadzu LC-8A 高效液相色谱仪; HPLC 柱用 phenomenex C_{18} 250 mm $\times$ 10.00 mm; 检测器用 Shimadzu SPD-6AV UV-VIS

检测器, 208 nm; 薄层色谱用硅胶 H (10~40 μm), 柱色谱用硅胶 (200~300 目) 均为青岛海洋化工厂生产。色谱用试剂均为分析纯。药材购自四川省; 薯蓣皂苷元 (diosgenin) 购自 Sigma 公司。

2 提取和分离

将黄山药的根茎 10 kg 用 95% 乙醇加热回流提取 2 次, 提取液浓缩后, 加水 10 L 溶解, 除去不溶物, 水溶液浓缩得浸膏 500 g。取其中 50 g 进行硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱 (9:1~3:1), 重结晶之后得到单体化合物 No. 25~29, I (15 mg), No. 30~34, II (19 mg), No. 37~41, III (50 mg), No. 48~50, IV (25 mg)。将 No. 66~72 部分经 HPLC 分离, 60% 甲醇洗脱, 得化合物 V (66 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 无色针晶 (丙酮), mp $230\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 231\text{ }^{\circ}\text{C}$, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3 350 (OH), 980, 915, 895, 865 (915<895, 示为 25R 螺甾烷); 化合物 I (5 mg) 加

* 董 梅 女, 1996 年 7 月毕业于山东医科大学药学系, 获理学学士学位。现于沈阳药科大学攻读药物化学博士学位, 主要从事 (1) 天然药物活性成分的提取分离及结构鉴定的研究; (2) 天然产物的体内、体外代谢研究; (3) 天然产物的生物活性筛选、构效关系的研究; (4) 天然抗肿瘤药物诱导肿瘤细胞凋亡的细胞内信号转导机制的研究。

** 联系人