

峨嵋葛根的化学成分研究(II)

桑己曙¹, 史海明², 闵知大^{2*}

(1. 第二军医大学南京军医学院 药学教研室, 江苏 南京 210099; 2. 中国药科大学 天然药化教研室, 江苏 南京 210038)

摘要: 目的 研究峨嵋葛根 *Pueraria omeiensis* 的化学成分。方法 采用反复硅胶柱层析、Sephadex LH-20柱层析以及制备性 HPLC 分离纯化, 通过理化和光谱分析鉴定其化学结构。结果 从峨嵋葛根乙酸乙酯提取部位进一步鉴定了一个化合物: 槐香豆素 A(sophoracoumestan A, I) 从正丁醇提取部位分离和鉴定了 15 个化合物, 芒柄花苷(ononin, II), 大豆苷元 7, 4'-二葡萄糖苷(daidzein 7, 4'-diglucoside, III), 大豆苷元 4'-葡萄糖苷(daidzein 7, 4'-glucoside, IV), 3'-甲氧基葛根素(3'-methoxy puerarin, PG-3, V), 3'-羟基葛根素(3'-hydroxy puerarin, PG-1, VI), 葛根素芹菜糖苷(mirificin, VII), 8-甲基雷杜辛-7-O-葡萄糖苷(8-methyl retusin 7-O-glucoside, VIII), 大豆苷元(daidzein, IX), 大豆苷(daidzin, X), 染料木苷(genistin, XI), 葛根素(puerarin, XII), 二十八烷酸(octacosanoic, XIII), 尿囊素(allantoin, XIV), 二十五烷酸甘油酯(glycerol 1-monopentacosanoate, XV), β -胡萝卜素(daucosterol, XVI)。结论 除化合物 IX~XII, XVI 已从乙酸乙酯部分分得外, 其他化合物均为首次从峨嵋葛根中分离得到。化合物 I、IV、VIII 为葛属首次发现。

关键词: 峨嵋葛根; 葛属; 异黄酮

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)09-0776-03

Studies on chemical constituents from root of *Pueraria omeiensis* II

SANG Yi-shu¹, SHI Hai-ming², MIN Zhi-da²

(1. Department of Pharmacy, Nanjing Military Medical College, Second Military Medical University, Nanjing 210099, China; 2. Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China)

Abstract **Object** To study the chemical constituents of *Pueraria omeiensis* Tang et Wang. **Methods** Isolation and purification were repeatedly carried out on silica gel column chromatography, Sephadex LH-20, and preparative HPLC. The structures were identified and elucidated by physicochemical properties and spectral analysis. **Results** One compound was elucidated as sophoracoumestan A (I) from the acetic ether section, and 15 compounds were obtained from the *n*-butanol section. They were ononin, (II), daidzein 7, 4'-diglucoside (III), daidzein 7, 4'-glucoside (IV), 3'-methoxy puerarin, PG-3 (V), 3'-hydroxy puerarin, PG-1 (VI), mirificin (VII), 8-methyl retusin 7-O-glucoside (VIII), daidzein (IX), daidzin (X), genistin (XI), puerarin (XII), octacosanoic (XIII), allantoin (XIV), glycerol 1-monopentacosanoate (XV), daucosterol, XVI, respectively. **Conclusion** Besides compounds IX~XII, XVI from the acetic ether section, the others are first obtained in *P. omeiensis*, and compounds I, IV, VIII are found in the plants of *Pueraria* DC. for the first time.

Key words the root of *Pueraria omeiensis* Tang et Wang; *Pueraria* DC.; isoflavonoids

峨嵋葛藤 *Pueraria omeiensis* Tang et Wang 系豆科葛属植物, 主要分布于我国贵州、云南等省, 其根(峨嵋葛根)在四川地区曾作葛根用^[1]。为扩大中药葛根资源, 也为峨嵋葛根作药用提供必要的科学依据, 我们对峨嵋葛根进行了化学成分研究。

对峨嵋葛藤干燥根的乙醇提取物分别以乙酸乙酯和正丁醇萃取。在前期工作中, 从乙酸乙酯部分分

得 11 个化合物, 鉴定了其中 9 个化合物的结构^[2]。经深入研究, 我们又鉴定了一个从乙酸乙酯部分分得的化合物——槐香豆素 A(sophoracoumestan A, I) 对正丁醇部位的进一步分离, 得 18 个化合物, 经理化和光谱分析, 鉴定了 15 个化合物的结构, 分别为芒柄花苷(ononin, II), 大豆苷元 7, 4'-二葡萄糖苷(daidzein 7, 4'-diglucoside, III), 大豆苷元 4'-

葡萄糖苷 (daidzein 7, 4'-glucoside, IV), 3'-甲氧基葛根素 (3'-methoxy puerarin, PG-3, V), 3'-羟基葛根素 (3'-hydroxy puerarin, PG-1, VI), 葛根素芹菜糖苷 (mirificin, VII), 8-甲基雷杜辛-7-O-葡萄糖苷 (8-methyl retusin 7-O-glucoside, VIII), 大豆苷元 (daidzein, IX), 大豆苷 (daidzin, X), 染料木苷 (genistin, XI), 葛根素 (puerarin, XII), 二十八烷酸 (octacosanoic, XIII), 尿囊素 (allantoin, XIV), 二十五烷酸甘油酯 (glycerol 1-monopentacosanoate, XV), β -胡萝卜苷 (daucosterol, XVI) 除化合物 IX~XII, XVI 已从乙酸乙酯部分分得外, 其他化合物均为首次从峨嵋葛根中分离得到, 化合物 I、IV、VIII 为葛属首次发现。

1 仪器与材料

熔点用 X₄型显微熔点仪测定 (温度未校正); 紫外光谱用 Perkin-Elmer Lambda 2 紫外-可见分光光度仪; 红外光谱用 Impact-410 (nicolet) 型红外光谱仪测定; 质谱用 PE-Mariner 和 HP5989A 型质谱仪测定; 制备型 HPLC 用 LC-8A 型高效液相色谱仪 (日本 Shimadzu 公司); Sephadex LH-20 购自 Amersham Pharmacia Biotech UK Ltd., 高效薄层硅胶板购自烟台市化学工业研究所, 柱层析 (100~200 目) 用硅胶为青岛海洋化工厂出品, 所用试剂均为分析纯。

峨嵋葛根采自四川, 由四川中药研究所钟国跃博士鉴定为豆科葛属植物峨嵋葛藤 *P. omeiensis* Tand et Wang 的根, 植物样品保存在中国药科大学天然药化教研室。

2 提取和分离

峨嵋葛藤干燥根 5 kg, 粉碎后用 70% 工业乙醇回流 3 次, 减压回收乙醇, 得流浸膏 1 139 g, 加水适量使浸膏呈稀糊状, 依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 回收溶剂, 分别得石油醚提取物 (1 g), 乙酸乙酯提取物 (50 g), 正丁醇提取物 (500 g)。以氯仿-氯仿-甲醇和甲醇为洗脱剂, 对正丁醇提取物 250 g, 100 g 分别进行硅胶柱层析, Sephadex LH-20 反复柱层析以及制备型 HPLC 得化合物 II (18 mg), III (45 mg), IV (6 mg), V (10 mg), VI (18 mg), VII (25 mg), VIII (24 mg), IX (50 mg), X (6 g), XI (2 g), XII (9.8 g), XIII (30 mg), XIV (14 mg), XV (35 mg), XVI (1.8 g)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶, mp > 300°C (氯仿-甲醇), 分子式: C₂₀H₁₄O₅。甲醇溶液具天然蓝色荧光。UV

$\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 215 (0.45), 253 (0.65), 353 (0.39), 366 (0.40); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 342, 1 716, 1 628, 1 607; EI-MS m/z (%): 334 (M⁺, 9.52), 319 (59.0); ¹H NMR (400 Hz, DMSO-d₆) δ 1.43 (6H, s, 2×CH₃), 5.85 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-13), 6.64 (1H, d, J = 9.8 Hz, H-12), 7.86 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-1), 7.62 (1H, s, H-7), 7.25 (1H, s, H-10), 6.95 (1H, dd, J = 2.2, 8.6 Hz, H-2), 6.92 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-4)。经对照, 光谱数据与文献报道^[3]的槐香豆素 A 基本一致, 故该化合物鉴定为槐香豆素 A。

化合物 II: 白色粉末, mp 216°C ~ 218°C (氯仿-甲醇), 分子式: C₂₂H₂₀O₉。FeCl₃ 反应为阴性。经 5% 稀硫酸水解, 薄层对照鉴定, 该苷的糖为葡萄糖。光谱数据与文献报道^[4]的芒柄花苷一致, 故化合物 II 鉴定为芒柄花苷。

化合物 III: 白色粉末, mp 222°C ~ 224°C (甲醇), 分子式: C₂₇H₃₀O₁₄。FeCl₃ 反应为阴性。ESI-MS m/z 579 [M+1]⁺。经 5% 稀硫酸水解, 薄层对照鉴定, 该苷的糖为葡萄糖一种。光谱数据与文献报道^[5,6]的大豆苷元 7, 4'-二葡萄糖苷一致, 故化合物 III 鉴定为大豆苷元 7, 4'-二葡萄糖苷。

化合物 IV: 白色粉末, 分子式: C₂₁H₂₀O₉。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 249 (0.24), 301 (sh, 0.09), 加入 NaOAc 位移试剂带 II 显著红移。¹H NMR (400 Hz, DMSO-d₆) δ 4.9 (1H, d, J = 7.3 Hz, Glc-H), 6.73 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.83 (1H, dd, J = 2.0, 8.8 Hz, H-6), 7.08 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 7.49 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 7.89 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5), 8.26 (1H, s, H-2)。¹³C NMR (400 Hz, DMSO-d₆) δ 152.8 (C-2), 122.8 (C-3), 174.4 (C-4), 126.8 (C-5), 114.9 (C-6), 163.0 (C-7), 101.9 (C-8), 157.8 (C-9), 116.4 (C-10), 125.8 (C-1'), 129.9 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 156.9 (C-4'), 100.4 (C-1''), 73.2 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.0 (C-5''), 60.6 (C-6'')。糖的碳谱数据与 β -D-葡萄糖苷一致。由于 7-OH 游离, 成苷部位必在 4' 位。故该化合物鉴定为大豆苷元 4'-葡萄糖苷。

化合物 V: 白色粉末, mp 215°C ~ 217°C (甲醇), 分子式: C₂₂H₂₀O₁₀。光谱数据与文献报道^[6,7]的 3'-甲氧基葛根素一致, 故化合物 V 鉴定为 3'-甲氧基葛根素。

化合物 VI: 白色簇状结晶, mp 215°C ~ 217°C (甲醇), 分子式: C₂₁H₂₀O₁₀。FeCl₃ 反应为阳性。光谱数据与文献报道^[6]的 3'-羟基葛根素一致, 故化合物

VI鉴定为 3'-羟基葛根素。

化合物VII: 白色粉末, mp 188 °C~ 190 °C (甲醇), 分子式: C₂₆H₂₈O₁₃ 光谱数据与文献报道^[6]的葛根素芹菜糖苷一致。

化合物VIII: 白色粉末, mp 216 °C~ 217 °C (氯仿-甲醇), 分子式: C₂₃H₂₄O₁₀ FeCl₃ 反应为阴性 UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 255 (0.66), 302 (sh, 0.18), IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3362, 1626, 1617, 1597, 1513 ESI-MS m/z (%): 461 ([M+1]⁺) EI-MS m/z (%): 298 (100), 138 (27.3), 166 (7.8) ¹H NMR (300 Hz, DMSO-d₆) δ 3.79 (3H, s, CH₃-), 3.94 (3H, s, CH₃-), 5.11 (1H, d, J= 7.2 Hz, Glc-H), 7.01 (21H, d, J= 8.6 Hz, H-3', 5'), 7.53 (2H, d, J= 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.81 (2H, d, J= 9.1 Hz, H-5), 7.37 (1H, d, J= 9.2 Hz, H-6), 8.45 (1H, s, H-2) H-H NOESY (400 Hz, DMSO-d₆)显示 4'-OCH₃与 H-3', 5'; H-3', 5'与 H-2', 6'; H-2与 H-2', 6'; H-6与 H-5存在 NOE关系故该化合物鉴定为 8-甲基雷杜辛-7-O-葡萄糖苷。

化合物XIII: 白色蜡状物, mp 70 °C~ 72 °C (氯仿), 具升华性, 分子式: C₂₈H₃₆O₂ IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3600~ 2400, 2918, 2849, 1708, 1473, 1299, 724 EI-MS m/z (%): 425 ([M+1]⁺, 1.11) ¹H NMR (300 Hz, CDCl₃) δ 0.88 (3H, s, CH₃-), 1.25 (40H, s, -CH₂× 24), 1.63 (2H, m, -CH₂-), 2.35 (2H, t, -CH₂-) 故鉴定为二十八酸。

化合物XIV: 白色针晶, mp> 300 °C (甲醇), 分子式: C₄H₆N₄O₃ IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3439, 3345, 3191, 3062, 1781, 1711, 1659, 1603, 1531, 1430, 1326 与对照品尿囊素薄层层析 Rf值一致。故鉴定为尿囊素。

化合物XV: 白色粉末, mp 90 °C (氯仿), 仅碘显色 分子式: C₇₈H₅₂O₆ IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 2916, 2849, 1739, 1470, 720 与对照品二十五烷酸甘油酯薄层色谱 Rf值一致 故鉴定为二十五烷酸甘油酯。

化合物IX~ XII, XVI的数据略。

参考文献:

- [1] 楼之岑, 秦波. 常用中药材品种和质量研究 (北方片) [M]. 第一册. 北京: 北京医科大学中国协和医科大学联合出版社, 1995.
- [2] 桑已曙, 闵知大. 峨嵋葛根的化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2000, 31(6): 408-410.
- [3] Manki K, Ichiro Yokoe, Yoshiaki Shimataki. Studies on the constituents of *Sophora* Species. XIV. Constituents of the root of *Sophora franchetiana* Dunn [J]. Chem Pharm Bull, 1981, 29(2): 532-538.
- [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 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [5] 方启程. 葛根黄酮的研究 [J]. 中华医学杂志, 1974, 54(5): 271-274.
- [6] Junei K, Junichi F, Junko B, et al. Studies on the constituents of *Pueraria lobata*. III. Isoflavonoids and related compounds in the roots and the voluble stems [J]. Chem Pharm Bull, 1987, 35(12): 4846-4850.
- [7] Yukio O, Toru O, Kunio T, et al. Isolation and high performance liquid chromatography (HPLC) of isoflavonoids from the *Pueraria* root [J]. Planta Med, 1988, 54(3): 250-254.

黄硬皮马勃的化学成分

王晨英, 高锦明, 杨雪, 董泽军, 刘吉开*

(中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

摘要: 目的 黄硬皮马勃 *Scleroderma citrinum* 具有消炎作用, 对其化学成分进行系统研究并阐明其活性成分。方法 采用硅胶柱层析进行分离, 通过理化常数测定和波谱 (IR, MS, ¹H 和 ¹³C NMR) 技术进行结构鉴定。结果 分析鉴定了 8 个化合物, 它们分别为: (22E, 24R)-ergosta-5, 7, 22-triene-β-ol (I), 5α-lanosta-8(9), 23-diene-β, 25-diol-22-acetate ester (II), 5α, 8α-epidioxy-(22E, 24R)-ergosta-6, 22-diene-β-ol (III), (2S, 3S, 4R, 2'R)-2-(2'-hydroxytetracosanoylamino) octadecane-1, 3, 4-triol (IV), adenosine (V), N, N-dimethylphenylalanine (VI), N-methylphenylalanine (VII), D-allitol (VIII)。结论 化合物VI和VII均系首次从高等真菌中分离得到。

关键词: 黄硬皮马勃; 非蛋白氨基酸; 高等真菌

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)09-0778-03

* 收稿日期: 2001-09-03

基金项目: 云南省自然科学基金项目 (2000B0066M)

作者简介: 王晨英 (1972-), 男, 河南人, 在读博士研究生, 主要从事天然有机化学研究

* 通讯作者