

石胆草的苯乙醇苷类成分研究

郑晓珂,李 军,冯 卫,毕跃峰,冀春茹*

(河南中医学院,河南 郑州 450008)

摘要:目的 研究石胆草 *Corallodiscus flabellata* 的化学成分。方法 大孔吸附树脂、凝胶、硅胶柱色谱分离,理化性质和光谱数据鉴定结构。结果 分离并鉴定了 6 个苯乙醇苷类化合物,1'-O β -D-(3,4-二羟基苯乙基)-4'-O-咖啡酰基-葡萄糖苷(calceolarioside A, I), 1'-O β -D-(3,4-二羟基苯乙基)-6'-O-咖啡酰基-葡萄糖苷(calceolarioside B, II), 1'-O β -D-(3,4-二羟基苯乙基)-6'-O-咖啡酰基- β -D-芹菜糖(1 \rightarrow 3')-葡萄糖苷(nuomioside A, III), 1'-O β -D-(3,4-二羟基苯乙基)-4'-O-咖啡酰基- β -D-芹菜糖(1 \rightarrow 3')-葡萄糖苷(isonuomioside A, IV), 1'-O β -D-(3,4-二羟基苯乙基)-4'-O-咖啡酰基- β -D-葡萄糖(1 \rightarrow 6')-葡萄糖苷(lugrandoside, V), 1'-O β -D-(3,4-二羟基苯乙基)-3'-O-咖啡酰基- β -D-葡萄糖(1 \rightarrow 6')-葡萄糖苷(isolugrandoside, VI)。结论 6 个苯乙醇苷类化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 苦苣苔科;石胆草;化学成分;苯乙醇苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)10-0881-03

Studies on phenylethanoid glycosides from *Corallodiscus flabellata*

ZHEN G Xiao-ke, LI Jun, FENG Wei-sheng, BI Yue-feng, JI Chun-tu

(Henan College of TCM, Zhengzhou 450008, China)

Key words Gesneriaceae; *Corallodiscus flabellatus* (Franch.) Burt; chemical constituents; phenylethanoid glycoside

石胆草 *Corallodiscus flabellatus* (Franch.) Burt 为苦苣苔科珊瑚苣苔属植物石胆草的全草,又名:石花、石蝴蝶、镇心草、岩指甲,主要分布在广西、云南、湖北、河南等地,具有活血解毒、消肿止痛、清热除湿的功效。治疗月经不调、赤白带下、心悸、跌打损伤、刀伤疮痛、顽癣等症^[1]。在河南省西部伏牛山一带民间用于感冒初期上呼吸道感染及治疗妇女月经不调、赤白带下等症。其化学成分未见报道,为探讨其有效成分,我们对其化学成分进行了系统研究,从其醋酸乙酯部分分离并鉴定了 6 个苯乙醇苷类化合物,分别为 1'-O β -D-(3,4-二羟基苯乙基)-4'-O-咖啡酰基-葡萄糖苷(calceolarioside A, I), 1'-O β -D-(3,4-二羟基苯乙基)-6'-O-咖啡酰基-葡萄糖苷(calceolarioside B, II), 1'-O β -D-(3,4-二羟基苯乙基)-6'-O-咖啡酰基- β -D-芹菜糖(1 \rightarrow 3')-葡萄糖苷(nuomioside A, III), 1'-O β -D-(3,4-二羟基苯乙基)-4'-O-咖啡酰基- β -D-芹菜糖(1 \rightarrow 3')-葡萄糖苷(isonuomioside A, IV), 1'-O β -D-(3,4-二羟基苯乙基)-4'-O-咖啡酰基- β -D-葡萄糖(1 \rightarrow 6')

葡萄糖苷(lugrandoside, V), 1'-O β -D-(3,4-二羟基苯乙基)-3'-O-咖啡酰基- β -D-葡萄糖(1 \rightarrow 6')-葡萄糖苷(isolugrandoside, VI)。

1 仪器及材料

Shimadzu PC 8201 红外光谱仪(KBr 压片),核磁共振用 DPX-400 (TMS 为内标),柱层析填充剂所用 Diaion HP-20 大孔吸附树脂系日本三菱公司生产, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 产品。实验所用硅胶均由青岛海洋化工厂生产。

石胆草 *C. flabellata* 全草采自河南省西峡县,由我院标本室刘若塘教授鉴定,标本存于本研究室。

2 提取与分离

石胆草全草 20 kg,用水煎煮两次(2 h 次),合并滤液减压浓缩得总浸膏 1 860 g,浸膏加入适量水分散,依次用乙醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取至无色,各部分减压浓缩萃取液得到乙醚部分、醋酸乙酯部分、正丁醇部分和水残留物。将醋酸乙酯部分 110 g 水溶解通过大孔吸附树脂 Diaion HP-20 柱,依次用水、10%、20%、30% MeOH... 70% Me₂CO 洗脱,

* 收稿日期: 2002-01-17

基金项目:河南省科技攻关资助项目(0123031200)

作者简介:郑晓珂(1961-),女,河南省开封人,硕士,现为河南中医学院副教授,主要研究方向天然产物活性成分及指纹图谱研究及新药开发。

Tel: (0371) 5963662

其中水洗脱部分(11.0 g)通过 Sephadex LH-20柱,依次用水、10% MeOH、20% MeOH洗脱得3部分,Fr2(2.3 g)反复通过硅胶(160~200目)柱,分别用 EtOAc-EtOH-H₂O(15:2:1)和 CHCl₃-MeOH-H₂O(7:3:0.3)洗脱,得到化合物V(55 mg)、VI(68 mg)。Fr3(2.8 g)反复通过硅胶(160~200目)柱,分别用 EtOAc-EtOH-H₂O(15:2:1)和 CHCl₃-MeOH-H₂O(3:1:0.1)洗脱,得到化合物I(45 mg)、II(120 mg)。Diaion HP-20柱20% MeOH洗脱物(9.5 g)通过 Sephadex LH-20柱,依次用水、10% MeOH、20% MeOH洗脱,水洗脱物(2.0 g),分别用 EtOAc-EtOH-H₂O(15:2:1)和 CHCl₃-MeOH-H₂O(3:1:0.1)洗脱,得到化合物III(85 mg)、IV(35 mg)。

3 结构鉴定

化合物I: 黄白色无定型粉末 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆](1:1)显蓝色,UV₃₆₅下显天蓝色荧光,TLC酸水解检识到葡萄糖和咖啡酸。¹³CNMR数据见表1 IR,¹H,¹³CNMR数据和文献^[2]报道的1'-O-β-D-(3,4-二羟基苯乙基)-4'-O-咖啡酰基-葡萄糖苷基本一致。

化合物II: 黄白色无定型粉末 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆](1:1)显蓝色,UV₃₆₅下显天蓝色荧光,TLC酸水解检识到葡萄糖和咖啡酸。¹³CNMR数据见表1 IR,¹H,¹³CNMR数据和文献^[2]报道的1'-O-β-D-(3,4-二羟基苯乙基)-6'-O-咖啡酰基-葡萄糖苷基本一致。

化合物III: 黄白色无定型粉末 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆](1:1)显蓝色,UV₃₆₅下显天蓝色荧光,TLC酸水解检识到葡萄糖、芹菜糖和咖啡酸。¹³CNMR数据见表1 IR,¹H,¹³CNMR数据和文献^[3]报道的1'-O-β-D-(3,4-二羟基苯乙基)-6'-O-咖啡酰基-β-D-芹菜糖(1→3')-葡萄糖苷基本一致。

化合物IV: 黄白色无定型粉末 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆](1:1)显蓝色,UV₃₆₅下显天蓝色荧光,TLC酸水解检识到葡萄糖、芹菜糖和咖啡酸。¹³CNMR数据见表1 IR,¹H,¹³CNMR数据和文献^[3]报道的1'-O-β-D-(3,4-二羟基苯乙基)-4'-O-咖啡酰基-β-D-芹菜糖(1→3')-葡萄糖苷基本一致。

化合物V: 黄白色无定型粉末 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆](1:1)显蓝色,UV₃₆₅下显天蓝色荧光,TLC酸水解检识到葡萄糖和咖啡酸。¹³CNMR数据见表1 以上¹H,¹³CNMR和文献^[4]报道的1'-O-β-D-(3,4-二羟基苯乙基)-4'-O-咖啡酰基-β-D-葡萄糖

(1→6')-葡萄糖苷基本一致。

表1 化合物I~VI的¹³CNMR光谱数据(400 MHz, I、II和III in acetone-d₆, IV in acetone-d₆, V and VI in D₂O)

Carbon	I	II	III	IV	V	VI
Aglycone (A)						
1	130.6	131.1	131.0	130.5	132.0	131.3
2	116.6	116.7	116.7	116.6	117.4	116.6
3	144.9	145.5	145.5	144.6	144.6	143.7
4	143.4	144.0	144.0	143.1	143.0	142.2
5	115.7	115.8	115.7	115.9	116.9	116.1
6	120.6	120.9	120.9	120.7	121.9	121.1
7	35.2	36.2	36.1	35.3	35.2	34.3
8	71.2	71.2	71.4	71.3	71.8	71.0
Ester (E)						
1	126.6	127.4	127.4	126.4	127.4	126.8
2	114.7	114.9	115.1	114.6	115.9	115.0
3	145.7	146.1	146.1	145.4	145.0	144.1
4	148.6	148.6	148.7	148.4	148.0	147.0
5	116.0	116.2	116.2	116.1	116.9	116.1
6	122.5	122.5	122.6	122.6	123.6	122.7
7	146.7	145.9	146.5	146.4	147.7	146.4
8	115.7	115.0	115.1	114.0	114.5	114.1
C=O	167.7	167.4	166.9	168.4	169.0	168.9
Glu ₁						
1	104.1	104.1	103.6	102.7	103.0	101.9
2	73.9	74.6	75.6	73.3	73.6	71.3
3	74.5	77.6	78.9	84.0	74.6	77.0
4	71.7	71.1	70.0	69.1	71.3	67.7
5	74.9	74.9	75.7	73.6	73.4	74.7
6	61.4	64.2	62.1	63.6	68.5	68.2
Glu ₂ /Api						
1			110.5	109.7	103.3	102.7
2			77.3	76.9	73.8	73.0
3			80.0	79.6	76.2	75.8
4			74.8	73.8	70.2	69.5
5			65.5	63.6	76.5	75.5
6					61.3	60.6

化合物VI: 黄白色无定型粉末 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆](1:1)显蓝色,UV₃₆₅下显天蓝色荧光,TLC酸水解检识到葡萄糖和咖啡酸 IR(KBr) cm⁻¹: 3410(OH), 2294(C-H), 1699 1639(α,β-不饱和酯), 1610 1513(芳环) ¹H NMR(400 MHz, D₂O) δ 7.48(1H, d, J=15.6 Hz, E-H-7), 7.00(1H, brs, E-H-2), 6.93(1H, d, J=7.6 Hz, E-H-6), 6.78(1H, d, J=7.6 Hz, E-H-5), 6.76(2H, brs, A-H-2, 5), 6.60(1H, d, J=8.0 Hz, A-H-6), 6.24(1H, d, J=16.0 Hz, E-H-8), 4.94(1H, brs, glu₁-H-3), 4.45(1H, d, J=7.6 Hz, glu₁-H-1), 4.34(1H, d, J=8.0 Hz, glu₂-H-1), 2.70(2H, t, J=6.8 Hz, A-H-7) ¹³CNMR数据见表1 以上数据和文献^[5]报道的1'-O-β-D-(3,4-二羟基苯乙基)-3'-O-咖啡酰基-β-D-葡萄糖(1→6')-葡萄糖苷基本一致。

致谢:原植物由我院标本室刘若塘教授鉴定,核磁共振谱、红外光谱由郑州大学分析测试中心代测。

参考文献:

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1986.
 [2] Damtoft S, Jensen S R. Three phenylethanoid glucosides of unusual structure from *Chirita Sinensis* (Gesneriaceae) [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(2): 441-443.

[3] Kasai R, Ogawa K, Ohtani K, *et al.* Phenolic glucoside from Nuo-Mi-Xiang-Cao, a chinese acanthaceous herb [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(4): 927-929.
 [4] Baudouin G, Skaltsounis A L, Tillequin F, *et al.* Lugrandoside: A New Phenylpropanoid Glycoside from Various Digitalis Species [J]. *Planta Med*, 1988, 54: 321.
 [5] Iossifova T, Vogler B, Klaiber I, *et al.* Caffeic acid esters of phenylethanoid glycoside from *Fraxinus ornus* bark [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50: 297-301.

广佛手挥发性成分的 GC-MS分析

高幼衡, 黄海波, 徐鸿华*

(广州中医药大学, 广东 广州 510405)

广佛手为芸香科植物佛手 *Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle 的成熟果实, 有着较长的药用历史。其味辛、苦、酸、温, 入肝、脾、胃经, 中医认为其有舒肝理气, 和胃止痛。用于肝胃气滞, 胸胁胀痛, 胃脘痞满, 食少呕吐^[1]。佛手在我国主产于广东、四川和浙江。其市场流通商品中将产于广东高要、德庆等地的佛手称为广佛手; 而产于四川合江、江津等地的佛手称为川佛手; 产于浙江金华等地的佛手称为金佛手。广佛手、川佛手和金佛手均同等入药。广佛手片产量多, 因片张大, 色白, 皮黄绿, 气香浓厚而认为品质高于各佛手之上。从广东高要地区产广佛手果实中已分得香豆素、黄酮类及苦味素类等化合物^[2-4]。佛手的挥发油成分也有报道^[5,6]。而广东德庆地区产佛手化学成分未见有报道。为了对广佛手规范化种植研究提供科学依据, 我们对产于广东省德庆地区佛手规范种植基地的广佛手成熟果实的化学成分进行系统研究。本文仅报道采用气质联用 (GC-MS) 技术分析了经水蒸汽蒸馏法得到的广佛手挥发油中化学成分, 分离出 42 个成分, 已鉴定了其中 25 个化合物, 占总挥发油面积 64.58%。

1 仪器与材料

1.1 仪器: 美国 Finnigan 公司 Voyager 型台式气相色谱-质谱联用仪。

1.2 材料: 佛手成熟果实采自广东省德庆县, 经鉴定为 *C. medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle, 风干备用。

2 实验方法

2.1 样品制备: 取干燥果实粉碎, 过 20 目筛, 精称 10 g, 按《中华人民共和国药典》2000 年版附录甲法提取挥发油, 得油率为 0.64%, 油淡黄色, 味清香。以无水 Na_2SO_4 (AR) 干燥, 密封冷藏备用。

2.2 气相色谱-质谱分析条件: 气相色谱条件: DB-5 石英毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm); 载气及流量: He (1 mL/min); 接口温度 230 °C; 分流比 DPEC 70:1; 气化温度: 230 °C; 进样量 0.02 μL; 程序升温记录: 柱温 60 °C, 以 5 °C/min 升至 110 °C 后, 再以 10 °C/min 升至 260 °C, 保持 5 min。

质谱条件: 电离方式: EI (70 eV); EI/MS 倍增器电压 200 V, 离子源温度 200 °C, 谱库检索: NIST; 质量范围: 27~450。

3 结果与讨论

3.1 结果: 从广东德庆地区产佛手果实挥发油中分离出 40 多个成分, 鉴定了其中 25 种化合物的结构, 采用峰面积归一化法测定了各成分相对含量, 结果见表 1。

3.2 讨论: 从广东德庆地区产佛手挥发油 GC-MS 分析可知, 其挥发油成分以萜类成分为主。挥发油中主要成分为柠檬烯、邻异丙基苯甲烷、γ-松油烯、蒎烯、β-月桂烯, 含量分别为 55.24%、19.77%、8.65%、2.19% 和 2.47%。另外还有降派烯 (1.63%)、顺香叶醇 (1.12%) 和反香叶醇 (1.07%) 等。从对有关资料进行比较研究发现^[6-8],

* 收稿日期: 2001-12-12

基金项目: 国家科技部资助项目, 批准文号: 99-929-01-23

作者简介: 高幼衡 (1956-), 男, 副教授, 硕士研究生导师, 1981 年 12 月毕业于江西中医学院药学系中药专业, 获学士学位, 一直从事中药及中药复方化学成分的研究和开发工作, 主持和参加国家及省部级科研课题多项, 在国家级专业核心期刊上发表研究论文 30 余篇。