

假参包叶化学成分研究

朱华旭, 闵知大*

(中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210038)

假参包叶 *Discoleidion rufescens* (Franch.) Pax et Hoffm. 为大戟科假参包叶属植物, 《中国种子植物科属辞典》记载有该属植物, 全世界共有 3 种, 分布于我国和琉球群岛, 我国有 *D. rufescens* (Franch.) Pax et Hoffm. 一种, 产于中部至西南部^[1]。《中国中药资源志要》记载有 *D. rufescens* (Franch.) Pax et Hoffm., 生于路旁及干燥乱石滩中。分布于陕西、甘肃、河南、湖北、湖南、四川、贵州。根皮入药, 具有沮热解毒、泻水消积的功效, 用于水肿、食积、毒疮^[2]。文献未检索到对其化学成分的分离研究, 笔者运用天然药物化学的分离精制方法, 首次对其化学成分进行了系统的分离, 自其地上部分分得 7 个化合物, 黄酮类化合物 4 个, 分别为木樨草素(luteolin,)、洋芹素(apigenin,)、木樨草素-7-O- β -D-葡萄糖苷(luteolin-7-O- β -D-glucoside,)、amentoflavone(); 三萜类化合物 2 个, 分别为无羁萜酮(fridelin,)、表无羁萜酮(epifriedelinol,); 甾体类化合物 1 个, 为胡萝卜苷(daucosterol,)。化合物 ~ 均为首次自该属植物分得。

1 实验部分

1.1 材料: 植物采自广西壮族自治区, 品种经广西壮族自治区药检所赖茂祥老师鉴定, 为大戟科假参包叶属植物假参包叶 *Discoleidion rufescens* (Franch.) Pax et Hoffm. 的地上部分。

1.2 仪器与材料: 熔点测定用 X₄ 双目镜显微熔点测定仪测定(温度未校正); 紫外用岛津 UV-2100 型光谱仪测定; 红外光谱用 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪测定; 核磁用 JEOL 型核磁共振仪(¹H-NMR 400 MHz, ¹³C-NMR 100 MHz), TMS 为内标。实验所用硅胶和高效薄层色谱板由 Merck 公司生产。Sephadex LH-20 由 Amersham Pharmacia Biotech 公司生产。

1.3 提取与分离: 假参包叶干燥地上部分 5 kg, 95% 工业乙醇回流提取, 减压浓缩至无醇味, 浓缩液加水稀释后, 分别以石油醚、醋酸乙酯、饱和正丁醇

萃取, 萃取液浓缩, 得石油醚部分浸膏 132 g、醋酸乙酯部分浸膏 53 g、正丁醇部分浸膏 120 g。

石油醚部分浸膏 132 g 以硅胶(300~400 目)拌样(比例为 1:1), 上硅胶柱(0.063~0.200 mm)色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯-水梯度洗脱。石油醚-醋酸乙酯-水(100:1:0, 100:1.5:0, 100:50:15)流份分别分离得到化合物 (15 mg), (20 mg) 和 (30 mg)。

醋酸乙酯部分浸膏 53 g 以硅胶(300~400 目)拌样(比例为 1:1.5), 上硅胶柱(0.063~0.200 mm)色谱以二氯甲烷-甲醇梯度洗脱。二氯甲烷-甲醇 100:8 流份分离得到化合物 (25 mg), 100:5 流份分离得到化合物 (20 mg), 100:20 流份分离得到化合物 (40 mg), 100:12 流份分离得到化合物 (27 mg)。

2 结构鉴定

化合物 : 黄色针晶, mp > 300, 易溶于丙酮、甲醇。浓硫酸反应显橙色, 盐酸-镁粉反应显淡红色, FeCl₃ 反应显蓝黑色, 提示该化合物为黄酮类化合物。IR、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱图数据与木樨草素一致^[3]。故将化合物 定为木樨草素。

化合物 : 黄色粉末, mp 200~202, 溶于甲醇。浓硫酸反应显橙色, 盐酸-镁粉反应显红色, FeCl₃ 反应显蓝黑色, 提示该化合物为黄酮类化合物。其 IR、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱图数据与洋芹素的文献值一致^[3]。故将化合物 定为洋芹素。

化合物 : 土黄色粉末, mp 246~248, 易溶于甲醇。浓硫酸反应显橙色, 盐酸-镁粉反应显淡红色, FeCl₃ 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 提示该化合物为黄酮苷类化合物。其 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱图数据与木樨草素-7-O- β -D-葡萄糖苷^[3]。故将化合物 定为木樨草素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 : 黄色粉末, 溶于甲醇。浓硫酸反应显橙色, 盐酸-镁粉反应显淡红色, FeCl₃ 反应呈阳性, 提示该化合物为黄酮类化合物。该化合物的

* 收稿日期: 2004-02-05

作者简介: 朱华旭(1972-), 女, 江苏人, 在读博士, 助理研究员, 主要从事天然药物化学研究。

Tel: (025) 86798399 E-mail: qcq0008@hotmail.com

$^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) 谱数据与 amentoflavone 的碳谱数据一致^[4]。故将化合物定为 amentoflavone。

化合物：白色针晶, mp 267 ~ 269, 易溶于氯仿, 溶于石油醚。香草醛-浓硫酸反应显紫色, Libermann-Burchard 反应呈阳性。提示该化合物为三萜类化合物。IR 光谱示有羰基 (1716 cm^{-1}) 吸收; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 谱 δ 2.40 (1H, m), 2.30 (1H, m), 2.23 (1H, dddd) 分别为连接于羰基的 4-位次甲基和 2-位亚甲基质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 谱共有 30 个碳, δ 213.0 为 3-位羰基碳信号, 其他碳化学位移值均在 δ 60.0 以下。根据以上分析, 将该化合物与已知的三萜类化合物进行对照, 该化合物理化常数和波谱数据与无羁萜酮一致^[5]。故将化合物定为无羁萜酮。

化合物：白色针晶, mp 270 ~ 271, 易溶于氯仿、醋酸乙酯。香草醛-浓硫酸反应显紫色, Libermann-Burchard 反应呈阳性。提示该化合物为三萜类化合物。IR 光谱示有羟基 (3475 cm^{-1}) 吸收; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 谱 δ 3.66 (1H, m) 为 3-位连有羟基的氢质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz,

CDCl_3) 谱共有 30 个碳, δ 72.8 为 3-位连有羟基的碳信号, 其他碳化学位移值均在 δ 62.0 以下。根据以上分析, 将该化合物与已知的三萜类化合物进行对照, 该化合物理化常数和波谱数据与表无羁萜酮一致^[5]。故将化合物定为表无羁萜酮。

化合物：白色粉末, mp 282 ~ 284, 易溶于氯仿-甲醇混合溶剂, Libermann-Burchard 反应呈紫黑色。提示该化合物为甾体化合物。与胡萝卜苷对照品薄层色谱对照, R_f 值及显色行为均一致, 且与对照品的混合熔点不下降。故将化合物定为胡萝卜苷。

References:

- [1] Hou K Z. *A Dictionary of the Families and Genera of Chinese Seed Plants* (中国种子植物科属辞典) [M]. Beijing: Science Press, 1982.
- [2] The China Medicinal Materials Group. *Main Record of Resource of Chinese Medicinal Materials in China* (中国中药资源志要) [M]. Beijing: Science and Technology Press, 1994.
- [3] Agrawal P K. *Carbon- $^{13}\text{C-NMR}$ of Flavonoids* [M]. New York: Elsevier Scientific Pub Co., 1989.
- [4] Kenneth R. Markham. $^{13}\text{C-NMR}$ studies of some naturally occurring amentoflavone and hinokiflavone biflavonoids [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(12): 3335-3337.
- [5] Viqar Vddin Ahmad. *Handbook of Natural Products Data* [M]. 2nd ed. New York: Scientific Pub CO. Elsevier, 1994.

人参果中三萜类成分的化学研究

于明, 赵余庆*

(辽宁中医学院, 辽宁 沈阳 11003)

人参果是五加科植物人参 *Panax ginseng* C. A. Mever 的圆形小浆果, 7、8 月间种子成熟时果实呈鲜红色, 内有两颗半圆形种子, 果实与种子同时采集, 但多弃而不用^[1]。近代药理研究证明人参果具有某些与人参相似的作用。徐绶绪等^[2]利用高效薄层色谱法从吉林省桦甸县、吉安县和辽宁省新宾县 3 种产地的人参果肉中检出人参皂苷-Rb₁、-Rb₂、-Rc、-Rd、-Re、-Rg₁、-Rg₂、20(R)-Rg₁、-Rh₁, 赵余庆等^[3]从吉林省集安县产人参果中分得具有抗肿瘤活性的 20(R)-人参皂苷-Rg₃ 和 20(R)-人参皂苷-Rh₂。本研究以吉林省靖宇县产人参果为原料, 从其大孔吸附树脂柱富集物的醋酸乙酯和正丁醇提取部位中分离得到 7 个三萜类化合物, 经鉴定分别为: 20

(R)-原人参三醇()、20(S)-原人参三醇()、20(R)-人参皂苷-Rg₃()、20(T)-人参皂苷-Rg₂()、25-羟基-人参皂苷-Rg₂()、人参皂苷-Re()、-Rd(), 其中 和 为首次从人参果中分离得到。化合物 、 的分离鉴定前文已报道^[4], 本文报道化合物 ~ 的分离鉴定。

化合物：白色粉末(无水乙醇), mp 215 ~ 218, Liebermann-Burchard 反应、Molish 反应均呈阳性。UV (MeOH) nm: 196, 提示可能为饱和结构。 $^1\text{H-NMR}$ 谱中给出 8 个甲基信号 δ 0.94、0.99、1.24、1.25、1.33、1.41、1.41、2.09, 两个糖端基质子信号 δ 5.24 (1H, d, $J = 6.6\text{ Hz}$), 6.46 (1H, br. s) 且无不饱和和质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中可见一组葡萄糖和一组

* 收稿日期: 2004-04-25

* 通讯作者 Tel: (024) 86224725 E-mail: zhaojq@vip.163.com