

滇产苦葛化学成分研究

王 刚¹, 麻兵继¹, 刘吉开^{2*}

(1. 安徽中医学院 药学系, 安徽 合肥 230038; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

摘要:目的 研究滇产苦葛 *Pueraria peduncularis* 的化学成分。方法 分离鉴定苦葛乙醇提取物中的化合物。结果 从苦葛中分离鉴定了5个化合物, 经光谱分析分别被鉴定为5 α -豆甾-7, 22-二烯-3 β -醇(I)、二十六烷酸- α -甘油酯(II)、3 β , 22 β , 24-三羟基-齐墩果-12-烯(III)、齐墩果酸(IV)和齐墩果酸-3 β -O-葡萄糖苷(V)。结论 化合物I、II、IV和V为首次从该植物中分离得到。

关键词:苦葛; 三萜; 化学成分

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2005)04-0495-02

Chemical constituents of *Pueraria peduncularis*

WANG Gang¹, MA Bing-ji¹, LIU Ji-kai²

(1. Department of Pharmacy, Anhui College of Traditional Chinese Medicine, Hefei 230038, China;

2. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Key words: *Pueraria peduncularis* (Grah. ex Benth.) Benth.; triterpenoids; chemical constituents

葛根系豆科葛属植物, 为常用中药之一。《伤寒论》记载其“气平味甘, 有解肌退热、生津止渴、透疹之功效, 主治太阳病, 项背强几几, 无汗恶风”等症^[1]。除新疆和西藏尚未发现外, 全国各省都有生长。近年来对葛属植物化学成分的研究较多, 主要成分为异黄酮类化合物和皂苷类化合物^[2,3]。药理实验表明皂苷类成分有抗肿瘤和保肝作用^[4]。本实验研究的葛根系苦葛 *Pueraria peduncularis* (Grah. ex Benth.) Benth., 民间用于毒杀鱼虫等, 迄今为止仅见丁石生、曾明等人从中分离得5个五环三萜类化合物^[5,6]。为寻找苦葛中活性成分及扩大葛根药用资源, 笔者对苦葛进行了化学成分的研究。现报道从云南产的苦葛全草中分离鉴定了5个化合物, 其中化合物I, II, IV和V为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

熔点仪为XRC-1型显微熔点仪, 温度计未校正, 四川大学科仪厂出品。NMR用Bruker AM-400和Bruker DRX-500, 以TMS为内标。MS用VG Autospec-3000。薄层硅胶及柱色谱硅胶由青岛海洋化工厂生产。其余试剂均为分析纯。样品苦葛 *P. peduncularis* (Grah. ex Benth.) Benth. 采自云南西部泸水县, 海拔1300 m, 并经中国科学院昆明植物研究所植物分类室彭华教授鉴定。

2 提取和分离

苦葛全草800 g, 粉碎, 用20 L工业酒精分4次于50℃加热提取, 提取液减压浓缩回收乙醇至浸膏, 将浸膏用醋酸乙酯分多次溶解, 溶出液合并后减压回收溶剂, 得到醋酸乙酯部分浸膏约20 g, 干法上硅胶柱, 先用石油醚洗脱, 然后用石油醚-丙酮梯度洗脱, 收集洗脱液, 每250 mL为一个流份。在石油醚-丙酮(9:1)部分, 流份5浓缩后放置, 析出白色针状结晶, 重结晶后得到化合物I(100 mg)。在7:3部分, 流份19经反复硅胶柱色谱处理得到化合物II(6 mg)和III(11 mg)。经醋酸乙酯溶解后的剩余部分用正丁醇-水分配, 回收正丁醇, 得到正丁醇部分浸膏约80 g, 干法上硅胶柱, 用氯仿-甲醇梯度洗脱, 每250 mL为一个流份。在19:1部分流份1经反复重结晶得到化合物IV(12 mg)。在8:2部分, 流份26经硅胶柱及RP-18分离纯化, 得到化合物V(6 mg)。

3 鉴定

化合物I: 白色针晶; 分子式为C₂₉H₄₈O; EI-MS m/z : 412(100), 397(31), 300(50), 271(65), 213(25), 159(35), 133(30), 85(38), 69(50), 55(66)。依据光谱分析, 确定化合物I为5 α -豆甾-7, 22-二烯-3 β -醇^[7]。

化合物Ⅱ:白色无定形粉末;分子式为 $C_{29}H_{57}O_4$;EI-MS m/z : 466(4), 425(20), 368(35), 185(10), 129(100);FAB-MS: 469(100)[$M-1$]⁻, 455(9), 443(2), 325(5), 80(3);¹³C-NMR($CDCl_3$): 174.4, 69.7, 64.9, 62.9, 33.9, 31.7, 29.5~28.9(m), 24.6, 22.4, 13.8; ¹H-NMR($CDCl_3$): 3.98(2H,m), 3.74(1H,m), 3.48(1H,dd, $J=4.0, 16.0$ Hz), 3.43(1H,dd, $J=6.0, 16.0$ Hz), 2.22(2H,t), 1.47(2H,m), 1.17(20H,m), 0.74(2H,t)。依据光谱分析,确定化合物Ⅱ为二十六烷酸- α -甘油酯^[8,9]。

化合物Ⅲ:无色针晶;分子式为 $C_{30}H_{50}O_3$;mp 260~261℃;EI-MS m/z : 458(5), 440(5), 273(15), 234(100), 219(60), 201(20), 176(40), 161(25), 121(28), 105(18);¹³C-NMR($CDCl_3$): 15.9, 16.6, 17.6, 18.2, 19.5, 22.1, 23.5, 25.5, 27.1, 28.1, 28.3, 29.4, 32.9, 38.2, 40.9, 44.9, 45.9, 47.5, 48.6, 48.8, 48.9, 49.6, 55.6, 64.3, 76.1, 80.2, 122.1, 143.6。依据光谱分析,并与文献对照,确定化合物Ⅲ为 β ,22 β ,24-三羟基-齐墩果-12-烯(soyasapogenol B)^[10,11]。

化合物Ⅳ:白色针晶;分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$;EI-MS、¹³C-NMR光谱数据与文献对照,确定化合物Ⅳ为齐墩果酸^[12]。

化合物Ⅴ:白色无定形粉末;分子式为 $C_{36}H_{58}O_9$;EI-MS m/z : 456(2), 438(2), 410(12), 248(100), 203(75), 189(21), 133(16), 105(14), 57(20);FAB-MS: 617[$M-1$]⁻, 545, 455, 179, 119;¹³C-NMR(CD_3OH): 15.9, 16.3, 19.5, 23.9, 24.0, 24.6, 26.3, 28.8, 28.9, 33.2, 33.5, 34.9, 39.9, 42.6, 47.3, 48.1, 56.8, 62.5, 71.2, 73.9, 78.6, 78.7, 79.8, 95.8, 123.8, 144.9, 178.1; ¹H-NMR(CD_3OH): 5.37(1H,d, $J=6.4$ Hz), 5.24(1H,t), 3.82(1H,d, $J=10$ Hz), 3.80(1H,t), 3.40(4H,m), 3.14(1H,dd, $J=5.2, 11.6$ Hz), 2.82(1H,dd, $J=6.8, 11.6$ Hz), 1.89(1H,t), 1.72~1.55(18H,m), 1.15(7H,m), 0.94(15H,m), 0.79~0.75(8H,m)。

酸水解产物经纸色谱检测有葡萄糖,对比化合物Ⅴ与Ⅳ的质谱,Ⅴ的分子离子峰比Ⅳ多出168,而¹³C-NMR数据除比Ⅳ多出一个葡萄糖外,其余数据基本相同,结合文献,确定化合物Ⅴ为齐墩果酸-3 β -O-葡萄糖苷^[13]。

4 结语

本实验对云南产苦葛全草进行化学成分的研究,采用常规分离手段,从其醇提液中分离鉴定了5个化合物,分别为5 α -豆甾-7,22-二烯-3 β -醇、齐墩果酸、二十六烷酸- α -甘油酯、齐墩果酸-3 β -O-葡萄糖苷和 β ,22 β ,24-三羟基-齐墩果-12-烯,其中前4个化合物都是首次从该植物中分离获得。实验中发现苦葛中黄酮类化合物的质量分数非常低而三萜和三萜皂苷的质量分数相对较高。文献报道皂苷类成分有抗肿瘤和保肝作用,但目前对这方面的研究还不多,为阐述苦葛产生药理效应的物质基础,对此类成分的深入研究还具有重要意义。正丁醇部分是滇产苦葛的主要成分,对于这部分,本实验直接上硅胶柱,氯仿-甲醇洗脱。丁立生等则自原料粉碎后直接用2% HCl 加热煮沸3 h,待三萜皂苷水解、干燥后用石油醚回流来提取皂苷元。曾明等人将正丁醇部分溶于甲醇,以丙酮-乙醚(1:1)沉淀得到总皂苷,并将总皂苷酸水解,得到了两个化合物 β ,15 α -二羟基齐墩果-12-烯-16-酮和苦葛二醇。TLC检测表明了原料中也含有以上两种方法得到的三萜皂苷元。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Guo J P, Sun Q R. Chemical constituents and clinical application of *Pueraria lobata* [J]. *J Pharm Prac* (药学实践杂志), 1996, 14(3): 146-148.
- [3] Gu Z P, Chen B Z, Feng R Z, et al. The source utilization and evaluation of medical Kundu and roots from the genus plants *Pueraria* DC. in China [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1996, 31(5): 387-389.
- [4] Chen M H, Zhang S J. Studies on the chemical constituents of *Pueraria lobata* [J]. *Bull Tradit Chin Med* (中药通报), 1985, 10(6): 34(2)-36.
- [5] Zeng M, Yi Y H, Zheng Y Q, et al. New triterpenoids from *Pueraria peduncularis* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2000, 35(6): 438-442.
- [6] Ding L S, Zhang X R. New triterpenoids from *Pueraria peduncularis* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1999, 34(2): 125-127.
- [7] Zhang X, Wang M K, Peng S L, et al. Studies on the chemical constituents of *Pueraria lobata* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(1): 11-14.
- [8] Zuo C X, Ding X B, Liu L. Non-flavonoids of *Pueraria lobata* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1987, 18(1): 10.
- [9] Shi H M, Min Z D. Chemical constituents of edible *Pueraria lobata* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2000, 31(6): 411-413.
- [10] Chiang T C, Chang H M. Isolation and structural elucidation of some sapagenols from *Abrus cantoniensis* [J]. *J Med Plant Res*, 1982, 46(1): 52-55.
- [11] Mahato S B, Kundu A P. ¹³C-NMR spectra of pentacyclic triterpenoids: a compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1520.
- [12] Yi Y H, Gu J Q, Xiao K, et al. Studies on triterpenoids and their glycosides from *Aralia dasyphylla* Miq. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1997, 32(10): 769-772.
- [13] Arao T, Kinjo J, Nohara T, et al. Oleanene-triterpene glycosides from *Radix Pueraria* N. six new saponins from *Pueraria lobata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1997, 45(2): 362-366.