

5.58(1H,d, $J=1.2$ Hz, rha-1-H), 5.44(1H,d, $J=1.5$ Hz, rha'-1-H), 4.52(1H,d, $J=7.7$ Hz, glc-1-H), 1.30(3H,d, $J=6.2$ Hz, rha-CH₃), 1.00(3H,d, $J=5.5$ Hz, rha'-CH₃); FAB-MS m/z : 739(M-H, 100), 593(M-H-146, 16), 540(14), 431(M-H-146-162, 50), 325(17), 285(M-H-146-162-146, 37), 183(21), 152(9), 91(12), 73(48)。由DEPT谱可知, 化合物V分子中含有1个亚甲基, 2个甲基, 21个次甲基和9个季碳。根据HMBC谱, rha'-1-H(δ 5.44)与 glc-2-C(δ 81.3)有远程相关, 证实糖链 α -L-rha(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glc 的存在, glc-1-C(δ 104.5)与 8-H(δ 6.58)、6-H(δ 6.40)有远程相关, 说明 glc-1-C 与 8-H、6-H 存在 W 型碳氢远程偶合关系, 可以说明糖链 α -L-rha(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glc 与 C-7 相连。以上数据与文献值一致^[8,9], 可确定化合物V为山奈酚-3-O- α -L-鼠李糖-7-O-[α -L-鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖]苷。

化合物VI: 黄绿色固体, mp 216.1~217.6 °C。用甲醇溶解, 盐酸-镁粉反应显紫红色; 喷洒1% AlCl₃ 乙醇溶液, 烘干后呈鲜黄色斑点, 置于紫外荧光灯下可看到黄色荧光。说明其可能为黄酮类化合物。¹H-NMR、¹³C-NMR数据与文献值一致^[9], 可确定化合物VI为槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖-7-O-[α -L-鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖]苷。

4 讨论

本研究从荔枝叶的抗乙肝病活性部位无水乙

醇萃取物中分离得到2个木脂素苷和4个黄酮苷, 木脂素苷类及黄酮苷类成分都是生物活性物质, 他们可能是荔枝叶的主要活性成分。

References:

- [1] Song G Q, Bu X Z, Gu L Q, et al. GC-MS Analysis of components in *Litchi pericarp* [J]. *Acta Sun Yat-sen Univ: Nat Sci* (中山大学学报: 自然科学版), 1999, 38(4): 47-50.
- [2] Besra S E, Sharma R M, Gomes A. Antiinflammatory effect of petroleum ether extract of leaves of *Litchi chinensis* Gaertn. (Sapindaceae) [J]. *J Ethnopharmacol*, 1996, 54: 1-6.
- [3] Feng W S, Bi Y F, Zheng X K, et al. Studies on the lignan chemical constituents from pine needles of *Pinus massoniana* Lamb [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2003, 38(3): 199-202.
- [4] Zhang Z Z, Guo D A, Li C L, et al. Studies on the lignan glycosides from *Gaultheria yunnanensis* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1999, 34(2): 128-131.
- [5] Li W K, Leung S W, Chan C L, et al. ¹³C-NMR Spectroscopy of flavonoid-O-glycosides [J]. *Chin J Magn Resonance* (波谱学杂志), 1998, 15(5): 473-484.
- [6] Liu H Y, Ni W, Yuan M H, et al. The chemical constituents of *Jasminum sambac* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2004, 26(6): 687-690.
- [7] Haribal M, Alan J, Renwick A. Oviposition stimulants for the monarch butterfly: flavonol glycosides from *Asclepias curassavica* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(1): 139-144.
- [8] Si J Y, Chen D H, Chang Q, et al. Isolation and structure determination of flavonol glycosides from the fresh fruits of *Siraitia grosvenori* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1994, 29(2): 158-160.
- [9] Mulinacci N, Vincieri F F, Baldi A, et al. Flavonol glycosides from *Sedum telephium* subspecies *maximum* leaves [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(2): 531-533.

葛花化学成分研究(II)

尹俊亭, 仲英*, 刘鲁, 王菊

(山东省医学科学院药物研究所, 山东 济南 250062)

葛花为豆科植物野葛 *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi 的干燥花蕾, 为我国民间用于解酒的传统中药。现代药理研究进一步表明, 葛花具有保肝养胃、调节血糖血脂等功效。研究^[1]曾报道了从葛花提取物中分离得到5个异黄酮化合物, 本实验对葛花石油醚、乙醚、丙酮和甲醇提取物作进一步分离, 得到7个化合物, 分别鉴定为染料木苷(genistin, I)、印度黄檀苷(sissotrin, II)、鹰嘴豆素甲(biochanin A,

III)、尿囊素(allantoin, IV)、胡萝卜苷(daucosterol, V)、豆甾醇苷(stigmasterol glucoside, VI)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, VII)。其中化合物I、V~VII均为首次从该植物花蕾中分得。

1 材料与仪器

葛花采自陕西省大巴山区, 药材由山东处中药研究院孙立立研究员鉴定。Stuart smp3 型熔点测定仪(未校正); NICOLET AVATAR-330 型红外光

谱仪; Bruker advanced 600 型核磁共振测定仪(内标为 TMS); PE2400 元素分析仪; 色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品; 所用试剂均为分析纯。

2 提取与分离

取干燥的葛花 9.0 kg, 依次用石油醚、乙醚、丙酮和甲醇索氏提取器回流提取, 浓缩成浸膏。石油醚、乙醚、丙酮和甲醇部位的浸膏分别溶解拌料, 经反复硅胶柱色谱分离, 石油醚、乙醚部位以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 丙酮和甲醇部位以氯仿-甲醇梯度洗脱, 所得组分经反复重结晶, 得到化合物 I ~ VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶(含水乙醇), mp 255~256 °C, FeCl₃ 反应阳性, HCl-Mg 粉反应阴性, 表明为黄酮类化合物。IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱数据与文献报道^[2]一致, 故鉴定该化合物为染料木苷。

化合物 II: 白色粉末(含水乙醇), mp 198~199 °C, 浓硫酸反应呈黄色, HCl-Mg 粉反应呈阴性。¹³C-NMR (DMSO-d₆, 150 MHz) δ: 180.7 (C-4), 163.3 (C-7), 161.9 (C-5), 159.5 (C-4'), 157.5 (C-9), 155.2 (C-2), 130.4 (C-2', 6'), 122.9 (C-3), 122.5 (C-1'), 114.0 (C-3', 5'), 106.3 (C-10), 99.9 (C-6), 94.8 (C-8), 55.4 (4'-OCH₃), 100.1 (Glc-1), 77.4 (Glc-3), 76.7 (Glc-5), 73.3 (Glc-2), 69.8 (Glc-4), 60.9 (Glc-6)。光谱数据与文献报道^[2]基本一致, 故鉴定该化合物为印度黄檀苷。

化合物 III: 淡黄绿色粉末(醋酸乙酯), mp 198~199 °C, FeCl₃ 反应呈阳性, HCl-Mg 粉反应呈阴性。IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 386, 2 983, 1 652, 1 614, 1 567, 1 515, 1 503, 1 438, 1 359, 1 249, 1 183。¹³C-NMR (DMSO-d₆, 150 MHz) δ: 180.3 (C-4), 164.5 (C-7), 162.1 (C-5), 159.3 (C-4'), 157.7 (C-9), 154.5 (C-2), 130.3 (C-2', 6'), 123.1 (C-3), 122.1 (C-1'), 113.8 (C-3', 5'), 104.6 (C-10), 99.2 (C-6), 93.9 (C-8), 55.3 (4'-OCH₃)。光谱数据与文献报道^[3]基本一致, 故鉴定该化合物为鹰嘴豆素甲。

化合物 IV: 无色针晶(含水乙醇), mp 237~239 °C, IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 438, 3 345, 3 190, 3 060, 2 762, 1 781, 1 709, 1 659, 1 603, 1 530, 1 184。元素分析:

C: 31.90; H: 3.82; N: 35.65。确定分子式为 C₁₄H₈N₄O₃。¹³C-NMR (DMSO-d₆, 150 MHz) δ: 173.8 (C=O, 环外羰基), 157.5, 156.9 (C=O, 环外羰基), 62.6 (-NH-CH-NH-)。¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz) δ: 10.55 (1H, s, -NH-), 8.07 (1H, s, -NH-), 6.89 (1H, d, J=8.22 Hz, -NH-), 5.81 (2H, s, -NH₂), 5.25 (1H, s, J=8.22 Hz, -CH-)。DEPT 谱: 62.6 (-CH-)。光谱数据与尿囊素^[4]报道基本一致, 故鉴定该化合物为尿囊素。

化合物 V: 白色粉末(含水乙醇), mp 290~292 °C, ¹³C-NMR 光谱数据与文献报道^[5]基本一致, 样品与对照品胡萝卜苷薄层色谱 R_f 值一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定该化合物为胡萝卜苷。

化合物 VI: 白色粉末(含水乙醇), mp 268~270 °C。¹³C-NMR 光谱数据与文献报道^[6]基本一致, 样品与对照品豆甾醇苷薄层色谱 R_f 值一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定该化合物为豆甾醇苷。

化合物 VII: 无色针晶(石油醚)。mp 135~137 °C, IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 423, 2 955, 1 620, 1 485, 1 380, 1 054。与 β-谷甾醇的文献报道^[7]的数据基本一致, 样品与对照品 β-谷甾醇薄层色谱 R_f 值一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定该化合物为 β-谷甾醇。

References:

- [1] Yin J T, Zhong Y, Sun J Y, et al. Studies on chemical constituents of *Flos Puerariae* (1) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2006, 37(3): 350-352.
- [2] Vitor R F, Mota-Filipe H, Teixeira G, et al. Flavonoids of an extract of *Pteropartum tridentatum* showing endothelial protection against oxidative injury [J]. *J Ethnopharmacol*, 2004, (93): 363-370.
- [3] Zhang P C, Wu Y, Yu D Q. Chemical constituents from the leaves of *Dalbergia hainanensis* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2003, 28(6): 527-530.
- [4] Wu T S, Leu Y L, Chan Y Y. Aristolochic acids as a defensive substance for the aristolochiaceae plant-feeding swallowtail butterfly, *Pachliopta aristolochiae interpositus* [J]. *J Chem Soc*, 2000, 47: 221-226.
- [5] Yu H J, Chen C C. Constituents of *Psychotria Serpens* Linn. [J]. *Chin Med J* (中华医学杂志), 2000, 11(3): 129-133.
- [6] Zhang J M, Chen Y Z. Studies on chemical constituents of *Begonia* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1997, 22(5): 295-296.
- [7] Chen J R, Qiu L G, Lian M, et al. Studies on the chemical constituents of *Rhodiola fastigata* S. H. Fu [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1991, 33(1): 61-64.

更正: 本刊 2007 年第 6 期第 815 页刊登的“白桂木化学成分研究”一文的作者更正为: 陈黎明, 刘庆华*, 余世平, 欧阳胜, 吴怀玲, 谢平; * 通讯作者: 刘庆华。