

化合物Ⅹ:淡绿色粉末。¹H-NMR(CD₃OD, 500 MHz)δ: 0.85(3H, t, *J*=7.5 Hz, H₃-11), 1.30(2H, m, H₂-10), 1.56(2H, m, H₂-9), 2.01(1H, dd, *J*=7.0, 14.0 Hz, H-2a), 2.18(2H, m, H₂-6), 2.27(1H, dd, *J*=3.5, 14.0 Hz, H-2b), 4.05(2H, m, H₂-8), 4.29(1H, m, H-3), 5.05(1H, dd, *J*=3.5, 8.0 Hz, H-4), 5.47(1H, m, H-5), 6.11(1H, d, *J*=16.0 Hz, H-2''), 6.24(1H, d, *J*=15.5 Hz, H-2'), 6.69(2H, d, *J*=8.5 Hz, H-8', 8''), 6.85(1H, dd, *J*=2.0, 8.5 Hz, H-9''), 6.87(1H, dd, *J*=2.0, 8.5 Hz, H-9'), 6.94(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-5''), 6.97(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-5'), 7.44(1H, d, *J*=15.5 Hz, H-3'), 7.54(1H, d, *J*=16.0 Hz, H-3').¹³C-NMR数据见表1。以上数据与文献报道一致^[7],故鉴定化合物Ⅹ为4,5-二咖啡酰奎宁酸丁酯。

致谢:猫儿刺叶由本室周思祥博士采集,核磁共振波谱测定由本校医药分析中心雷连娣老师完成。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [2] Knapp H, Straubinger M, Fornari S, et al. (S)-3, 7-Dimethyl-5-octene-1, 7-diol and related oxygenated monoterpenoids from petals of *Rosa damascene* Mill. [J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46(5): 1966-1970.
- [3] Cowan S, Stewart M, Abbiw D K, et al. Lignans from *Strophanthus gratus* [J]. *Fitoterapia*, 2001, 72: 80-82.
- [4] Tsukamoto H, Hisada S, Nishibe S. Lignans from bark of *Frazinus mandshurica* var. *japonica* and *F. japonica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(11): 4482-4489.
- [5] 许小红, 阮宝强, 蒋山好, 等. 笔管草中 Megastigmane 及黄酮苷类化学成分 [J]. 中国天然药物, 2005, 3(2): 93-96.
- [6] Peng L Y, Mei S X, Jiang B, et al. Constituents from *Lonicera japonica* [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71: 713-715.
- [7] Um B H, Polat M, Lobstein A, et al. A new dicaffeoylquinic acid butyl ester from *Iseria pittieri* [J]. *Fitoterapia*, 2002, 73: 550-552.

大叶蛇葡萄化学成分的研究

张秀桥, 沈伟, 陈树和, 刘焱文

(湖北中医学院 湖北省中药资源与中药复方省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430061)

摘要:目的 研究大叶蛇葡萄 *Ampelopsis megalophylla* 的化学成分。方法 采用硅胶柱、Sephadex LH-20 柱色谱等技术提取分离其化学成分, 用 UV、¹H-NMR、¹³C-NMR、HSQC 及 HMBC 等光谱方法鉴定化合物结构。结果 得到 9 个化合物, 鉴定了其中 8 个化合物, 分别为大黄素(I)、β-谷甾醇(II)、花旗松素(IV)、杨梅素(V)、蛇葡萄素(VI)、槲皮素(VII)、槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖苷(VIII)、杨梅苷(IX), 其中化合物 II 结构待定。结论 化合物 I、II~V、VII~IX 等 7 种成分均为首次从该植物中分离得到。

关键词:大叶蛇葡萄; 化学成分; 蛇葡萄属

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)08-1135-03

Chemical constituents of *Ampelopsis megalophylla*

ZHANG Xiu-qiao, SHEN Wei, CHEN Shu-he, LIU Yan-wen

(Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Resource and Compound Prescription, Ministry of Education, Hubei College of Traditional Chinese Medicine, Wuhan 430061, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from *Ampelopsis megalophylla*. **Methods** The constituents were isolated on silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography. Their structures were identified by UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HSQC, and HMBC. **Results** Nine compounds were isolated and eight compounds among them were identified as emodin (I), β-sitosterol (II), taxifolin (IV), myricetin (V), ampelopsin (VI), quercetin (VII), quercetin-3-O-α-L-rhamnoside (VIII), and myricitrin (IX). **Conclusion** Compounds I, II-V, VII-IX are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Ampelopsis megalophylla* Diels et Gilg; chemical constituents; *Ampelopsis* Michx.

大叶蛇葡萄 *Ampelopsis megalophylla* Diels et Gilg 又称大叶山葡萄, 是葡萄科蛇葡萄属植物, 生

收稿日期: 2008-01-06

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(2004ABA183)

作者简介: 张秀桥(1965-), 女, 副教授, 博士, 主要从事活性成分研究。 Tel: (027)65783493 E-mail: qiaoxzh2000@yahoo.com.cn

长于海拔700 m左右的山坡林缘处,主要分布于我国云南东北部、贵州、四川、湖北、陕西和甘肃南部等地,药用资源较丰富。大叶蛇葡萄为湖北省恩施地区的民间习用药用植物,其药用部位是嫩茎及叶。该药具有清热凉血等功效;临床用于治疗高血压病、头昏目胀,疗效显著。恩施地区的民间于夏季采摘嫩枝叶,置沸水中稍烫一下,即时捞起,沥干水分,摊放于通风处吹干,至表面出现星点白霜时即可烘干收藏,称为霉茶,开水泡茶服^[1]。文献仅报道已从本植物中分离得到了蛇葡萄素(ampelopsin)^[2],为了更好地开发和利用蛇葡萄属药用植物资源,本实验对其化学成分进行了研究,得到9个单体化合物,鉴定了其中8个,分别为大黄素(I)、 β -谷甾醇(II)、花旗松素(IV)、杨梅素(V)、蛇葡萄素(VI)、槲皮素(VII)、槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷(VIII)、杨梅苷(IX)等,其中化合物I结构待定。

1 仪器与材料

RE-2000型旋转蒸发器、DLSB-5/20型低温冷却液循环泵、UV-1型三用紫外分析仪。Varian Mercury VX-300/600型核磁共振仪;Shimadzu UV-2401型可见-紫外分光扫描仪;XRC-1型显微熔点测定仪。

G₆₀型薄层色谱用硅胶、100~200目、200~300目柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂),Sephadex LH-20(上海安发玛西亚生物技术有限公司)。显色剂:5%磷钼酸乙醇溶液、10%浓硫酸乙醇溶液、5%三氯化铝乙醇溶液。甲醇、氯仿等所用试剂为分析纯或化学纯,水为重蒸水。

大叶蛇葡萄药材采自湖北省来凤县,经课题组张秀桥副教授鉴定为葡萄科蛇葡萄属植物 *Ampelopsis megalophylla* Diels et Gilg,标本存于湖北中医学院生药教研室。

2 提取与分离

大叶蛇葡萄叶和嫩茎8.5 kg,粉碎,用95%、75%乙醇各渗漉提取一次,提取液合并,浓缩至小体积,加适量水,依次用石油醚、醋酸乙酯萃取。醋酸乙酯萃取液减压回收溶剂,并减压干燥得浸膏。取醋酸乙酯萃取部位的浸膏200 g进行硅胶柱色谱分离,依次用石油醚-丙酮梯度洗脱。以500 mL为一个流分,收集流分1~257,合并相同流分。流分14~59经硅胶柱色谱分离,得到化合物I(30 mg)、II(5 mg);流分60~76经硅胶柱色谱分离得到化合物III(15 mg);流分77~100经反复硅胶色谱柱、Sephadex LH-20色谱柱及重结晶等方法得化合物

IV(20 mg)、V(19 g)、VI(6 mg);流分137~141经Sephadex LH-20色谱柱及重结晶等方法得到化合物VI(55 g);流分163~173经反复硅胶色谱柱、Sephadex LH-20色谱柱及重结晶等方法,得化合物VII(13 mg);流分187~205经反复硅胶色谱柱、Sephadex LH-20色谱柱及重结晶等方法,得化合物IX(50 mg)。

3 结构鉴定

化合物I:橙红色针状结晶,mp 244~245℃。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 222、250、265、288、439。¹H-NMR(CDCl₃) δ : 12.29(1H, s, C₈-OH), 12.13(1H, s, C₁-OH), 9.88(1H, s, C₆-OH), 7.81(1H, s, H-4), 7.63(1H, d, $J=2.5$ Hz, H-5), 7.01(1H, s, H-2), 6.64(1H, d, $J=2.5$ Hz, H-7), 2.45(3H, s, C₃-CH₃)。 ¹³C-NMR(CDCl₃) δ : 189.8(C-9), 181.3(C-10), 165.2(C-3), 164.5(C-1), 161.4(C-8), 148.1(C-6), 135.1(C-4a), 132.9(C-10a), 124.0(C-7), 120.3(C-5), 113.3(C-8a), 108.9(C-9a), 108.7(C-4), 107.9(C-2), 21.4(CH₃)。根据以上数据结合文献,确定该化合物为大黄素^[3]。

化合物II:无色针晶,mp 137~138℃。其¹H-NMR与 β -谷甾醇对照品的一致,故鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物IV:白色针状结晶,mp 220~221℃。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 288。¹H-NMR(CD₃COCD₃) δ : 11.72(1H, s, C₅-OH), 7.06(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 6.91(1H, dd, $J=8.4, 1.8$ Hz, H-6'), 6.86(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 5.98(1H, d, $J=1.2$ Hz, H-8), 5.94(1H, d, $J=1.2$ Hz, H-6), 5.02(1H, d, $J=11.4$ Hz, H-2), 4.60(1H, d, $J=11.4$ Hz, H-3)。 ¹³C-NMR(CD₃COCD₃) δ : 198.1(C-4), 167.7(C-7), 164.9(C-5), 164.1(C-9), 146.4(C-4'), 145.6(C-3'), 129.7(C-1'), 120.7(C-6'), 115.7(C-2'), 115.6(C-5'), 101.4(C-10), 96.6(C-6), 95.9(C-8), 84.4(C-2), 73.0(C-3)。根据以上数据结合文献,确定该化合物为花旗松素^[4]。

化合物V:黄色针状结晶,mp 324~325℃。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 253, 367。¹H-NMR(CD₃COCD₃) δ : 7.42(2H, s, H-2', 6'), 6.51(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.26(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 12.16(1H, s, C₅-OH)。根据以上数据结合文献,确定该化合物为杨梅素^[5]。

化合物VI:无色针状结晶,mp 244~245℃。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 291。¹H-NMR(CD₃COCD₃) δ : 11.72

(1H, s, C₅-OH), 6.62(2H, s, H-2', 6'), 5.98(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 5.94(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 4.94(1H, d, $J=11.4$ Hz, H-2), 4.56(1H, d, $J=11.4$ Hz, H-3)。¹³C-NMR(CD₃COCD₃) δ : 198.0(C-4), 167.8(C-7), 164.9(C-9), 164.0(C-5), 146.2(C-3', 5'), 134.1(C-4'), 128.9(C-1'), 107.9(C-2', 6'), 101.4(C-10), 96.9(C-6), 95.9(C-8), 84.6(C-2), 73.1(C-3)。根据以上数据结合文献, 确定该化合物为蛇葡萄素^[3,5]。

化合物Ⅶ: 淡黄色粉末, mp 308~310 °C。UV、¹H-NMR和¹³C-NMR数据结合文献确定该化合物为槲皮素^[6]。

化合物Ⅷ: 黄色粉末, mp 176~179 °C。盐酸-镁粉和三氯化铁反应均为阳性; Molish 反应显阳性, 化合物经酸水解后, 溶液部分与标准糖进行薄层色谱, 与 α -L-鼠李糖在相同位置有相同颜色的斑点。¹H-NMR(CD₃COCD₃) δ : 7.49(1H, d, $J=1.8$ Hz), 6.99(1H, d, $J=8.4$ Hz)和 7.39(1H, dd, $J=8.4$, 1.8 Hz)为 ABX 偶合系统, 归属于黄酮B 环上的H-2'、H-5'与H-6'信号, 提示该黄酮化合物的B 环为3', 4'-二氧取代; 6.47(1H, d, $J=2.0$ Hz)和 6.26(1H, d, $J=2.0$ Hz)由以上2个质子的化学位移和偶合常数情况可推知其为间位偶合的两个氢, 归属于黄酮A 环上的H-8与H-6, 提示A 环为5, 7-二取代; 12.73(1H, s)应为5-OH 信号, 由于与4位羰基的分子内氢键作用而共振在最低场; 5.51(1H, d, $J=1.8$ Hz)为鼠李糖端基氢信号。3.32~4.21(4H, m)为 Rha-H-2~Rha-H-5 的信号。0.91(3H, d, $J=6.0$ Hz)为 Rha-H-6 信号。¹³C-NMR(CD₃COCD₃): 显示出了典型C₆-C₃-C₆ 黄酮骨架结构信号, 其中在 δ 179.2 处出现了羰基的典型峰信号和14个芳香碳信号, 表明存在两个苯环和一个烯键; δ 164.9(C-7), 163.0(C-5), 158.3(C-2), 157.9(C-9), 148.9(C-4'), 145.8(C-3'), 135.8(C-3), 122.8(C-1'), 122.5(C-6'), 116.6(C-2'), 116.0(C-5'), 105.7(C-10), 99.4(C-6), 94.4(C-8)。另外还显示出糖的信号: 102.7(Rha-C-1), 72.9(Rha-C-4), 72.0(Rha-C-3), 71.4(Rha-C-2), 71.2(Rha-C-5), 17.7(Rha-C-6), 这符合 α -L-鼠李糖苷的碳原子信号特征, 证实了连接的糖为 α -L-鼠李糖。由HMQC 谱和HMBC 谱可以得到每个C 和其直接相关及远程相关的H 的信息见表1、2。根据以上数据结合文献可确定该化合物为槲皮素3-O- α -L-鼠李糖苷^[7]。

化合物Ⅸ: 浅黄色粉末状结晶, mp 177~

表1 化合物Ⅶ的HMQC 谱图信息

Table 1 HMQC of compound Ⅶ		
¹³ C-NMR δ	¹ H-NMR δ	归属
116.6	7.49	2'
122.5	7.39	6'
116.0	6.99	5'
102.6	5.51	鼠李糖端基
99.4	6.26	6
94.4	6.47	8

表2 化合物Ⅶ的HMBC 谱图信息

Table 2 HMBC of compound Ⅶ		
碳原子编号	¹³ C-NMR δ	¹ H-NMR δ
2	158.3	7.49(2'), 7.39(6')
3	135.8	5.51(糖端基质子)
5	163.0	6.26(6)
6	99.4	6.47(8)
7	164.9	6.26(6), 6.47(8)
8	94.4	6.26(6)
9	157.9	6.47(8)
10	105.7	6.26(6), 6.47(8)
1'	122.8	7.49(2'), 6.99(5')
2'	116.6	7.39(6')
3'	145.8	7.49(2'), 6.99(5')
4'	148.9	7.49(2'), 6.99(5'), 7.39(6')
5'	116.0	7.39(6')
6'	122.5	7.49(2'), 6.99(5')

178 °C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 262, 349。铅盐-枸橼酸反应, 先呈黄色, 加入枸橼酸黄色褪去, 提示不含有3-OH 或被取代但含有5-OH; Molish 反应显阳性, 说明化合物中含有糖; 化合物经酸水解后, 溶液部分与标准糖进行薄层色谱, 与 α -L-鼠李糖在相同位置有相同颜色的斑点; 沉淀部分与杨梅素在薄层色谱中在相同位置有相同颜色的斑点; 以上信息提示糖基可能连在C-3 位上。¹H-NMR(CD₃OD) δ : 6.94(2H, s)是H-2'和H-6'的信号峰。6.19(1H, d, $J=1.8$ Hz)和6.35(1H, d, $J=1.8$ Hz)表示间位偶合的两个氢, 归属于黄酮A 环的H-6与H-8。5.31(1H, d, $J=1.8$ Hz)为鼠李糖端基氢信号。3.30~4.21(4H, m)为 Rha-H-2~Rha-H-5 的信号。0.96(3H, d, $J=6.0$ Hz)为 Rha-H-6 的信号。因此鉴定结晶Ⅸ为杨梅苷^[8]。

参考文献:

- [1] 湖北省卫生局. 湖北中草药志(第二册) [M]. 武汉: 湖北人民出版社, 1982.
- [2] 张汉萍, 凌志群, 全笑雨, 等. 大叶蛇葡萄化学成分的研究 [J]. 同济医科大学学报, 1998, 27(4): 267-269.
- [3] 于德全, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 第七分册. 北京: 北京化学工业出版社, 2002.
- [4] 李伊庆, 易杨华. 土茯苓化学成分研究 [J]. 中草药, 1996, 27(2): 712-714.
- [5] 覃洁萍, 许学键, 李剑江. 广西瑶族藤茶化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1997, 9(4): 41-43.
- [6] 许小方, 李会军, 李 萍, 等. 灰毡毛忍冬花蕾中的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(1): 45-48.
- [7] 楼凤昌, 胡立宏, 尹 峰. 罗勒化学成分的研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(1): 20-24.
- [8] 王 岩, 周莉玲, 李 锐, 等. 显齿蛇葡萄化学成分的研究 [J]. 中药材, 2002, 2(4): 254-256.

大叶蛇葡萄化学成分的研究

作者: 张秀桥, 沈伟, 陈树和, 刘焱文
作者单位: 湖北中医学院湖北省中药资源与中药复方省部共建教育部重点实验室, 湖北武汉, 430061
刊名: 中草药 
英文刊名: CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS
年, 卷(期): 2008, 39(8)
被引用次数: 7次

参考文献(8条)

1. 湖北省卫生局 湖北中草药志 1982
2. 张汉萍;凌志群;全笑雨 大叶蛇葡萄化学成分的研究 1998(04)
3. 于德全;杨峻山 分析化学手册 2002
4. 李伊庆;易杨华 土茯苓化学成分研究 1996(02)
5. 覃洁萍;许学键;李剑江 广西瑶族藤茶化学成分的研究 1997(04)
6. 许小方;李会军;李萍 灰毡毛忍冬花蕾中的化学成分[期刊论文]-中国天然药物 2006(01)
7. 楼凤昌;胡立宏;尹锋 罗勒化学成分的研究[期刊论文]-中国天然药物 2004(01)
8. 王岩;周莉玲;李锐 显齿蛇葡萄化学成分的研究[期刊论文]-中药材 2002(04)

本文读者也读过(6条)

1. 张小坡. 张俊清. 刘明生. 裴月湖 海芒果茎皮化学成分的研究[期刊论文]-中草药2008, 39(8)
2. 叶冠. 彭华. 范明松. 黄成钢. YE Guan. PENG Hua. FAN Ming-song. HUANG Cheng-gang 十齿花化学成分研究[期刊论文]-中草药2008, 39(6)
3. 苏艳芳. 邸利芝. 吕敏. 李春正. 郭丽萍. 吴迪 花木蓝根的化学成分研究[期刊论文]-中草药2008, 39(11)
4. 闫利华. 徐丽珍. 林佳. 邹忠梅. 赵保华. 杨世林 裂叶铁线莲的化学成分研究[期刊论文]-中草药2008, 39(11)
5. 潘剑宇. 周媛. 邹坤. 吴军. 李庆欣. 张偲. PAN Jian-yu. ZHOU Yuan. ZOU Kun. WU Jun. LI Qing-xin. ZHANG Si 筒鞘蛇菰的化学成分研究[期刊论文]-中草药2008, 39(3)
6. 王贞强. 迟建. 赵文. 锁然. 刘卫华. 齐小菊 酿酒葡萄及其葡萄酒中 β -谷甾醇的初探[期刊论文]-酿酒科技2006(9)

引证文献(7条)

1. 江灿. 陈朋. 朱志凯. 陈敏. 张秀桥. 刘焱文 大叶蛇葡萄总黄酮提取物的HPLC指纹图谱研究[期刊论文]-时珍国医国药 2013(7)
2. 姚汉玲. 沈伟. 刘焱文. 张秀桥 霉茶不同提取部位对肾性高血压大鼠降压作用的实验研究[期刊论文]-中西医结合研究 2009(6)
3. 胡捷. 李辉敏 蛇葡萄属植物药理作用研究进展[期刊论文]-九江医学 2009(2)
4. 陈梅玲. 陈夏静. 李果. 张秀桥 大叶蛇葡萄乙醇提取物对2215细胞 HBsAg、HBeAg表达抑制作用的实验研究[期刊论文]-中国中医药科技 2012(4)
5. 杨若婧. 陈夏静. 何袞宇. 饶荣. 张秀桥. 刘焱文 大叶蛇葡萄石油醚提取物抗乙肝病毒体外实验研究[期刊论文]-时珍国医国药 2011(9)
6. 高亮亮. 许旭东. 南海江. 杨峻山. 陈士林 唐古特大黄化学成分研究[期刊论文]-中草药 2011(3)
7. 赵磊. 吴定慧. 余晓晖. 张艳 秀雅杜鹃中的二氢黄酮类成分[期刊论文]-中国中药杂志 2010(6)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200808006.aspx