

银华叶的化学成分 (研究简报) *

李朝汉

詹照梁 毛仁初

(中国科学院昆明植物研究所)

(解放军第五十八医院)

CHEMICAL CONSTITUENTS IN THE LEAVES OF GREVILLEA ROBUSTA A. CUNN. (SCIENTIFIC NOTES)

Li Chao-han

Zhan Zhao-liang Mao Ren-chu

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

(The 58th Hospital of PLA)

银华 (*Grevillea robusta* A. Cunn.) 属山龙眼科植物, 是原产澳大利亚的一种材用树种^[1], 我国南方各省已广为栽培。解放军第五十八医院发现其叶具有抗菌活性。

我们从银华叶里分离出2,5-二羟基桂皮酸 (2,5-dihydroxycinnamic acid) ^[2] (I), 在体外对多种致病菌有效强的抑制作用, MIC** = 12.5 μg/ml。复方2,5-二羟基桂皮酸注射液和2,5-二羟基桂皮酸的动物试验表明, 该化合物能迅速和较大地增加冠脉血流量。因而, 在医药上, 2,5-二羟基桂皮酸可望获得广泛使用, 我们已人工合成。在植物里, 迄今仅在银华叶里发现存在2,5-二羟基桂皮酸, 称银华酸 (Grevillic acid)。除五十八医院进行药理和临床研究外, 未见国内外有过报道。

复方银华酸注射液经临床试用于肺炎、扁桃体炎、泌尿系感染、急性气管炎, 上感等五百余例和战伤感染一百余例, 痊愈与显效率76.31%, 有效率15.32%, 总有效率为91.63%。未见不良副作用。对治疗心血管疾病也有一定价值。该制剂在体外对金葡球菌、甲型链球菌、肺炎球菌、流感杆菌、绿脓杆菌、大肠杆菌等有较强的抑制作用。

我们从银华叶分离到一个新的植物产物银华内酯 (Grevillone) 即6-羟基香豆素^[3] (6-hydroxycoumarin) (II), 此化合物首次从植物中分离到。几乎所有天然香豆素类化合物都在C₇位上连接氧原子^[4,5], 这个罕见的内酯与它相应的开链酸—银华酸共源于银华叶, 表明它们在生物化学上密切相关^[6], 而用一般香豆素现有的生物合成途

* 1979年3月9日收到。

** Minimal inhibitory concentration

径^[6,7]不能完满地解释银华内酯的形成。关于这一点我们将另文讨论。据报道^[8]人工合成的6-羟基香豆素仅对真菌灰绿葡萄孢 (*Botrytis cinerea* Pers.) 有抑制作用。

此外, 还从银华叶里分离出芦丁(Rutin)、槲皮素(Quercetin)、熊果甙(Arbutin)和氢醌(Hydroquinone)。

上述各种化学成份均用化学和物理方法给予鉴定。

2.5-二羟基桂皮酸(银华酸): 淡黄色针晶, mp. 207°C, 元素分析: 实验值, C 59.54%, H 4.49%, 以 $C_9H_8O_4$ 计算, C 60.00%, H 4.48%, UV. λ_{\max}^{EtOH} (log ϵ) 247 sh(4.062.76(4.23), 355nm(3.98) $\lambda_{\max}^{EtOH+NaOH}$, 240, 299nm. IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}), 3330, 1670, 1615, 1512, 1450, 1360, 1270, 1210, 893, 830. PMR. in DMSO-d₆, 90Mc,

TMS. δ : 7.82d(1 H), 6.43d(1 H), ($J=17$, AB系统 $Ar-C \begin{matrix} H \\ \parallel \\ C \\ \backslash \\ H \end{matrix} - C \begin{matrix} O \\ \parallel \\ C \\ \backslash \\ OR \end{matrix}$), 6.95 m (1 H Ar-H), 6.78 m (2 H, Ar-H), 9.61 br.s. (1 H, 加 D_2O 消失, Ar-OH), 9.03 br.s. (1 H, 加 D_2O 消失, Ar-OH), 12.2 br.s. (1 H, 加 D_2O

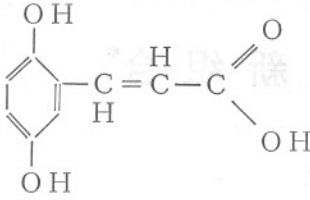
消失, $-C \begin{matrix} O \\ \parallel \\ C \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$), MS. M^+ 180基峰 ($C_9H_8O_4$), m/e, 163, 162, 134, 107, 106, 105, 78, 77, 51, 50, 28。银华酸用酸酐-吡啶以常法乙酰化后得(E)-2.5-二乙酰氧桂皮酸((E)-25-diacetoxycinnamic acid), 无色针晶 mp. 157°C, PMR与已知样品^[2]一致。

银华内酯, 淡黄色针晶, mp. 248°C, 元素分析: 实验值, C. 67.08%, H. 3.61%, 以 $C_9H_6O_3$ 计算, C 66.67%, H 3.73%。UV. λ_{\max}^{EtOH} (log ϵ), 226 (4.41), 278.5 (4.10), 348 nm (3.65)。 $\lambda_{\max}^{EtOH+NaOH}$ 249, 284, 370nm. IR. ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}), 3200, 1675, 1628, 1615, 1567, 1495, 1410, 1310, 1255, 1200, 1135, 880, 820. PMR. in DMSO-d₆, 90Mc, TMS, δ : 6.73 d(1 H), 8.05 d(1 H), ($J=9$, AB系统, $-C \begin{matrix} 3 \\ \parallel \\ H \\ \backslash \\ 4 \\ H \end{matrix} = C \begin{matrix} H \\ \parallel \\ C \\ \backslash \\ H \end{matrix}$ of α -Pylone) 7.31m(1 H, Ar-H), 7.21m(2 H, Ar-H), 9.83 br. s. (1 H, 加 D_2O 消失, Ar-OH)。CMR. in DMSO-d₆, 22.63Mc, TMS, δ (ppm), 160.5(C-2), 116.4(C-3), 144.1(C-4), 112.7(C-5), 153.9(C-6), 120.0(C-7), 117.3(C-8), 147.0(C-9), 119.4(C-10), MS. M^+ 162基峰 ($C_9H_6O_3$) m/e 134, 106, 105, 78, 77, 51, 50。

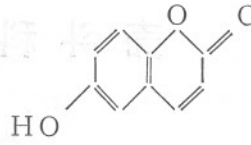
早在上世纪^[9]起就陆续地对银华的化学成份进行了研究, 除上述芦丁^[10], 槲皮素^[11], 熊果甙^[12], 氢醌^[12], 2.5-二羟基桂皮酸^[2]外, 还曾报导银华叶含有白翠雀色素^[12], (Leucodelphinidin), 山奈酚^[12] (Kaempferol) L-白坚木皮醇^[13] (L-Quebrachitol), 4-羟基桂皮酸甲酯^[2] (Methyl 4-hydroxycinnamate), Robustol等

大坏酚〔2〕和丹宁〔13〕（Tannin）等。

我们看到，银华叶里含有多种医药有用成份可以利用。



I



II

参 考 文 献

- 〔1〕 Uphof J. C. Th., 1959 : Dictionary of Economic Plants, J. Cramer, Publisher in Weinheim.
- 〔2〕 Cannon J. R. et al., 1973 : Austral. J. Chem., 26, 2257.
- 〔3〕 Cramer F. D. und Windel H., 1956 : Ber., 89, 354.
- 〔4〕 Dean F.M., 1963 : Naturally Occurring Oxygen Ring Compounds, Butter Worths, London, P. 176
- 〔5〕 Robinson T., 1964 : The Organic Constituents of Higher Plants, Burgess Publishing Company P. 51.
- 〔6〕 Towers G.H.N., 1964 : Metabolism of Phenolics in Higher and Micro-Organisms, in Horborne J. B., (ed.) Biochemistry of Phenolic Compounds, Academic Press, London and N. Y.
- 〔7〕 Luckner M., 1977 : Secondary Metabolism in plants and Animals, Chapman and Hall, London.
- 〔8〕 Jurd L. et al., 1971 : Phytochem., 10, 2971.
- 〔9〕 Roeser und Puaux, 1899 : J. Pharm. Chim., 6 10, 398.
- 〔10〕 Humphreys F. R., 1964 : Econ. Botany, 18 195.
- 〔11〕 Hegnauer R., 1969 : Chemotaxonomic der Pflanzen, Band 5, PP. 405, Birkhäuser Verlag Basel.
- 〔12〕 Bourquelot E. und Herissey H., 1919 : J. Pharm. Chim., 7 19, 251.
- 〔13〕 Gibbs R.D., 1974 : Chemotaxonomy of Flowering Plants Vol. III, PP. 1568, McGill-Queen's University Press.