

究结果表明清热解毒软胶囊有明显的抑菌作用,在体外抑菌实验中表现出良好的抑菌效果,对各菌的最小抑菌浓度(MIC)介于 $3.05 \times 10^{-6} \sim 4.77 \times 10^{-8}$ g/ml之间。此外,清热解毒软胶囊对二甲苯致小鼠耳廓肿胀、大鼠蛋清性足肿胀及大鼠棉球肉芽肿均有不同程度的抑制作用,对急性、慢性炎症都有较好的对抗作用,且中高剂量组呈现明显的量效关系。

参考文献:

[1] 池细弟,高世华.肉汤稀释法测偶发分支杆菌的MIC[J].中华医院

- 感染学杂志,2002,12(9):716.
- [2] 姚 蕾,陈 琼,胡昌勤,等.64株大肠埃希菌对氨基糖苷类抗生素的耐药表型与钝化酶基因型的分析[J].中华微生物学和免疫学杂志,2005,25(9):727.
- [3] 陈 奇.中药药理实验方法[M].北京:人民卫生出版,2006,843.
- [4] 徐叔云,卞如濂,陈 修.药理实验方法学[M].北京:人民卫生出版社,2001,562.
- [5] 李仪奎.中药药理实验方法学[M].上海:上海科学技术出版社,2006,183.

狐尾葛的化学成分研究

张 植¹, 刘光明¹, 肖 怀¹, 罗建蓉¹, 何红平², 郝小江^{2*}

(1 大理学院药学院, 云南 大理 671000)

2 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

摘要: 目的 研究狐尾葛的化学成分, 寻找活性成分。方法 运用多种柱色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定了化合物的化学结构。结果 从中分离鉴定了 8 个化合物: ① 3β -[(O- β -D-glucopyranosyl)oxy]-olean-12-ene-2 β -tetraol ②androseptoside A; ③La(-)-3R,4R-hydroxy-4(cis)melleine ④3,4-二羟基苯甲醛 (3,4-dihydro- α -methylbenzaldehyde); ⑤4-羟基苯甲酸 (p-Hydroxybenzoic acid); ⑥二十八酸 (octacosanoic); ⑦胡萝卜苷 (daucosterol); ⑧ β -谷甾醇 (β -sitosterol)。结论 以上化合物是从该植物中首次分离得到。

关键词: 狐尾葛; 化学成分; 三萜苷

中图分类号: R284.2 文献标识码: A 文章编号: 1008-0805(2009)03-0702-02

Studies on Chemical Constituents of *Pueraria alopecuroides*

ZHANG Zhen¹, LIU Guang-ming¹, XIAO Huai¹, LUO Jian-rong¹, HE Hong-ping², HAO Xiao-jiang^{2*}

(1 College of Pharmacological Sciences, Dali University, Dali 671000 China; 2 State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resource in West China, Kunming Institute of Botany, Kunming 650204 China)

Abstract Objective To study the chemical constituents from *pueraria alopecuroides* and look for biactive natural products

Methods Column chromatography techniques were used for separation and purification of the compounds. Their structures were elucidated by means of spectral analysis and physico-chemical properties. **Results** Eight compounds were isolated from *pueraria alopecuroides* and their structures were identified as ① 3β -[(O- β -D-glucopyranosyl)oxy]-olean-12-ene-2 β -tetraol; androseptoside A; La(-)-3R,4R-hydroxy-4(cis)melleine ③, ④3,4-dihydro- α -methylbenzaldehyde; p-Hydroxybenzoic acid; octacosanoic; daucosterol; ⑧ β -sitosterol. **Conclusion** All these compounds were isolated from this plant for the first time.

Key words *Pueraria alopecuroides*; Chemical constituents; Triterpenoid saponins

葛属 *Pueraria*,蝶形花科 Papilionaceae^[1], 约 20 种以上, 分布于亚洲热带地区至日本, 我国有 12 种, 广布于各省。蝶形花科葛属狐尾葛 *P. alopecuroides*, 俗名: 毛花葛藤, 葛根藤(元江), 葛藤(允景洪), 分布于云南、贵州。生于河边疏林下和盆地。根、花: 味微甘、辛、性平, 有升阳解肌、透疹止泻、除烦止渴的功能。用于伤寒、烦热消渴、痢疾、高血压病、心绞痛、耳聋, 滇南的傣族用狐尾葛的茎皮作药用部位^[2]。

笔者对采集于云南西双版纳地区的狐尾葛 *Pueraria alopecuroides* 进行了化学成分研究, 从中分离鉴定了 8 个化合物, 通过理化常数的测定, 各种光谱数据的分析, 确定它们分别为: ① 3β -[(O- β -D-glucopyranosyl)oxy]-olean-12-ene-2 β -tetraol ②

androseptoside A; ③La(-)-3R,4R-hydroxy-4(cis)melleine ④, ⑤3,4-dihydro- α -methylbenzaldehyde; ⑥4-hydroxybenzoic acid; ⑦胡萝卜苷; ⑧ β -谷甾醇。

1 仪器与材料

ESI-MS 和 FAB-MS 用 VG Auto Spec-3000 型质谱仪测定。NMR 用 Bruker AM-400 和 Bruker DRX-500 超导核磁共振仪测定, TMS 为内标。薄层层析板和各种规格的柱层析硅胶均来自于青岛海洋化工厂, C₁₈ 反相硅胶 (60 μm) 来自于德国的 Merck Darmstadt 公司, sephadex LH-20 来自于瑞士的 Amersham Biosciences 公司。

植物采自云南西双版纳, 植物标本由中科院昆明植物研究所陶德定研究员鉴定。

2 方法与结果

2.1 提取与分离 狐尾葛的干燥藤茎 11 kg 粉碎后经 95% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液减压回收溶剂得浸膏, 将浓缩后的提取物加适量的水悬浊, 用醋酸乙酯萃取, 得到醋酸乙酯萃取物 (210 g), 醋酸乙酯萃取物用硅胶柱层析分离, 用氯仿-甲醇梯度洗脱 (9:1, 8:2, 7:3, 每一梯度 5 L), 最后用甲醇洗脱, 再经

收稿日期: 2008-02-10 修订日期: 2008-08-03

作者简介: 张 植 (1976-), 男 (彝族), 云南凤庆人, 现为大理学院药学院讲师, 硕士学位, 主要从事天然药物化学成分的分离鉴定、教学工作。

* 通讯作者简介: 郝小江 (1951-), 男 (汉族), 重庆人, 现任中国科学院昆明植物研究所研究员, 博士学位, 主要从事药用植物化学、天然有机合成、药物合成的研究工作。

硅胶柱层析和 sephadex LH-20柱层析共分离得 8个化合物。

2.2 结构鉴定

2.2.1 化合物 1 无色粉末, 易溶于甲醇。FAB-MS m/z 633 [M-H]⁺; C₃₆H₅₈O₅; ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ 5.29 (1H, brs H-12), 1.05 (3H, s H-23), 0.96 (3H, s H-24), 0.87 (3H, s H-25), 0.84 (3H, s H-26), 1.24 (3H, s H-27), 0.90 (3H, s H-29), 0.95 (3H, s H-30), 4.31 (1H, d, J=7.8 Hz H-1'); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 39.7 (t C-1), 75.3 (d C-2), 90.8 (d C-3), 42.0 (s C-4), 57.5 (d C-5), 19.3 (t C-6), 34.0 (t C-7), 39.0 (s C-8), 48.5 (d C-9), 37.9 (s C-10), 24.5 (t C-11), 123.4 (d C-12), 145.1 (s C-13), 40.5 (s C-14), 27.2 (t C-15), 25.0 (t C-16), 49.0 (s C-17), 42.5 (d C-18), 47.5 (t C-19), 32.0 (s C-20), 32.5 (t C-21), 33.0 (t C-22), 28.7 (q C-23), 16.1 (q C-24), 17.8 (q C-25), 17.0 (q C-26), 27.3 (q C-27), 181.9 (s C-28), 34.0 (q C-29), 24.5 (q C-30), 106.8 (d C-1'), 75.7 (d C-2'), 78.3 (d C-3'), 71.7 (d C-4'), 77.7 (d C-5'), 62.8 (t C-1')。以上数据与文献^[3-4]对照一致, 故鉴定为 β -[(O- β -D-glucopyranosyl) oxy]-olean-12-ene-2 β -tetraol。

2.2.2 化合物 2 无色粉末, 易溶于甲醇。ESI-MS m/z 657 [M+Na]⁺; C₃₆H₅₈O₅; ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ 5.61 (1H, brs H-12), 3.66 (3H, m, H-23), 0.76 (3H, s H-24), 0.84 (3H, s H-25), 0.93 (3H, s H-26), 1.18 (3H, s H-27), 0.90 (3H, s H-29), 0.98 (3H, s H-30), 4.46 (1H, d, J=7.8 Hz H-1'), 3.47 (1H, t, J=7.7 Hz H-4') ; ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ 38.0 (t C-1), 27.5 (t C-2), 90.8 (d C-3), 42.7 (s C-4), 56.8 (d C-5), 19.3 (t C-6), 34.0 (t C-7), 40.2 (s C-8), 49.0 (d C-9), 39.7 (s C-10), 24.1 (t C-11), 129.0 (d C-12), 139.8 (s C-13), 40.6 (s C-14), 24.5 (t C-15), 24.0 (t C-16), 47.6 (s C-17), 42.4 (d C-18), 46.0 (t C-19), 31.6 (s C-20), 33.8 (t C-21), 34.9 (t C-22), 64.9 (t C-23), 28.4 (q C-24), 17.0 (q C-25), 16.3 (q C-26), 24.0 (q C-27), 181.8 (s C-28), 31.6 (q C-29), 21 (q C-30), 106.7 (d C-1'), 75.7 (d C-2'), 78.2 (d C-3'), 71.6 (d C-4'), 78.2 (d C-5'), 62.8 (t C-1'), 106.7 (d C-1'), 75.7 (d C-2'), 78.2 (d C-3'), 71.6 (d C-4'), 78.2 (d C-5'), 62.8 (t C-1')。以上数据与文献^[3-5]对照一致, 故鉴定为 Hederagenin-3-O- β -D-glucopyranoside (androseptoside A)。

2.2.3 化合物 3 白色针状结晶。C₁₀H₁₀O₄; ESI-MS m/z 233 [M+K]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 4.56-4.80 (1H, m, H-3), 5.21 (1H, J=6.5 Hz H-4), 7.10 (1H, d, J=7.5 Hz H-5), 7.57 (1H, dd, J=7.5, 7.5 Hz H-6), 6.93 (1H, d, J=7.5 Hz H-7), 1.49 (3H, d, J=6.5 Hz H-3') ; ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 169.6 (s C-1), 81.0 (d C-3), 69.1 (d C-4), 117.9 (d C-5), 137.2 (d C-6), 117.9 (d C-7), 162.5 (s C-8), 107.9 (s C-9), 144.3 (s C-10), 18.2 (d C-3')。以上数据与文献^[6]对照一致, 故鉴定为 La(-)-3R, 4R hydroxy-4(cis)melleine 3 (3R, 4R

methyl-3dhydroxy-4,8-dhydro-3,4-isocoumarine)。

2.2.4 化合物 4 白色固体, C₇H₆O₃; ESI-MS m/z 139 [M+H]⁺; ¹H-NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ 7.35 (1H, d, J=1.7 Hz H-2), 6.99 (1H, d, J=8.0 Hz H-5), 7.33 (1H, dd, J=1.7, 8.0 Hz H-6); ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz) δ 130.9 (s C-1), 146.4 (d C-2), 146.4 (s C-3), 152.3 (s C-4), 115.0 (d C-5), 125.5 (d C-6), 191.2 (d CHO)。以上数据与文献^[7]对照一致, 故鉴定为 3,4-二羟基苯甲醛。

2.2.5 化合物 5 白色固体, 分子式为 C₇H₆O₃; ESI-MS m/z 139 [M+H]⁺; ¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ 7.90 (2H, d, J=7.9 Hz H-2, 6), 7.18 (2H, d, J=7.9 Hz H-3, 5); ¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ 122 (s C-1), 132.7 (d C-2, 6), 115.8 (d C-3, 5), 162.0 (d C-4), 167.0 (s COOH)。以上数据与文献^[7]对照一致, 故鉴定为 4-羟基苯甲醛。

2.2.6 化合物 6 白色晶体, 易溶于氯仿, 碘显色。分子式 C₂₈H₅₆O₂₀; ESI-MS m/z 425 [M+H]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 0.78 (3H, s CH₃), 2.38 (3H, s CH₃)。TLC 鉴定与对照品二十八酸的 R_f值一致, 波谱数据与文献对照^[8], 故鉴定为二十八酸。

2.2.7 化合物 7 白色无定形粉末, L-B 反应阳性, Molish 反应阳性。TLC 鉴定与对照品胡萝卜苷在相同 R_f值处呈现相同颜色斑点, 鉴定化合物为胡萝卜苷。

2.2.8 化合物 8 白色针状结晶, mp 136~138 °C。L-B 反应呈阳性, H₂SO₄ 显紫红色斑点, TLC 鉴定与 β -谷甾醇对照品在相同 R_f值处呈现相同颜色斑点, 故鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

3 讨论

根据美国化学文摘数据库 Science Finder 查阅结果显示, 本论文首次对该植物化学成分进行研究和报道, 故所分离得到化合物是首次从该植物中分离得到。

参考文献

- 1 候宽昭. 中国种子植物科属电子小词典, 第 2 版 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 354.
- 2 吴征溢. 新华本草纲要, 第 2 册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988: 80.
- 3 Chen B, Lin Y, Feng C, et al. Two New Arylaphthalene Lignan Glycosides from *Mananthes patentiflora* [J]. Chin. Chem. Lett. 2002, 13 (10): 959.
- 4 Chen B, Lin Y, Feng C, et al. Two New Arylaphthalene Lignan Glycosides from *Mananthes pateniflora* [J]. Chin. Chem. Lett. 2002, 13 (10): 959.
- 5 Abdel-kader M S, Bahler B D, Malone S, et al. Bioactive Saponins from *Swartzia schomburgkii* from the Surinam Rainforest [J]. J Nat Prod. 2000, 63 (11): 1661.
- 6 Chatterjea J N, Sinha N D, Bhakta C, et al. Use of diazoethane in the synthesis of isocoumarins Part II [J]. Journal of the Indian Chemical Society, 1979, 56 (5): 515.
- 7 Scott K N. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance of Biologically Important Aromatic Acids [J]. J Am. Chem. Soc. 1972, 94 (24): 8564.
- 8 桑已曙, 史海明, 闵知大. 峨眉葛根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33 (9): 776.