

滇产苦葛化学成分研究

王 刚¹, 麻兵继¹, 刘吉开^{2*}

(1. 安徽中医药学院 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 5α -豆甾-7, 22-二烯- 3β -醇(I)、二十六烷酸- α -甘油酯(II)、 3β 22 β 24-三羟基-齐墩果-12-烯(III)、齐墩果酸(IV)和齐墩果酸- $3\beta O$ -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 Auto spec-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 1 300 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 $C_{29}H_{48}O$; EIMS 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 5α -豆甾-7, 22-二烯- 3β -醇^[7]。

* 收稿日期: 2004-06-26
* 通讯作者

化合物 II: 白色无定形粉末; 分子式为 $C_{29}H_{57}O_4$; EIMS m/z : 466(4), 425(20), 368(35), 185(10), 129(100); FABMS: 469(100) [M - 1]⁻, 455(9), 443(2), 325(5), 80(3); ^{13}C -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 $C_{30}H_{56}O_3$; mp 260~261 °C; EIMS m/z : 458(5), 440(5), 273(15), 234(100), 219(60), 201(20), 176(40), 161(25), 121(28), 105(18); ^{13}C -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 $3\beta, 22\beta, 24$ -三羟基-齐墩果-12-烯(soyasapogenol B)^[10,11]。

化合物 IV: 白色针晶; 分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$; EIMS、 ^{13}C -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 $C_{36}H_{58}O_9$; EIMS m/z : 456(2), 438(2), 410(12), 248(100), 203(75), 189(21), 133(16), 105(14), 57(20); FABMS: 617[M - 1]⁻, 545, 455, 179, 119; ^{13}C -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 ^{13}C -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- 3β 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 5α -豆甾-7, 22-二烯- 3β 醇、齐墩果酸、二十六烷酸- α -甘油酯、齐墩果酸- $3\beta O$ -葡萄糖苷和 $3\beta, 22\beta, 24$ -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, 并将总皂苷水解, 得到了两个化合物 $3\beta, 15\alpha$ -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 Medicine 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 Pract* (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 sapogenols from *A brus cantoniensis* [J]. *J Med Plant Res*, 1982, 46(1): 52~55.
- [11] Mahato S B, Kundu A P. ^{13}C -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 dasypyllea* Miq [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1997, 32(10): 769~772.
- [13] Arao T, Kinjo J, Nohara T, et al. Oleanene-triterpene glycosides from *Radix Pueraria* IV. six new saponins from *Pueraria lobata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1997, 45(2): 362~366.