

大青叶化学成分研究

阮金兰^{1*}, 邹建华², 蔡亚玲¹

(1. 华中科技大学 同济药学院, 湖北 武汉 430030;
2. 中国医学科学院 中国协和医科大学 药物研究所, 北京 100050)

[摘要] 目的:研究大青叶乙醇总提取物中的化学成分。方法:应用各种柱色谱方法对其提取物进行化学成分分离,并应用化学方法和现代波谱分析方法鉴定所分离得到的化学成分。结果:从大青叶乙醇总提取物中分离得到3个化合物,经鉴定为吲哚类化合物靛玉红(indirubin)、喹唑酮类化合物色胺酮(triptanthrin)及焦谷氨酸(L-pyroglutamic acid)。结论:焦谷氨酸为首次从菘蓝属植物中分离得到,色胺酮系从该植物叶中首次分离得到。

[关键词] 大青叶;化学成分;靛玉红;色胺酮;焦谷氨酸

[中图分类号] R 284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-5302(2005)19-1525-02

菘蓝 *Isatis indigotica* Fortune 为十字花科菘蓝属植物,药用其根称板蓝根、叶名大青叶。《中国药典》记载大青叶具有清热解毒、凉血消斑、利咽止痛之功效。临幊上主要用于治疗温热病热毒入于营血及温热病初起和外感风热症。为了进一步探讨大青叶药效作用的物质基础,作者对其乙醇提取物的化学成分进行了研究,从中分离获得3个化合物并应用现代波谱分析技术鉴定了它们的化学结构,分别为靛玉红(indirubin,),色胺酮(triptanthrin,)和焦谷氨酸(L-pyroglutamic acid,)。其中化合物 为从该属植物中首次分离得到,化合物 系首次由该植物叶中分离得到。

1 药材、仪器与试剂

大青叶药材购自安徽亳州,经华中科技大学同济药学院张长弓副教授鉴定为十字花科植物菘蓝 *I. indigotica* 的干燥叶。凭证标本存放于华中科技大学同济药学院生药学教研室。熔点用X-4型显微熔点测定仪测定(温度计未校正);旋光用WZZ-1自动显示旋光仪测定;紫外光谱用岛津UV-260型紫外扫描仪测定;红外光谱用岛津IR-460型红外分光光度计测定(KBr压片);质谱用VG公司ZAB-HF-3F型质谱仪测定;核磁共振谱用Varian Mer-

cury-300BB 及 JEOL ECLIPSE - 400 核磁共振仪测定(TMS为内标)。柱色谱用硅胶系青岛海洋化工厂生产;薄层色谱预制板为青岛海洋化工厂生产的硅胶 GF254 和 E Merck 公司生产的 Kieselgel 60 GF254。其他试剂均为分析纯。

2 提取与分离

取干燥的大青叶粗粉22 kg,用95%乙醇回流提取3次,合并提取液,回收溶剂得总浸膏1 389 g。总浸膏以硅藻土拌样上硅藻土柱,用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇和甲醇以次洗脱,得石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇和甲醇部位,氯仿和甲醇部位分别经反复硅胶柱色谱分离,以氯仿、氯仿-甲醇梯度洗脱, TLC示踪合并相同组分,经进一步纯化处理,得到化合物 ~。

3 结构鉴定

化合物 紫红色结晶性粉末(醋酸乙酯), mp > 300 。 EI-MS m/z : 262[M]⁺(基峰), 234(M-CO), 205, 179, 150, 131, 120, 103, 76, 63, 50, 44。 UV(MeOH) nm: 249.6, 291.0, 361.0, 534.8。 IR (KBr) cm⁻¹: 3 345(尖峰,NH), 3 183(宽峰,缩合NH), 1 665(C=O), 1 620, 1 595(芳环), 751(芳环二取代)。¹H NMR(DMSO-d₆, 300 MHz): δ: 10.98(1H, s, NH), 10.85(1H, s, NH), 8.75(1H, d, J = 7.5 Hz, H-4), 7.64(1H, d, J = 7.5 Hz, H-4), 7.56(1H, t, J = 7.5, 8.0 Hz, H-6), 7.40(1H, d, J = 8.0 Hz, H-7), 7.24(1H, t, J = 7.5, 7.8 Hz, H-6), 7.00(2H, t, J = 7.5 Hz, H-5, 5), 6.89(1H, d, J = 7.8 Hz, H-7)。¹³C NMR(DMSO-d₆, 75 MHz): δ: 189.2(s, C-3), 171.7(s, C-2), 153.2(s, C-

[收稿日期] 2004-09-05

[基金项目] 国家自然科学基金项目(39800193);湖北省自然科学基金项目(2000J)

[通讯作者] *阮金兰, Tel: (027) 83692892, E-mail: jinlan5952 @ hotmail.com

7a), 141.7(s, C-7a), 139.1(s, C-2), 137.8(d, C-6), 130.0(d, C-4), 125.4(d, C-4), 125.0(d, C-6), 122.2(s, C-3a), 120.0(×2, d, C-5, 5), 119.8(s, C-3a), 114.1(d, C-7), 110.3(d, C-7), 105.7(s, C-3)。结合¹H-¹H COSY和¹³C-¹H COSY综合分析,并与文献[1]报道的数据对照,确定化合物为靛玉红(indirubin),化学名为3-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-ylidene)-1,3-dihydro-2H-indol-2-one。

化合物黄色针晶(氯仿),mp 267~268。EFMS m/z:248[M]⁺(基峰),220(M-CO),192(M-2×CO),164,144,124,117,102,90,76,63。UV(MeOH)nm: 248,252,227,311,328。IR(KBr)cm⁻¹: 1727(C=O), 1686(N-乙酰 C=O), 1594, 1460(芳环), 1354, 1314(C-N), 757(芳环二取代)。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) : 8.62(1H, d, J = 8.1 Hz, H-2), 7.79(1H, dd, J = 8.1, 7.7 Hz, H-3), 7.43(1H, t, J = 7.7 Hz, H-4), 7.91(1H, d, J = 7.7 Hz, H-5), 8.03(1H, d, J = 8.1 Hz, H-8), 7.85(1H, ddd, J = 8.1, 7.3, 1.4 Hz, H-9), 7.67(1H, dd, J = 7.3, 7.9 Hz, H-10), 8.44(1H, dd, J = 7.9, 1.4 Hz, H-11)。¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz) : 125.4(d, C-2), 135.1(d, C-3), 118.0(d, C-4), 130.7(d, C-5), 182.6(s, C-6), 127.6(d, C-8), 138.3(d, C-9), 127.2(d, C-10), 130.2(d, C-11), 158.1(s, C-12), 146.4(s, C-13), 123.8(s, C-14), 144.3(s, C-15), 146.6(s, C-16), 122.0(s, C-17)。结合¹H-¹H COSY和¹³C-¹H COSY综合分析,并与文献

[2] 报道的数据对照,确定化合物为色胺酮(tryptanthrin),其化学名为6,12-dihydro-6,12-dioxoindolo-[2,1-b]-quinazoline。

化合物白色棱状结晶(氯仿-丙酮),mp 159~160,[]D - 13.40 °。EFMS m/z:129[M]⁺, 101(M-CO), 84(M-COOH)(基峰), 56(101-COOH), 45。IR(KBr)cm⁻¹: 3400, 3338(OH), 1716, 1647(C=O)。¹H-NMR(DMSO-d₆, 300 MHz) : 7.92(1H, s, D₂O交换后消失, NH), 2.10(2H, t, J = 8.1 Hz, H-3), 2.29(1H, m, H-4), 1.94(1H, m, H-4), 4.04(1H, dd, J = 8.7, 4.2 Hz, H-5), 12.7(1H, br s, D₂O交换后消失, COOH), 7.67(1H, dd, J = 7.3, 7.9 Hz, H-10), 8.44(1H, dd, J = 7.9, 1.4 Hz, H-11)。¹³C-NMR(DMSO-d₆, 75 MHz) : 177.8(s, C-2), 29.7(t, C-3), 24.6(t, C-4), 54.4(d, C-5), 175.1(s, COOH)。结合¹H-¹H COSY和¹³C-¹H COSY综合分析,并与文献[3]数据对照,确定化合物为焦谷氨酸(L-pyroglutamic acid),其化学名为S-(-)-2-pyrorolidone-5-carbonylic acid。

[参考文献]

- [1] 李玲,杨根金,董同义,等.菘蓝化学成分研究.中草药,1996,27(7):389.
- [2] Honda G. Isolation of an antidermatophytic, tryptanthrin, from Indigo plants, *Polygonum tinctorium* and *Isatis tinctoria*. *Planta Med*, 1980, 38(3):275.
- [3] 郝小燕,谭宁华,周俊.黔产天麻的化学成分.云南植物研究,2000,22(1):81.

Studies on chemical constituents in leaf of *Isatis indigotica*

RUAN Jir-lan¹, ZOU Jian-hua², CAI Ya-ling¹

1. College of Pharmacy, Tongji Medical Center of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China;
2. Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Beijing 100050, China)

[Abstract] Objective: To study the chemical constituents of the leaf of *Isatis indigotica*. Method: Chromatography and spectral analysis were respectively used to isolate and identify the constituents. Result: Three compounds were isolated from the ethanol extracts of the leaf of *I. indigotica*, and identified as indirubin, tryptanthrin and L-pyroglutamic acid. Conclusion: L-pyroglutamic acid was isolated from the genus for the first time, and tryptanthrin was isolated from the leaf of this plant for the first time.

[Key words] *Isatis indigotica*; chemical constituents; indirubin; tryptanthrin; L-pyroglutamic acid

[责任编辑 李禾]