

## · 天然药物化学 ·

## 白藜的化学成分研究

刘庆博, 李飞, 刘佳, 宋艳志, 钟丽丽 (沈阳药科大学高等职业技术学院, 辽宁 沈阳 110026)

**[摘要]** 目的 研究白藜的化学成分。方法 利用各种色谱法进行分离, 根据理化性质和波谱分析鉴定化合物结构。结果 从白藜的氯仿和乙酸乙酯萃取部分又分离得到7个已知成分, 分别鉴定为甲基- $\alpha$ -D-呋喃果糖苷(1)、甲基- $\beta$ -D-吡喃果糖苷(2)、 $\beta$ -D-呋喃果糖甲苷(3)、 $\beta$ -D-呋喃果糖(4)、尿苷(5)、腺苷(6)、大黄素-8-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(7)。结论 化合物1、2、3、4、5、6为首次从该植物中分离得到。

**[关键词]** 结构鉴定; 成分分离; 白藜; 色谱法

**[中图分类号]** R284 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1006-0111(2011)04-0284-02

Chemical constituents of *Ampelopsis japonica* (Thunb.) Makino

LIU Qing-bo, LI Fei, LIU Jia, SONG Yan-zhi, ZHONG Li-li (Vocational and Technical School of Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110026, China)

**[Abstract]** **Objective** To isolate and identify the compounds from the *Ampelopsis japonica* (Thunb.) Makino. **Methods** The compounds were separated and purified by column chromatography and their structures were established by spectroscopic methods. **Results** Seven compounds were obtained from the chloroform and ethyl acetate extracts of the *Ampelopsis japonica* (Thunb.) Makino which were determined as Methyl- $\alpha$ -D-frucofuranoside (1), Methyl- $\beta$ -D-frucofuranoside (2), Methyl- $\beta$ -D-frucopyranoside (3), Methyl- $\beta$ -D-frucofuranose (4), Uridine (5), Adenosine (6), Emodin-8-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (7). **Conclusion** Compounds 1, 2, 3, 4, 5, 6 were isolated from the *Ampelopsis japonica* (Thunb.) Makino for the first time.

**[Key words]** structural identification; constituent isolation; *ampelopsis japonica* (Thunb.) Makino; chromatography

白藜又名白根、猫儿卵, 首载于《神农本草经》, 引为下品。具有清热解毒、消肿散结、生肌止痛之功能。中国药典 2005 版收载的白藜为葡萄科白藜 *Ampelopsis japonica* (Thunb.) Makino 的块根。为了进一步阐明白藜的化学成分, 为白藜的进一步开发提供理论依据, 作者对白藜的化学成分进行较为系统的研究, 并从正丁醇萃取部分中分离得到了甲基- $\alpha$ -D-呋喃果糖苷(1)、甲基- $\beta$ -D-呋喃果糖苷(2)、甲基- $\beta$ -D-吡喃果糖(3)、 $\beta$ -D-呋喃果糖(4)、尿苷(5)、腺苷(6)、大黄素-8-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(7)。

## 1 材料与试剂

熔点测定仪为日本产 Yanaco MP-S3 型(温度未校正)。核磁共振波谱仪为 BRUKER AX-300 型和 BRUKER AX-600 型核磁共振仪(均以 TMS 作内标)。自动双重纯水蒸馏器为 BSZ-2 型。Sephadex LH-20 (Amersham Pharmacia Biotech AB)。硅胶为青岛海洋化工集团出品。其他所用化学试剂均为分析纯。

白藜药材购于辽宁省药材公司, 由沈阳药科大

学孙启时教授鉴定为白藜 *Ampelopsis japonica* (Thunb.) Makino 的块根。

## 2 提取分离

干燥生药 5.0 kg, 用 70% (体积分数) 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 提取液减压浓缩回收溶剂, 得浸膏后加适量水混悬, 分别用等体积的石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取 3 遍, 减压浓缩回收溶剂, 得到石油醚部分 23 g, 氯仿部分 45 g, 乙酸乙酯层浸膏 40 g, 正丁醇部分 35 g。

取正丁醇部分 35 g 拌等同量的硅胶进行硅胶柱色谱(氯仿-甲醇系统梯度洗脱), 得到 5 个流分。流分 1 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)洗脱得到化合物 7(5 mg)。流分 2 经硅胶柱色谱进一步分离(氯仿-甲醇-水系统, 8:1:0.1 洗脱)得到化合物 5(9 mg)、6(20 mg)。流分 3 经硅胶柱色谱进一步分离(氯仿-甲醇-水系统, 8:2:0.25 洗脱)分别得到化合物 1(40 mg)、2(30 mg)、3(30 mg)。流分 5 经过硅胶柱色谱(氯仿-甲醇-水系统, 7:3:0.5 洗脱)得到化合物 4(60 mg)。

探索和体会[J]. 药学实践杂志, 2009, 27(4): 309.

[J]. 中国药理学通报, 2005, 21(8): 918.

[4] 鲁莹, 钟延强, 陈琰, 等. 依托药品中试基地建设药剂学课程群实验教学平台[J]. 西北药学杂志, 2010, 25(4): 298.

[收稿日期] 2010-11-26

[5] 杨昭毅, 魏伟. 药代动力学药效动力学结合模型研究进展

[修回日期] 2011-03-08

(上接第284页)

### 3 结构鉴定

化合物1: 无色油状(甲醇), 分子式为  $C_7H_{14}O_6$ 。EI-MS ( $m/z$ ): 193 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$ : 3.84 ~ 3.42 (6H, m, sugar-H), 3.39 (3H, s, OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$ : 60.3 (C-1), 108.2 (C-2), 81.6 (C-3), 77.7 (C-4), 83.4 (C-5), 62.1 (C-6), 49.0 (OCH<sub>3</sub>)。根据以上光谱数据, 对照文献<sup>[1]</sup> 鉴定该化合物为甲基- $\alpha$ -D-呋喃果糖苷 (Methyl- $\alpha$ -D-frucofuranoside)。

化合物2: 无色油状(甲醇), 分子式为  $C_7H_{14}O_6$ 。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$ : 61.7 (C-1), 104.8 (C-2), 77.4 (C-3), 76.0 (C-4), 82.8 (C-5), 63.4 (C-6), 48.7 (OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[2]</sup> 中报道的数据对照基本一致, 故鉴定为甲基- $\beta$ -D-呋喃果糖苷 (Methyl- $\beta$ -D-frucofuranoside)。

化合物3: 无色油状(甲醇), 分子式为  $C_7H_{14}O_6$ 。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$ : 62.4 (C-1), 100.9 (C-2), 69.7 (C-3), 70.3 (C-4), 70.1 (C-5), 64.6 (C-6), 48.7 (OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[2]</sup> 中报道的数据对照基本一致, 故鉴定为甲基- $\beta$ -D-吡喃果糖苷 (Methyl- $\beta$ -D-frucopyranoside)。

化合物4: 无色油状(甲醇), 分子式为  $C_6H_{12}O_6$ 。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$ : 63.7 (2C, C-1, C-6), 102.8 (C-2), 82.7 (C-3), 76.5 (C-4), 76.1 (C-5)。以上数据与文献<sup>[2]</sup> 中报道的数据对照基本一致, 故鉴定为  $\beta$ -D-呋喃果糖 ( $\beta$ -D-frucofuranose)。

化合物5: 淡黄色油状(甲醇), 分子式为  $C_9H_{12}O_6N_2$ , EI-MS ( $m/z$ ): 267 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$ : 11.13 (1H, s, N-H), 5.63 (1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-5), 5.76 (1H, d,  $J=4.5$  Hz, H-1'), 7.87 (1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-6), <sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 75 MHz)  $\delta$ : 165.2 (C-4), 151.6 (C-1), 141.6 (C-6), 102.6 (C-5), 五碳糖的连氧碳信号 89.5 (C-1), 85.6 (C-4), 74.3 (C-3), 70.7 (C-2), 61.7 (C-5)。以上的 NMR 数据与文献<sup>[3]</sup> 报道的尿苷数据一致, 故鉴定该化合物为尿苷 (Uri-

dine)。

化合物6: 无色油状(甲醇), 分子式为  $C_{10}H_{13}O_4N_5$ 。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$ : 较低场 5 个烯碳信号  $\delta$ : 156.6 (C-6), 152.8 (C-2), 149.5 (C-4), 140.4 (C-8), 119.8 (C-5), 五碳糖的连氧碳信号  $\delta$ : 88.4 (C-1), 86.4 (C-4), 73.9 (C-2), 71.1 (C-3), 62.1 (C-5) 以上光谱数据与文献<sup>[4]</sup> 报道的腺苷一致。故鉴定化合物为腺苷 (Adenosine)。

化合物7: 黄色针晶(甲醇), mp 221 ~ 222 °C。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$ : 13.20 (1H, s, 1-OH), 11.25 (1H, s, 6-OH), 7.16 (1H, s, 2-H), 7.46 (1H, s, 4-H), 7.28 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, 5-H), 6.99 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, 7-H), 5.06 (1H, d,  $J=7.2$  Hz, 1'-H), 3.15-3.71 (m, sugar-H), 2.41 (3H, s, 3-CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 75 MHz)  $\delta$ : 161.1 (C-1), 124.2 (C-2), 146.9 (C-3), 119.2 (C-4), 108.4 (C-5), 164.2 (C-6), 108.4 (C-7), 161.7 (C-8), 186.3 (C-9), 182.2 (C-10), 132.1 (C-4 $\alpha$ ), 114.5 (C-8 $\alpha$ , 9 $\alpha$ ), 136.5 (C-10 $\alpha$ ), 100.8 (C-1'), 73.3 (C-2'), 76.4 (C-3'), 69.5 (C-4'), 77.3 (C-5'), 60.6 (C-6'), 21.4 (CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[5]</sup> 中报道的数据对照基本一致, 故鉴定其为大黄素-8-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (Emodin-8-O- $\beta$ -D-glucopyranoside)。

### 【参考文献】

- [1] 郭启雷, 杨峻山, 刘建勋, 等. 羊耳菊的化学成分研究[J]. 中成药, 2007, 6(29): 887.
- [2] Stephen JA, Geoffrey SB. Conformational analysis in carbohydrate chemistry. III \* The <sup>13</sup>C-NMR spectra of the hexuloses[J]. Aust J Chem, 1976, 29(3): 1249.
- [3] HU XY, DOU DQ, PEI YP. Chemical Constituents of Roots of Ranunculus ternatus Thunb[J]. J chi Phar Sci, 2006, 15(2): 127.
- [4] 白冰, 刘绣华, 王勇, 等. 怀山药化学成分研究(II)[J]. 化学研究, 2008, 19(3): 67.
- [5] 邹秋萍, 王祝举, 付梅红, 等. 番泻叶的化学成分研究[J]. 中药材, 2007, 30(10): 1250.

[收稿日期] 2011-03-02

[修回日期] 2011-03-25