

# 葫芦茶化学成分的研究 (I)

杨其菴 梁锡辉 王亚平

(广东医药学院药理学系, 广州, 510224)

## 摘 要

从葫芦茶 [*Desmodium triquetrum* (L.) DC.] 中分离得到三个结晶性化合物, 经化学及光谱分析鉴定为木栓酮 (I)、表木栓醇 (II)、豆甾醇 (III)。上述三个成分在葫芦茶中均系首次分离得到。

**关键词** 葫芦茶; 木栓酮; 表木栓醇; 豆甾醇

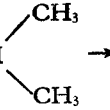
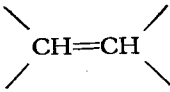
葫芦茶系豆科植物 *Desmodium triquetrum* (L.) DC. 的全草, 为一常用中药。味微苦、涩、凉。能清热解毒、消积利湿、杀虫防腐, 用于治疗感冒发热、咽喉肿痛、肾炎、黄疸肝炎、肠炎、细菌性痢疾、妊娠呕吐<sup>[4,5]</sup>、钩虫病<sup>[3]</sup>。葫芦茶提取物具有破坏 HBsAg 作用<sup>[6]</sup>, 对金黄色葡萄球菌等多种细菌有抑制作用<sup>[5]</sup>。葫芦茶叶中含鞣质 7.1—8.6%、SiO<sub>2</sub> 0.5—2.3%、K<sub>2</sub>O 1.3—3.0%<sup>[3]</sup>。我们经提取分离得三个结晶性化合物, 通过化学及光谱分析, 分别鉴定为木栓酮 (friedelin I)、表木栓醇 (epi-friedelinol II)、豆甾醇 (stigmasterol III)。上述三个成分在葫芦茶中均系首次分离得到。

结晶 I mp. 267—268°C, 分子式 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O (M<sup>+</sup> 426.3874)。IR 有 CH<sub>3</sub> (2870、1385 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>2</sub> (2930、1460 cm<sup>-1</sup>), C=O (1711 cm<sup>-1</sup>) 的吸收特征; <sup>1</sup>H-NMR 亦可见 C<sub>13</sub> 氢的化学位移在 δ2.26 的四重峰及高场八个甲基的吸收峰; MS 的主要碎片为 m/z 341, 302, 273, 205, 提示具有木栓酮骨架特征峰<sup>[7,10]</sup>, 上述光谱数据均与文献报道木栓酮 (friedelin) 一致<sup>[2]</sup>, 证明结晶 I 为木栓酮。

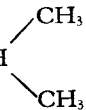
结晶 II mp. 291°C, 分子式 C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O (M<sup>+</sup> 428.4026); IR 有 OH (3480 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub> × (2960、2880、1385 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>2</sub> (2940、1450 cm<sup>-1</sup>), 环的骨架振动 (1048、1000、980 cm<sup>-1</sup>) 的吸收特征; <sup>1</sup>H-NMR δ1.55 为一个氢的单峰加重水后消失, 说明分子中有一个羟基, 高场可见八个甲基的吸收峰; MS 的主要碎片为 m/z 413 (M-CH<sub>3</sub>), 410 (M-H<sub>2</sub>O), 395 (M-CH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O), 275, 207 提示具有表木栓醇骨架特征峰。其单乙酰化物 mp. 296—299°C, 分子式 C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub> (M<sup>+</sup> 470); IR (KBr) OH 峰 (3480 cm<sup>-1</sup>) 消失, 出现 C=O

(1731 cm<sup>-1</sup>) 的特征吸收; <sup>1</sup>H-NMR δ1.55 的单峰消失, δ2.03 出现 CH<sub>3</sub>-C(=O)- 单峰。综上所述光谱数据均与文献报道表木栓醇 (epifriedelinol) 一致<sup>[1,9]</sup> 证明结晶 II 为表木栓醇。

结晶 III mp. 153—156°C, 分子式 C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O (M<sup>+</sup> 412.3705), UV 显示有孤立双键;

IR 呈现 OH(3430 $\text{cm}^{-1}$ ), CH<sub>2</sub>(2875、1383 $\text{cm}^{-1}$ ), CH<sub>2</sub>(2945、1465 $\text{cm}^{-1}$ ), CH  (1383、1370 $\text{cm}^{-1}$ ),  (3035、970 $\text{cm}^{-1}$ ) 及环的骨架振动 (1065、960 $\text{cm}^{-1}$ )

的特征吸收; <sup>1</sup>H-NMR δ0.68—2.31(m) 为甾体骨架上 CH 及 CH<sub>2</sub> 化学位移近似形成的一个“山脊”,上面具有甲基峰, δ1.92 为一个氢的单峰是一个羟基, δ3.50 为 C<sub>3</sub> 氢的化学位移,是与 OH 同处于一个碳上, δ4.98—5.38(3H, 3×CH=); MS 的主要碎片为 m/z

369 (M—CH ) , 351 (369—H<sub>2</sub>O), 273(M—C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>), 255(273—H<sub>2</sub>O), 上述光谱数

据与文献报道豆甾醇 (stigmasta-5, 22-dien-3β-ol 或 stigmasterol) 相符<sup>[9]</sup>, 因此证明结晶 III 为豆甾醇。

## 实 验 部 分

用柳本微量熔点仪 MP-500 型测定熔点(未加校正);比旋光度用 W<sub>22</sub> 自动指示旋光仪测定;紫外光谱用 P-E Lamboa 5 型紫外可见分光光度计测定;红外光谱用 SP-100 型或用 Nicolet 5DX 红外光谱仪 KBr 压片测定,核磁共振谱用 JEOL-FX90Q 型核磁共振仪测定,均用 TMS 内标, CDCl<sub>3</sub> 为溶剂。质谱用 VG ZAB-HS 质谱仪测定。薄层层析用青岛海洋化工厂生产的硅胶 H。柱层析用上海五四农场化工厂生产的层析硅胶 (100—160 目, 60—200 目)。

### (一) 提取分离

葫芦茶茎粗粉 5kg, 用 95% 乙醇渗漉,回收乙醇,得乙醇提取物 270g, 加硅藻土拌匀,置索氏提取器中分别用石油醚 (60—90℃) 和醋酸乙酯回流提取,并分别处理。

石油醚提取液浓缩至小体积加入丙酮稀释,放置析出沉淀物 750mg, 拌硅胶行柱层析,以石油醚-氯仿(6:4)混合溶剂洗脱,第 3 流份得结晶 (I) (0.13g), 第 4—7 流份得结晶 (II) (0.43g)。

醋酸乙酯提取物 21g, 行硅胶柱层析,用石油醚,石油醚-氯仿(8:2)依次洗脱,放置析晶,然后用石油醚重结晶,得结晶 (III) (0.26g)。

### (二) 鉴定

结晶 I (木栓酮) 无色针状结晶, mp. 267—268℃ (石油醚-氯仿),  $[\alpha]_D^{20}$  -21.5 (c 0.35, CHCl<sub>3</sub>)。2,4-二硝基苯肼试剂呈阳性反应。C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O (M<sup>+</sup>426.3874); UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm(log ε): 284(1.47), 231(1.47); IRν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> (cm<sup>-1</sup>): 2870、1385(CH<sub>3</sub>), 2930、1460 (CH<sub>2</sub>), 1711 (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.72—1.18(m, 8×CH<sub>3</sub>), 1.27—1.56(m, 23 个脂肪 H), 2.26 (C<sub>4</sub>-H), 2.36(2H, m, C<sub>2</sub>-H); MS m/z: 426(M<sup>+</sup>), 411 (M—CH<sub>3</sub>), 341, 302, 273, 205, 109(100%)。

结晶 II (表木栓醇) 无色六角形片状结晶, mp. 291℃ (石油醚-氯仿), Liebermann-Buchard 阳性反应。C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O (M<sup>+</sup>428.4026); IRν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3480(OH), 2960, 2880,

1385(CH<sub>3</sub>), 2940, 1450(CH<sub>2</sub>), 1048, 1000, 980(环的骨架振动); <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)δ: 0.86(s, 3H), 0.96(s, 6H), 1.00(s, 9H), 1.09(s, 3H), 1.17(s, 3H), 1.27—1.48(m, 11x CH<sub>2</sub>), 1.55(1H, s, OH, D<sub>2</sub>O 交换后消失), 3.74(1H, C<sub>3</sub>-H); MS m/z: 428(M<sup>+</sup>), 413, 395, 275, 207, 165(100%)。结晶 II 用醋酐吡啶乙酰化得结晶, mp. 296—299°C; IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>(cm<sup>-1</sup>): 1731(C=O), 红外显示无 OH 峰; <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)δ: 2.03(s, 3H, —C—CH), 核磁氢谱显示无 OH 峰; MS m/z: 470(M<sup>+</sup>)。



结晶 III(豆甾醇)无色针状结晶, mp. 153—156°C(石油醚), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -42.8°(c 0.14, CHCl<sub>3</sub>)。C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O (M<sup>+</sup>412.3705); UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup>nm(log<sub>10</sub>ε): 208(3.19); IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>(cm<sup>-1</sup>): 3430

(OH), 2875, 1383(CH<sub>3</sub>), 2945, 1465(CH<sub>2</sub>), 1383, 1370(CH  $\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ ), 3035, 970

(CH=CH  $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ ), 1065, 960(环的骨架振动); <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)δ: 0.68—2.31(m, 43

个脂肪 H), 1.92(1H, s, OH), 3.50(1H, 宽单峰 C<sub>3</sub>-H), 4.98—5.38(3H, m, 3×

CH=); MS m/z: 412(M<sup>+</sup>), 369(M, —CH  $\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ ), 351(369, -H<sub>2</sub>O), 273(M, -C<sub>10</sub>×

H<sub>19</sub>), 255(273, -H<sub>2</sub>O)。

### 参 考 文 献

- [1] 于德泉、康怀萍, 1983: 华泽兰化学成分研究。中草药, 14(3): 4—6。
- [2] 白亦莉、姜伟、刘永溢, 1985: 大叶斑鸠菊化学成分的研究。中草药, 16(12): 2—4。
- [3] 江苏新医学院, 1977: 中药大辞典(第一版), 上海人民出版社, 下册, 第 2306 页。
- [4] 全国中草药汇编编写组, 1975: 全国中草药汇编, 上册。人民卫生出版社, 北京, 第 831 页。
- [5] 南京药学院〈中草药〉编写组, 1976: 中草药学, 中册。江苏人民出版社, 南京, 第 467 页。
- [6] 谢蕾、陈思东、张冠群、梁锡辉、杨其蓝, 1986: 葫芦茶对 HBsAg 破坏的检查报告。广东医学院学报, 2: 78—79。
- [7] Budzikiewicz, H., J. M. Wilson, and Carl Djerassi, 1963: Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. XXXII: Pentacyclic triterpenes. *J. American Chem. Soc.*, 85(20): 3688。
- [8] Hirota, H., Y. Moriyama, T. Tsuyuki, Y. Tanahashi, T. Takahashi, Y. Katoh and H. Satoh, 1975: The high resolution mass spectra of shionane and friedelane derivatives. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48(8): 1884—1888。
- [9] Sadtler Research Laboratories, 1982: Sadtler Standard N. M. R. Spectra Vols. 61—62: 35602M. Sadtler Research Laboratories, Inc., America。
- [10] Yamaguchi, K., 1970: Spectral Data of Natural Products, Volume I. Elsevier Publishing Company, Amsterdam London, New York p. 150。

## STUDIES ON THE CONSTITUENTS OF *DESMODIUM TRIQUETRUM* (L.) DC.

Yang Qi-wen, Liang Xi-hui and Wang Ya-ping

(Pharmaceutical Department, Guangdong Medical & Pharmaceutical College, Guangzhou 510224)

### Abstract

Three crystalline compounds have been isolated from the *Desmodium triquetrum* (L.) DC. On the basis of their spectroscopic data and chemical correlations, the structures have been identified as friedelin (I), epi-friedelinol (II), stigmaterol (III). They were obtained for the first time from the *Desmodium triquetrum* (L.) DC.

**Key words** *Desmodium triquetrum* (L.) DC.; Friedelin; Epifriedelinol; Stigmaterol

---

### 海南人民出版社《芳香植物及其化学成分》征订启事

本书是记述我国 418 种芳香植物的专著,对我国芳香植物资源开发利用具有一定参考价值的基本资料。由中国科学院华南植物研究所朱亮锋副研究员、陆碧瑶、李毓敬高级工程师和贾良智研究员共同编著。内容包括概论、各论和附表等部分。概论中扼要地叙述了我国芳香植物资源、芳香植物体内精油含量及其成分的变化对利用植物原料的影响;各论部分按植物分科排列,对其形态特征、产地生境、精油含量及主要化学成分和用途进行了描述,并部分附气相色谱图;附表内列有 158 种芳香植物的精油含量和化学成分等。每本定价 4.80 元。欲订购者,请速汇款至:广州市环市中路小北下塘西胜街广州市科协林道君同志收。或银行汇款请寄:

开户银行: 工商行大德办小北分理处

帐号: 144-108-352-7