

文章编号: 1006-2858(2011)11-0871-04

瓜蒌化学成分的分离与鉴定

范雪梅, 陈刚, 郭丽娜, 卢轩, 苏姗姗, 裴月湖

(沈阳药科大学 中药学院 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 目的 研究葫芦科栝楼属植物栝楼果实体积分数为90%乙醇提取物的正丁醇部分,对其中的化学成分进行分离鉴定。方法 利用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱(Sephadex LH-20)、反相中低压柱色谱、制备高效液相色谱(PRE-HPLC)等手段进行分离纯化,根据理化性质和光谱数据对化合物进行了结构鉴定。结果 从瓜蒌的正丁醇萃取部分分离得到10个化合物,分别鉴定为:甲基- β -D-吡喃果糖苷(methyl- β -D-frucopyranoside **1**)、乙基- β -D-吡喃果糖苷(ethyl- β -D-frucopyranoside **2**)、正丁基- β -D-吡喃果糖苷(*n*-butyl- β -D-fructopyranoside **3**)、乙基- β -D-呋喃葡萄糖苷(ethyl- β -D-glucopyranoside **4**)、正丁基- α -D-呋喃果糖苷(*n*-butyl- α -D-fructofuranoside **5**)、正丁基- β -D-呋喃果糖苷(*n*-butyl- β -D-fructofuranoside **6**)、bluemenol A (**7**)、cucumegastigmanes I (**8**)、5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural **9**)、5,5'-双氧甲基呋喃醛(5,5'-oxybis(methylene) difurfural **10**)。结论 化合物**1-8**均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 瓜蒌; 正丁醇层; 结构鉴定

中图分类号: R 914 文献标志码: A

瓜蒌为葫芦科栝楼属植物栝楼(*Trichosanthes kirilowii* Maxim.)和双边栝楼(*Trichosanthes rosthornii* Harms)的成熟果实。性味甘、微苦、寒;归肺、胃、大肠经。清热涤痰、宽胸散结、润燥滑肠。《名医别录》记载“胸痹,悦泽人面”,《本草纲目》记载“润肺燥,降火,治咳嗽,涤痰结,利咽喉,止消渴,利大肠,消痈肿疮毒”,用于肺热咳嗽、痰浊黄稠、胸痹心痛、结胸痞满、乳痛、肺痛、肠痈肿痛、大便秘结等。近年来对其化学成分的报道已经很多,为进一步阐明其化学成分,本文作者对其化学成分进行了研究,从其提取物中分离鉴定了10个化合物,分别鉴定为:甲基- β -D-吡喃果糖苷(methyl- β -D-frucopyranoside **1**)、乙基- β -D-吡喃果糖苷(ethyl- β -D-frucopyranoside **2**)、正丁基- β -D-吡喃果糖苷(*n*-butyl- β -D-fructopyranoside **3**)、乙基- β -D-呋喃葡萄糖苷(ethyl- β -D-glucopyranoside **4**)、正丁基- α -D-呋喃果糖苷(*n*-butyl- α -D-fructofuranoside **5**)、正丁基- β -D-呋喃果糖苷(*n*-butyl- β -D-fructofuranoside **6**)、bluemenol A (**7**)、cucumegastigmanes I (**8**)、5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural **9**)、5,5'-双氧甲基呋喃

醛(5,5'-oxybis(methylene) difurfural **10**)。化合物**1-8**为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与试剂

Bruker AX-300 核磁共振波谱仪(TMS 为内标,瑞士 Bruker 公司)、Sephadex LH-20 凝胶色谱(瑞士 Pharmacia 公司)、LC-40ATvp 分析型高效液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司)、LC-8A 制备型高效液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司)。

色谱用硅胶(青岛海洋化工厂),所用试剂均为分析纯。

实验所用药材购自河北安国药市,由沈阳药科大学孙启时教授鉴定为栝楼(*Trichosanthes kirilowii* Maxim.)的果实(药材样本现保存在本教研室)。

2 提取与分离

取栝楼果实 20 kg,经体积分数为90%的乙醇溶液加热回流提取3次,每次2 h,减压回收溶剂,浓缩后得醇提浸膏;将醇提浸膏加适量水分散,依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取得

收稿日期: 2011-03-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30873368)

作者简介: 范雪梅(1985-),女(汉族),新疆阿勒泰人,硕士研究生, E-mail fanxuemei198521@163.com; 裴月湖(1954-),男(汉族),山西翼城人,教授,主要从事海洋药物、天然药物化学研究, Tel. 024-23986485, E-mail peiyueh@vip.163.com。

到4个极性不同的部分,其中石油醚层浸膏110 g,氯仿层浸膏100 g,乙酸乙酯层浸膏45 g,正丁醇层浸膏500 g。正丁醇萃取物(500 g)经硅胶柱色谱, Sephadex LH-20 柱色谱及高效液相色谱

得化合物 **1** (20.9 mg)、**2** (10.6 mg)、**3** (2.1 mg)、**4** (7.0 mg)、**5** (81.3 mg)、**6** (3.3 mg)、**7** (5.8 mg)、**8** (3.0 mg)、**9** (8.6 mg)、**10** (10.2 mg)。化合物 **1-10** 的结构式见图1。

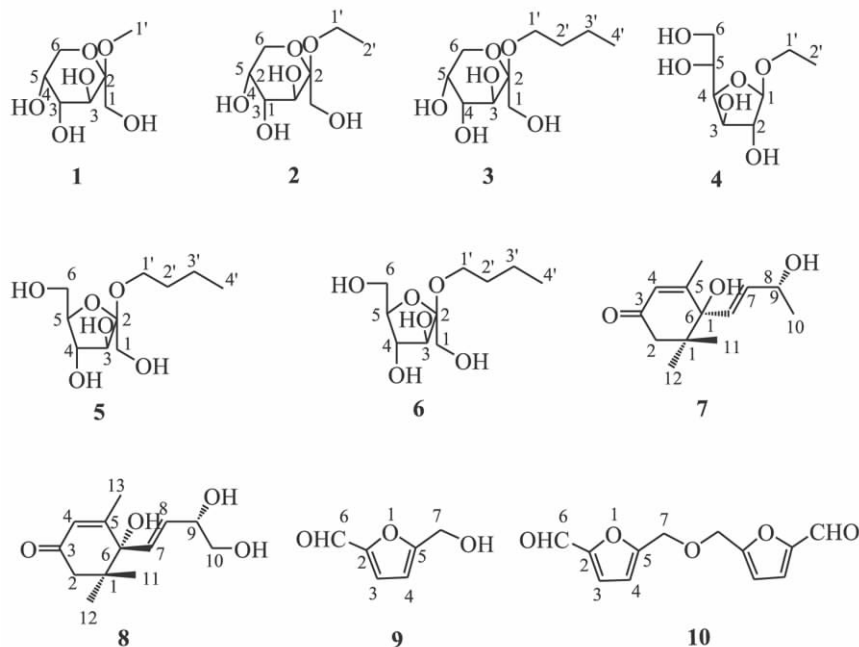


Fig. 1 Structures of compounds 1-10

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色固体粉末(甲醇), Molish 反应阳性, 用 HCl 水解后样品与果糖点于同一薄层板, R_f 值相同, 证明糖原部分为果糖。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 3.73 (1H, s, H-1a)、3.71 (1H, s, H-1b)、3.66 (1H, br-s, H-3)、3.56 (1H, dd, $J = 9.9, 3.0$ Hz, H-4)、3.53 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-5)、3.50 (2H, dd, $J = 12.0, 0.9$ Hz, H-6)、3.14 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 100.2 (C-2)、69.5 (C-3)、69.4 (C-4)、69.0 (C-5)、63.9 (C-6)、61.7 (C-1)、48.0 ($-\text{OCH}_3$)。波谱数据与文献[1]报道一致, 故鉴定该化合物为甲基- β -D-吡喃果糖苷 (methyl- β -D-frucopyranoside)。

化合物 **2**: 白色结晶(甲醇), Molish 反应阳性, 用 HCl 水解后样品与果糖点于同一薄层板, R_f 值相同, 证明糖原部分为果糖。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 1.07 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-2'), 3.42 (2H, m, H-1'), 3.46 ~ 3.73 (7H, m, H-1, 3, 4, 5, 6); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 100.4 (C-2)、69.4 (C-3)、69.1 (C-4)、69.0 (C-

5)、63.9 (C-6)、62.2 (C-1)、55.3 (C-1')、15.7 (C-2')。波谱数据与文献报道一致[2], 故鉴定该化合物为乙基- β -D-吡喃果糖苷 (ethyl- β -D-frucopyranoside)。

化合物 **3**: 无色针晶(甲醇), Molish 反应阳性, 用 HCl 水解后样品与果糖点于同一薄层板, R_f 值相同, 证明糖原部分为果糖。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0.87 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-4'), 1.31 (2H, m, H-3'), 1.47 (2H, m, H-2'); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 100.2 (C-2)、69.5 (C-4)、69.3 (C-3)、69.2 (C-5)、63.9 (C-6)、62.2 (C-1)、59.5 (C-1')、32.0 (C-2')、19.1 (C-3')、14.0 (C-4')。波谱数据与文献报道一致[2-3], 故鉴定该化合物为正丁基- β -D-吡喃果糖苷 (*n*-butyl- β -D-fructopyranoside)。

化合物 **4**: 黄色油状物(甲醇), Molish 反应阳性, 用 HCl 水解后样品与葡萄糖点于同一薄层板, R_f 值相同, 证明糖原部分为葡萄糖。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 4.68 (s, H-1)、3.88 (1H, br-s, H-3)、3.83 (1H, dd, $J = 8.4, 4.2$ Hz, H-4)、3.79 (1H, s, H-2)、3.72 (1H, m, H-5)、3.71 (1H, m, H-6b)、3.65 (2H, m, $-\text{CH}_2-$)、3.61 (1H,

dd, H-6a)、1.11 (3H, dt, $J = 6.9$ Hz, -CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 108.8 (C-1)、81.2 (C-4)、80.8 (C-2)、75.5 (C-3)、69.9 (C-5)、63.8 (-CH₂)、62.8 (C-6)、15.3 (-CH₃)。波谱数据与文献报道一致^[4], 故鉴定该化合物为乙基- β -D-呋喃葡萄糖苷 (ethyl- β -D-glucofuranoside)。

化合物 5: 黄色油状物 (甲醇), Molish 反应阳性, 用 HCl 水解后样品与果糖点于同一薄层板, Rf 值相同, 证明糖原部分为果糖。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 0.86 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-4'), 1.35 (2H, m, H-3'), 1.47 (2H, m, H-2'), 3.44 (2H, m, H-1'), 3.85 (1H, br-s, H-3), 3.68 (1H, m, H-5), 3.64 (1H, m, H-4), 3.55 (2H, d, H-1), 3.50 (2H, m, H-6); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 107.3 (C-2)、82.4 (C-5)、81.5 (C-3)、76.8 (C-4)、61.4 (C-6)、60.4 (C-1)、60.1 (C-1'), 32.0 (C-2'), 19.1 (C-3'), 14.0 (C-4')。波谱数据与文献报道一致^[5], 故鉴定该化合物为正丁基- α -D-呋喃果糖苷 (*n*-butyl- α -D-fructofuranoside)。

化合物 6: 白色粉末 (甲醇), Molish 反应阳性, 用 HCl 水解后样品与果糖点于同一薄层板, Rf 值相同, 证明糖原部分为果糖。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 0.86 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-4'), 1.32 (2H, m, H-3'), 1.47 (2H, m, H-2'), 3.96 (1H, d, H-3), 3.70 (1H, m, H-5), 3.55 (1H, dd, $J = 9.1, 2.4$ Hz, H-4), 3.35 ~ 3.53 (6H, m, H-1, 6, 1'); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 104.1 (C-2)、82.1 (C-5)、76.6 (C-3)、75.6 (C-4)、63.2 (C-6)、61.3 (C-1)、60.4 (C-1'), 32.2 (C-2'), 19.1 (C-3'), 14.1 (C-4')。波谱数据与文献报道一致^[6], 故鉴定该化合物为正丁基- β -D-呋喃果糖苷 (*n*-butyl- β -D-fructofuranoside)。

化合物 7: 无色油状物 (甲醇), 10% 硫酸乙醇溶液显棕黄色, $[\alpha]_D^{20} + 164.2$ (c 18.7, MeOH)。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中, 有 δ 5.76 (1H, s) 为 C-4 位不饱和碳上的氢信号、 δ 5.66 (1H, d, $J = 15.6$ Hz)、 δ 5.60 (1H, d, $J = 15.6$ Hz) 分别为 C-7、C-8 位不饱和双键上的氢信号 δ 2.35 (1H, d, $J = 16.8$, Hb-2)、2.04 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, Ha-2) δ 1.79 (3H, d, $J = 0.9$ Hz, H-13)、1.10 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-10)、0.92 (3H, s, H-11)、0.90 (3H, s, H-12)、4.16 (1H, m, H-9)。在

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中 δ 197.6 (C-3) 为羰基碳信号 δ 164.6 (C-5)、136.0 (C-8)、128.1 (C-7)、125.6 (C-4) 为 2 组烯碳信号。 δ 78.0 (C-6) 连氧季碳信号 δ 24.2 (C-10)、24.1 (C-12)、23.2 (C-11)、19.1 (C-13) 分别为 4 个甲基碳信号 δ 66.3 (C-9)、49.5 (C-2)、41.1 (C-1)。以上数据与文献 [7, 8] 报道的 blumenol A 波谱数据基本一致, 故鉴定该化合物为 blumenol A。

化合物 8: 黄色油状物 (甲醇), $[\alpha]_D^{20} + 91.6$ (c 10.0 MeOH)。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中, 有 δ 5.70 (1H, s) 为 C-4 位不饱和碳上的氢信号 δ 5.76 (1H, dd, $J = 15.9$ Hz, 1.1 Hz) 和 5.68 (1H, dd, $J = 15.9$ Hz, 5.7 Hz) 推测为 1 组反式烯烃质子信号 δ 0.90 (3H, s) 和 0.92 (3H, s) 推测为 2 个甲基质子信号 δ 1.80 (3H, d, $J = 1.2$ Hz) 推测为一连在双键上的甲基质子信号 δ 2.36 (1H, d, $J = 16.8$ Hz) 和 2.03 (1H, d, $J = 16.8$ Hz) 为环内同碳上的耦合氢 δ 4.00 (1H, m) 为 1 个连氧次甲基质子信号。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中 δ 197.5 (C-3) 为一羰基碳信号 δ 164.4 (C-5)、131.9 (C-7)、130.1 (C-8)、125.6 (C-4) 为 4 个烯碳信号, 以及 δ 78.1 (C-6)、71.9 (C-9)、66.2 (C-10)、49.5 (C-2)、41.0 (C-1)、24.0 (C-12)、23.1 (C-11)、19.1 (C-13)。以上数据与文献 [9] 报道的 cucumegastigmanes I 波谱数据基本一致, 因此鉴定该化合物为 cucumegastigmanes I。

化合物 9: 无色油状物 (甲醇), 体积分数为 10% 的硫酸乙醇溶液显墨绿色。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中给出 δ 7.46 (1H, d, $J = 3.6$ Hz)、6.58 (1H, d, $J = 3.6$ Hz) 推测为 5-羟甲基糠醛呋喃环上 3、4 位上的氢信号 δ 9.53 (1H, s) 推测为醛氢信号 δ 5.55 (1H, t) 推测为醇羟基氢信号 δ 4.49 (2H, d) 推测为 5-羟甲基糠醛的羟甲基氢信号。与 5-羟甲基糠醛标准品共薄层 Rf 一致, 故鉴定为 5-羟甲基糠醛 (5-hydroxymethylfurfural)。

化合物 10: 黄色油状物 (甲醇)。EI-MS 中给出分子离子峰 m/z 234 [M]⁺ 结合氢谱、碳谱, 推测其分子式 C₁₂H₁₀O₅。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) 谱图中给出 δ 7.48 (1H, d, $J = 3.6$ Hz)、6.59 (1H, d, $J = 3.6$ Hz) 推测为 5-羟甲基糠醛呋喃环上 3、4 位氢质子信号 δ 9.53 (1H, s) 推测为

醛氢信号 δ 4.50 (2H, s) 推测为 5-羟甲基糠醛的羟甲基氢信号。 ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) 谱图中给出 6 个碳信号, δ : 179.7、159.4、153.9、123.1、113.5、65.0。根据其分子量及波谱数据, 与文献[10]对照, 波谱数据基本一致, 故鉴定化合物为 5,5'-双氧甲基呋喃醛(5,5'-oxybis(methylene) difurfural)。

参考文献:

- [1] 朱伟明, 尹成芳, 王颂, 等. 美飞蛾藤 (*Poranaspeta-bilis* Kurz) 植物中的化学成分[J]. 天然产物研究与开发 2001, 13(5): 1-4.
- [2] 刘学杰, 仲英, 王姣. 线叶蓟的化学成分研究[J]. 中草药 2009, 40(6): 874-876.
- [3] SEUNG Y L, SANG U C, JEI H L, et al. A new phenylpropane glycoside from the rhizome of *sparganiumstoloniferum* [J]. Arch Pharm Res, 2010, 33(4): 515-521.
- [4] FURNEAUX R H, MARTIN B, RENDLE P M, TAY-LOR C M. Glucofuranosylation with penta-*O*-propionyl- β -*D*-glucofuranose [J]. Carbohydr Res, 2002, 337(21-23): 1999-2004.
- [5] 于明, 李锐. 黑果腺肋花楸幼苗的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报 2006, 23(7): 425-426.
- [6] ZHANG Cheng-zhong, XU Xiu-zhi, LI Chong. Fructosides from cynomorium songaricum [J]. Phytochemistry, 1996, 41(3): 975-976.
- [7] 张瑜, 崔炯谟, 朴虎日, 等. 苦瓜中新化合物的化学研究[J]. 中草药 2009, 40(4): 509-512.
- [8] 许小红, 阮宝强, 蒋山好, 等. 笔管草中 Megastigmane 及黄酮苷类化学成分[J]. 中国天然药物, 2005, 3(2): 93-96.
- [9] KAI H, BABA M, OKUYAMA T. Two new megastigmanes from the leaves of cucumis sativus [J]. Chem Pharm Bull 2007, 55(1): 133-136.
- [10] KONG Ling-yi, SHAO Chun-jie, XU Jing-da. Chemical constituents of the root of *Acanthopanax esiliforus* [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 1988, 19(11): 2-5.

Isolation and identification of chemical constituents from *Trichosanthes kirilowii* Maxim.

FAN Xue-mei, CHEN Gang, GUO Li-na, LU Xuan, SU Shan-shan, PEI Yue-hu

(School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract: **Objective** To isolate and identify the chemical constituents of the butanol extract part of the *Trichosanthes kirilowii* Maxim. ethanol extract. **Methods** The chemical constituents of *T. kirilowii* Maxim. were studied by multiple chromatographic techniques (such as silica gel chromatography, Sephadex LH-20, and HPLC etc.). These compounds were identified by analysis of the spectral data and chemical properties. **Results** On the basis of physico-chemical evidence and spectral analysis, the structures of the 10 compounds were identified as follow: methylmethyl- β -*D*-frucopyranoside (1), ethylethyl- β -*D*-frucopyranoside (2), *n*-butylbutyl- β -*D*-fructopyranoside (3), ethyl- β -*D*-glucofuranoside (4), *n*-butylbutyl- α -*D*-fructofuranoside (5), *n*-Butylbutyl- β -*D*-fructofuranoside (6), blumenol A (7), cucumegastigmanes I (8), 5-hydroxymethylfurfural (9), 5,5'-oxybis(methylene) difurfural (10). **Conclusions** Among yielded compounds, compounds 1-8 were isolated from this genus for the first time.

Key words: *Trichosanthes kirilowii* Maxim.; butanol extract; structure identification