

黄连木叶醚提物的化学成分研究

河北医学院植化教研室(石家庄, 050017) 史清文 左春旭*

提要 黄连木是漆树科植物, 我们从黄连木叶的乙醚提取部份分得三个化合物, 经红外、紫外、核磁和质谱分析, 鉴定为没食子酸乙酯、间双没食子酸乙酯和槲皮素, 前两个化合物是首次从该植物中分离得到。

关键词 漆树科; 黄连木; 槲皮素; 没食子酸乙酯; 间双没食子酸乙酯。

黄连木在我国除东北和内蒙古以外其余各省均有分布。黄连木叶具有清热解毒作用, 民间很多地方以之代茶, 并有“黄连茶”之称^[1,2]。《物理小识》记载其叶“治痢、霍乱”^[3]。

黄连木的化学研究始于六十年代, 日本学者从黄连木的心材中分离出漆树黄酮、黄颜色木素、槲皮素、紫杉黄酮、 β -谷甾醇和没食子酸^[4]。除此之外对黄连木叶的化学研究缺乏报道, 鉴于黄连木在我国大部分地区是以其叶入药, 青岛地区用黄连木叶治疗急性胃肠炎、痢疾、支气管炎和泌尿系感染等疾病^[5], 我们对黄连木叶的化学成分进行了研究, 从其甲醇提取物的乙醚萃取液中经硅胶柱层析分得三个化合物, 经紫外、红外、核磁和质谱分析分别鉴定为没食子酸乙酯、间双没食子酸乙酯和槲皮素, 其中没食子酸乙酯和间双没食子酸乙酯为首次从该植物中分离得到。

实验部分

熔点用 x_4 型熔点测定显微镜进行测定(均未校正), 紫外光谱用 PHILIPS PU8800 型分光光度计以甲醇为溶剂按标准方法^[6]测定; 红外光谱用 PERKIN-ELMER 783 型红外光谱仪测定; 溴化钾压片; 质谱用 JMS-

Dx 300 型质谱仪测定; 核磁共振波谱用 JNB-FX100 型核磁共振仪测定, TMS 作内标, $DM\dot{S}O-d_6$ 作溶剂, 化学位移 δ 值 ppm; 偶合常数 J 值单位 Hz。层析用硅胶(160~200 目)青岛海洋化工厂产品, 湿法装柱, 常压洗脱, 洗脱剂为不同比例的氯仿: 甲醇: 甲酸, 化学试剂分析纯。

一、提取与分离

黄连木叶 1988 年 9 月采于青岛崂山, 经青岛市药检所张修真主任药师鉴定为漆树科 Anacardiaceae 植物黄连木 *Pistacia chinensis* Bunge。取黄连木叶 4.7 kg, 用甲醇回流近无色得甲醇提取物约 1500 g, 取 100 g 溶于水, 用乙醚萃取, 得乙醚萃取物 57 g, 硅胶拌料后上硅胶柱层析(5 × 40 cm, 硅胶约 200 g), 用不同比例的氯仿: 甲醇: 甲酸梯度洗脱, 依次得槲皮素(225 mg), 没食子酸乙酯(205 mg), 间双没食子酸乙酯(48 mg)。

二、结构测定

1. 槲皮素: 氯仿甲醇重结晶得黄色针晶, 盐酸—镁粉反应呈粉红色, 三氯化铁反应呈黄绿色, 二氯氧锆反应阳性, 加枸橼酸颜色不退。熔点 314~316℃。

UV λ_{max}^{MeOH} nm: 254, 372; MeONa: 270, 412; $AlCl_3$: 268, 435; $AlCl_3/HCl$:

* 山东省医学科学院药物研究所

264, 424, NaOAc; 270, 378; NaOAc/
 H_3BO_3 ; 258, 388; IR $V_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400,
3300, 1660, 1610, 1560, 1510, 1450, 1320,
1260, 1200, 1170, 1010, 860, 830. NMR
(DMSO- d_6) δ : 12.4(1H, S), 7.66(1H,
d, $J=2\text{Hz}$), 7.56(1H, dd, $J=2\text{Hz}$, 8Hz),
6.90(1H, d, $J=8\text{Hz}$), 6.38(1H, d, $J=$
2Hz), 6.18(1H, d, $J=2\text{Hz}$), 10.56(1H,
S), 8.88(1H, S). MS(m/z): 302(100),
301(25.54), 153(19.54) 137(10.44), 57
(10.49)。根据以上数据推定该化合物为槲
皮素。

2. 没食子酸乙酯: 稀乙醇重结晶得无色
针晶, 与三氯化铁试剂反应呈兰色, 熔点
154~155 $^{\circ}\text{C}$ 。

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 272; MeONa: 316;
 AlCl_3 : 300; AlCl_3/HCl : 272; NaOAc/
 H_3BO_3 : 294. IR $V_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3450, 3300,
1710, 1620, 1530, 1460, 1320, 1250, 1200,
865. NMR(DMSO- d_6) δ : 6.94(2H, S),
4.17(2H, q, $J=8\text{Hz}$), 1.23(3H, t, $J=$
8Hz); MS(m/z , %): 198(M^+ , 44.51),
170(16.92), 153(100), 125(17.04), 79
(6.70)。根据以上数据推定该化合物为没食
子酸乙酯。

3. 间双没食子酸乙酯: 丙酮重结晶得无
色针晶, 熔点161~163 $^{\circ}\text{C}$, 易溶于甲醇, 乙
醇和丙酮, 与三氯化铁反应呈兰黑色。

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 273; MeONa: 316;
 AlCl_3 : 299; AlCl_3/HCl : 273; NaOAc:
273; NaOAc/ H_3BO_3 : 296. IR $V_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} :
3400, 3340, 1705, 1620, 1600, 1530, 1440,
1320, 1220, 1190, 1180, 1020, 880, 860;
MS(m/z): 368(M^+ , 10.2), 198(45.3);
170(17.02), 153(100), 125(16.41)。NMR
(DMSO- d_6) δ : 7.08(2H, S), 7.14(1H,
d, $J=2\text{Hz}$), 7.34(1H, d, $J=2\text{Hz}$), 4.24
(2H, q, $J=8\text{Hz}$), 1.28(3H, t, $J=8\text{Hz}$)。
根据以上数据推定该化合物为间双没食子酸
乙酯。

致谢

崂山药材种植场刘作欣同志协助采集药
材, 青岛药检所张修真主任药师鉴定药材原植物学名, 山
东医科大学田进国、姜林同志测定IR, UV, 中科院化学
所王光辉、李立璞二同志测定NMR和MS。

参 考 文 献

- [1] 侯宽昭: 中国种子植物科属词典。第2版, 北
京: 科学出版社 1982; 381
- [2] 云南植物研究所编著: 云南植物志。第1版,
北京: 科学出版社 1977; 369
- [3] 江苏新医学院编: 中药大辞典(下册)。第1版,
上海: 上海人民出版社 1977; 2050
- [4] Tadakazu Hiroshi et al, Chem. Abstr.
1967; 67:50147m
- [5] 青岛中草药手册编写组: 青岛中草药手册,
1975; 244
- [6] Mabry T. J. and Markham K. R., The
Systematic Identification of Flavonoids,
Springer, New York. 1970, pp41-56