

# 蝙蝠葛茎叶化学成分的初步研究

刘 瑞<sup>1</sup>, 马养民<sup>2\*</sup>, 张弘弛<sup>1</sup>

(1. 山西大同大学 农学与生命科学学院, 山西 大同 037009; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 咸阳 712081)

**摘 要:** 采用色谱等方法从蝙蝠葛(*Menispermum dauricum*)茎叶乙醇提取物的正丁醇部分分离得到了 5 个化合物, 其结构经光谱分析(MS、IR、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR)和化学分析方法确定为: 尖防己碱(Ⅰ)、青藤碱(Ⅱ)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷(Ⅲ)、山奈酚-3-O-β-D-葡萄糖苷(Ⅳ)和 β-胡萝卜素(Ⅴ)。其中化合物Ⅰ和Ⅱ在蝙蝠葛茎叶中为首次发现。

**关键词:** 蝙蝠葛; 化学成分; 生物碱; 黄酮

**中图分类号:** R284.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1001-7461(2010)05-0176-03

## Chemical Constituents of the Leaves and Stems from *Menispermum dauricum*

LIU Rui<sup>1</sup>, MA Yang-min<sup>2\*</sup>, ZHANG Hong-chi<sup>1</sup>

(1. College of Agronomy and Life Science, Shanxi Datong University, Datong, Shanxi 037009, China;

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xianyang, Shaanxi 712081, China)

**Abstract:** Five compounds were isolated from the n-butanol extract obtained by partitioning the ethanolic extract from the leaves and stems of *Menispermum dauricum* by chromatographic methods. On the basis of chemical reaction and spectral data (MS, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR), five compounds were elucidated as acutumine (Ⅰ), sinomenine (Ⅱ), quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside (Ⅲ), kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside (Ⅳ) and β-daucosterol (Ⅴ). Compound Ⅰ and compound Ⅱ are isolated from the leaves and stems of *M. dauricum* for the first time.

**Key words:** *Menispermum dauricum*; chemical constituent; alkaloids; flavones

蝙蝠葛(*Menispermum dauricum*)是传统中药植物, 其干燥根茎可作药用, 称“北豆根”。具有抗心律失常、降压、解痉和抗癌等作用<sup>[1-2]</sup>, 并从该植物中分离出了蝙蝠葛碱、蝙蝠葛诺林碱、蝙蝠葛可林碱、蝙蝠葛新可林碱、蝙蝠葛新诺林碱、蝙蝠葛苏林碱等一些有效成分<sup>[3-5]</sup>。但关于其茎叶化学成分的研究报道较少, 为了保护蝙蝠葛植物资源, 探索其地上部分的可利用程度, 对其地上部分化学成分进行了分析研究, 为进一步开发利用蝙蝠葛的地上资源提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

蝙蝠葛茎叶于 2006 年 8 月采自西安市翠华山,

样品由西北农林科技大学林学院韩恩贤研究员鉴定。样品经自然阴干后粉碎备用。

### 1.2 仪器与试剂

NOVA400 型超导核磁共振仪(TMS 为内标); ZAB-HS 型质谱仪(德国); PE-Spectrum One FT-IR 型红外光谱仪(KBr 压片); X-6 精密显微微量熔点测定仪; 三用紫外线分析仪(江阴市申港电光仪器厂); 旋转薄膜蒸发仪 W201B 型和 R502B 型。

石油醚(60~90℃)、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇、甲醇、碘、浓硫酸、碘化钾、碘化铊钾、碘化汞钾、硅钨酸、盐酸、三氯化铝等试剂均为分析纯。

柱层析硅胶(粒度 200~300 目), 薄层层析及柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂生产; Sedphadex-

收稿日期: 2009-10-26 修回日期: 2009-11-30

作者简介: 刘瑞, 女, 在读博士, 主要从事化学生物学方面的研究。

\* 通讯作者: 马养民, 男, 教授, 博士, 主要从事天然产物化学及有机合成方面的研究。E-mail: mym63@sina.com

LH-20 为上海维编科贸有限公司生产。

### 1.3 提取与分离

取阴干粉碎的蝙蝠葛茎叶 5 kg,用工业乙醇常温浸泡,乙醇用量每次 20 L 共浸泡 5 次,每次浸泡 3 d,合并提取液,减压浓缩得浸膏 170 g。将浸膏悬浮于 2.5 L 蒸馏水中,依次用石油醚(60 ~ 90 °C)、乙酸乙酯、正丁醇萃取。将得到的正丁醇萃取物(55 g)进行硅胶柱层析,以氯仿:甲醇系统梯度洗脱(体积比分别为 10:1, 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 0:1)得到 6 个部分(Fr. 1~Fr. 6)。Fr. 1 再上硅胶柱依次用氯仿:甲醇(体积比分别为 50:1, 50:2, 50:4, 10:1)洗脱得 4 部分(Fr. 1.1~Fr. 1.4),其中 Fr. 1.2 经反复硅胶和中性氧化铝柱层析得到较纯的化合物,重结晶后得纯品化合物 I (35 mg), Fr. 1.3 通过硅胶柱层析和 SephadexLH-20 凝胶并重结晶得纯品化合物 II (248 mg)。Fr. 2 用氯仿:甲醇(体积比分别为 10:1, 50:6, 50:8, 50:9, 5:1)硅胶柱梯度洗脱,共得 5 个部分(Fr. 2.1~Fr. 2.5),Fr. 2.2 经氯仿:甲醇反复柱层析得化合物 III (196 mg)和化合物 IV (8 mg)。Fr. 3 经多次硅胶柱层析,重结晶得化合物 V (20 mg)。

## 2 结果与分析

化合物 I:白色粉末(甲醇),mp 230 ~ 231 °C。与改良碘化铋钾反应,有橘红色沉淀生成;碘化汞钾试验,有浅黄色沉淀生成;碘-碘化钾试验,有棕色沉淀生成;硅钨酸试验,有白色沉淀生成;证明为生物碱。FAB-MS( $m/z$ ), 398 ( $M+H$ ), 分子量为 397 (398-1), 362 ( $M-Cl$ )。IR ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ), 3442 (-OH), 1683 (C=O) 和 1604 (C=O)。 $^1H$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 8.2 (1H,  $s$ , 1-OH), 5.5 (1H,  $s$ , H-3), 5.2 (1H,  $dd$ ,  $J=9.0, 5.2$  Hz, H-10), 5.0 (1H,  $s$ , H-1); 4.0 (3H,  $s$ ), 3.9 (3H,  $s$ ) 和 3.6 (3H,  $s$ ) 为 8-, 2-, 7-位甲氧基中氢的信号峰; 3.3 (1H,  $t$ ,  $J=9.4$  Hz, H-9'a), 2.5 (1H,  $d$ ,  $J=11.4$  Hz, H-5a), 2.4 (1H,  $m$ , H-15a), 2.3 (3H,  $s$ ) 为 -N-CH<sub>3</sub> 中质子信号峰, 1.5 (1H,  $m$ , H-14a)。 $^{13}C$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 200.1 (C-4), 192.6 (C-6), 189.0 (C-2), 159.9 (C-8), 138.3 (C-7), 105.4 (C-3), 72.4 (C-13), 67.6 (C-11), 60.8 (C-19), 60.3 (C-18), 59.5 (C-17), 69.9 (C-1), 67.6 (C-11), 57.4 (C-10), 52.9 (C-12), 51.5 (C-15), 46.2 (C-5), 40.9 (C-9), 38.0 (C-14), 36.5 (C-16)。其波谱数据与文献数值<sup>[6-7]</sup>基本一致,因此鉴定为尖防己碱。

化合物 II:白色针状结晶(甲醇),mp 162 ~ 163 °C。与改良碘化铋钾反应,有橘红色沉淀生成;碘化汞钾试验,有浅黄色沉淀生成;碘-碘化钾试验,有棕色沉淀生成;硅钨酸试验,有白色沉淀生成;证明为生物碱。FAB-MS( $m/z$ ), 330 ( $M+H$ ), 分子量为 329 (330-1), 314 ( $M-CH_3$ )。 $^1H$ -NMR (300 MHz, MeOD)  $\delta$ : 6.7 (1H,  $d$ ,  $J=6.2$  Hz, H-2), 6.5 (1H,  $d$ ,  $J=6.2$  Hz, H-1), 5.7 (1H,  $s$ , H-8), 4.7 (1H,  $d$ ,  $J=12.5$  Hz, H-5e), 3.8 (3H,  $s$ ), 3.5 (3H,  $s$ ) 为 3-, 7-位甲氧基中氢的信号峰; 3.2 (1H,  $m$ , H-9), 3.0 (2H,  $m$ , H-14, H-10e), 2.8 (1H,  $dd$ ,  $J=4.5, 15$  Hz, H-10a), 2.5 (1H,  $m$ , H-6a), 2.4 (3H,  $s$ ) 处为 -N-CH<sub>3</sub> 中质子信号峰, 2.1 (1H,  $m$ , H-16), 1.9 (2H,  $m$ , H-15)。 $^{13}C$ -NMR (300 MHz, MeOD)  $\delta$ : 195.1 (C-6), 152.0 (C-7), 145.8 (C-3), 145.2 (C-4), 130.0 (C-11), 122.3 (C-12), 117.9 (C-1), 116.2 (C-8), 109.6 (C-2), 56.5 (C-9), 55.2 (C-19), 54.0 (C-18), 48.5 (C-5), 47.0 (C-16), 45.2 (C-14), 41.4 (C-17), 40.2 (C-13), 35.0 (C-15), 24.0 (C-10)。其波谱数据与文献报道<sup>[8-9]</sup>的青藤碱数据基本一致,由此判断化合物 II 为青藤碱。

化合物 III:淡黄色片状结晶(甲醇),mp 230 ~ 232 °C。盐酸-镁粉试验:溶液显红色,反应呈阳性;盐酸-锌粉试验:溶液显紫红色,反应呈阳性;三氯化铝试验:溶液显鲜黄色,紫外光下显黄绿色荧光, Molish 反应呈阳性,因此推测其为黄酮苷类化合物。 $^1H$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.6 (1H,  $s$ , OH), 10.7 (1H,  $s$ , OH), 9.6 (1H,  $s$ , OH), 9.1 (1H,  $s$ , OH), 7.6 (1H,  $d$ ,  $J=3.0$  Hz, H-2'), 6.8 (2H,  $d$ ,  $J=4.0$  Hz, H-5', H-6'), 6.4 (1H,  $d$ ,  $J=1.5$  Hz, H-8), 6.2 (1H,  $d$ ,  $J=1.5$  Hz, H-6), 5.5 (1H,  $d$ ,  $J=7.0$  Hz) 为糖端基质子信号,由于  $J=7.0$  Hz,可以初步判定糖为  $\beta$ -构型; 3.0 ~ 3.6 (6H,  $m$ ) 处多重峰为葡萄糖上其余质子 (G-2'', 3'', 4'', 5'', 6ab''-H) 的信号; 3 位无羟基表明葡萄糖基是连在苷元槲皮素的 3 位。 $^{13}C$ -NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 177.9 (C-4) 为共轭羰基的碳信号,是黄酮骨架的 C=O 信号, 164.6 (C-7), 161.8 (C-9), 156.8 (C-5), 148.9 (C-4'), 148.7 (C-2), 145.3 (C-3'); 99.1 (C-6) 与 94.0 (C-8) 为 5, 7-二羟基黄酮类化合物的信号; 133.9 (C-3), 122.1 (C-1'), 121.7 (C-6'), 116.7 (C-5'), 115.7 (C-2'), 101.5 (C-1''), 77.9 (C-5''), 77.0 (C-3''), 74.6 (C-2''), 70.5 (C-4''), 61.5 (C-6'')。  $^1H$ -NMR 和  $^{13}C$ -NMR 数据与槲皮素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷

的文献值<sup>[10-11]</sup>基本一致,故鉴定该化合物为槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物Ⅳ:淡黄色粉末状结晶(甲醇),mp 215~217℃。盐酸-镁粉试验:溶液显红色,反应呈阳性;盐酸-锌粉试验:溶液显紫红色,反应呈阳性;三氯化铝试验:溶液显鲜黄色,紫外光下显黄绿色荧光,Molish 反应呈阳性,因此推测其为黄酮苷类化合物。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz,DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 12.6(1H,*s*,OH),10.9(1H,*s*,OH),10.2(1H,*s*,OH),8.1(2H,*dd*,*J*=8.8,2.0 Hz,H-2',H-6'),6.9(2H,*dd*,*J*=8.8,2.0 Hz,H-3',H-5'),6.4(1H,*d*,*J*=2.2 Hz,H-8),6.2(1H,*d*,*J*=2.2 Hz,H-6),5.4(1H,*d*,*J*=7.2Hz)处峰为葡萄糖端基质子信号,由于*J*=7.2Hz,可以初步判定糖为β-构型;3.08~3.58(6H,*m*)处多重峰为葡萄糖上其余质子(G-2'',3'',4'',5'',6ab''-H)的信号;3位无羟基表明葡萄糖基是接在苷元山奈酚的3位。<sup>1</sup>H-NMR 数据与山奈酚-3-O-β-D-葡萄糖苷的文献值<sup>[12-14]</sup>一致,故鉴定该化合物为山奈酚-3-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物Ⅴ:白色粉末(甲醇),mp 278~280℃。Libermann-Burchard 反应阳性,Molish 反应为阳性。与β-胡萝卜素对照品做 TLC 对照,R<sub>f</sub>值一致,与β-胡萝卜素混合后 TLC 展开(CHCl<sub>3</sub>:MeOH=9:1)显色后呈单一斑点。以5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水解6h后 TLC 及纸色谱检测发现其水解后产生葡萄糖和β-谷甾醇2种产物,且熔点与文献<sup>[15]</sup>报道一致,故鉴定为β-胡萝卜素。

### 3 结论

从蝙蝠葛茎叶中分离得到的化合物均为根中已有物质,这表明茎叶中化合物应以生物碱类和黄酮类化合物为主,进而证明蝙蝠葛地上部分亦具有一定的利用价值,但尚需对其化学成分做进一步的系统分析和研究。

### 参考文献:

[1] 肖崇厚. 中药化学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2000.

[2] HU S M, XU S X, YAO X S, *et al.* A new glycoside alkaloid having an inhibitory activity against blood-platelet aggregation [J]. Chem. Pharm. Bull, 1993, 41(10): 1866-1868.

[3] 潘锡平, 胡崇家, 曾繁典, 等. 咸宁产蝙蝠葛生物碱成分的分离与鉴定 [J]. 中药材, 1998, 21(9): 456-457.

[4] MOMOT, N V, LAPSHIN L V. Preparation of plant extract for histo-chemical staining using *Menispermum dauricum* [J]. Izobre Teniya, , 1997, (34): 265-268.

[5] PAN X, LI X J, CHEN Y M, *et al.* Comperhensive utilization of alkaloids of *Menispermum dauricum* DC. II. Isolation and i-  
dentification of side alkaloids [J]. Natural Product Research and Development, 1993, 5(2): 30-33.

[6] SUGIMOTO Y I, KATO M S, Dechloroacutumine from cul-  
tured roots of *Menispermum dauricum* [J]. Phytochemistry, 1998, 49(5): 1293-1297.

[7] 黄筑艳, 张援虎. 周岚, 等. 青风藤化学成分的研究(Ⅱ) [J]. 中草药, 2009, 40(2): 193-195.

[8] 李海滨. 青藤生物碱成分的研究 [J]. 贵阳医学院学报, 2006, 8(4): 334-335.

[9] 丁绪亮, 陈正庆, 杨素聆. 地不容的酚性生物碱 [J]. 南京医  
科大学学报:自然科学版, 1986, 6(2): 89-90.

[10] 谭桂山, 左春旭. 紫花八宝化学成分的研究 [J]. 药学报, 1994, 29(7): 519-525.

[11] 邹耀洪. 国产甘薯叶黄酮类成分研究 [J]. 分析测试学报, 1996, 15(1): 71-74.

[12] GE X Y. A survey of research on the chemical constituents of Shaji (*Hippophae rhamnoides*) [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, , 1986, 17 (8): 42-44.

[13] AHN B T, OH K J, RO J S, *et al.* A new flavonoid from Euphorbia ebracteolata [J]. Planta Med, , 1996, 62 (4): 3832-3841.

[14] 黄海兰, 徐波, 段春生. 金钱草提取物的抗氧化活性及其成分研究 [J]. 中国油脂, 2006, 31(12): 48-51.

[15] 海力茜, 梁鸿, 赵玉英, 等. 多序岩黄芪化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2002, 27(11): 843-845.