

## 金荞麦有效成分的研究

刘永澹 房其年 张秀琴 冯向新\*  
张兰芬 何雪文\*\*

(中国医学科学院药物研究所, 北京)

金荞麦(即野荞麦)为蓼科植物 *Fagopyrum cymosum* (Trev.) Meisn, 药用其根茎, 民间用于治疗肺脓疡<sup>(1,2)</sup>。试用于菌痢、麻疹后肺炎等疾患也获得较好的疗效。为了阐明有效成分, 我们对其化学成分进行了研究。文献中报道, 自多种荞麦中曾分得芦丁和无色花色甙元等成分<sup>(3,4)</sup>。

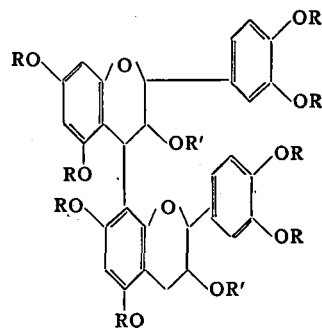
我们从根茎中分得化合物甲、乙和丙三种成分。化合物甲为其主要有效成分, 经制备成甲基化衍生物、甲基化乙酸酯和全乙酸酯后进行了结构鉴定。

化合物甲八甲醚(II)是无色结晶性粉末, 熔点 195~198°C,  $[\alpha]_D^{20} + 85.2^\circ$  (C=1.71, 丙酮), 元素分析  $C_{38}H_{42}O_{12} \cdot 1/2 H_2O$  计算值, % C 65.24; H 6.15 实测值, % C 65.38; H 5.99。红外光谱显示强的羟基吸收。质谱给出分子离子峰(m/e)690, 符合分子式  $C_{38}H_{42}O_{12}$ 。质谱中裂片峰 672 为  $M^+ - H_2O$  的碎片, 654 为  $M^+ - 2 H_2O$ , 641 为  $M^+ - H_2O - OCH_3$ , 623 为  $M^+ - 2 H_2O - OCH_3$ , 511 的峰是由分子离子经一次 RDA 反应而形成, 331 的碎片由二次 RDA 反应而生成, 并相应地生成 180 的碎片。

化合物甲的八甲醚(II)与盐酸共沸, 转化成的花色甙元测得最高吸收  $\lambda_{max}$  540 nm, 碱降解后用薄层析检查降解产物, 证明为间苯三酚和原儿茶酸, 同时还检出微量间苯二酚。核磁共振谱上出现  $\delta$  2.0(2 H,  $2 \times -OH$ ), 2.80—4.03(26 H,  $-CH_2-$ ,  $8 \times -OCH_3$ ), 4.5—5.8(5 H, 脂肪氢), 6.2(3 H, 芳环氢), 7.02(6 H, 芳环氢)等信号, 与 Geissman 等<sup>(5)</sup>报道的自罂粟中分得的双聚原矢车菊甙元八甲醚的核磁图谱完全一致。

化合物甲的八甲醚二乙酰衍生物(III)熔点 171~174°C, 红外光谱中羟基吸收消失, 出现乙酸酯的羰基强吸收(5.75 微米), 与文献中报道的双聚原矢车菊甙元八甲醚二乙酰衍生物的图谱基本一致<sup>(5)</sup>。质谱上未见到分子离子峰, 最大质荷比的峰质量数为 714, 是分子离子峰失去一分子醋酸的碎片, 此碎片进一步丢失一个醋酸分子而得 654 的峰, 由 RDA 反应裂解所得碎片与化合物甲八甲醚的基本相同。核磁共振谱上出现  $\delta$  1.61(3 H,  $-OCOCH_3$ ),

1.96(3 H,  $-OCOCH_3$ ), 2.95(2 H,  $-CH_2-$ ), 3.26—4.40(24 H,  $8 X - OCH_3$ ), 4.6—5.8(5 H, 脂肪氢), 6.2(3 H, 芳氢), 6.94(6 H, 芳氢)等信号。



I R=R'=H II R'=H, R=CH<sub>3</sub>, III R=CH<sub>3</sub>, R'=COCH<sub>3</sub>, IV R=R'=COCH<sub>3</sub>

本文于 1982 年 2 月 15 日收到。

\* 南通中药厂

\*\* 南通市中医院

化合物甲的十乙酸酯(IV)熔点 260°C,  $[\alpha]_D^{20} + 59.5^\circ$  (C 2.01, 丙酮), 红外光谱上出现乙酸酯的羰基强吸收。核磁共振谱  $\delta$  1.71~2.30 (30 H, 10 X—OCOCH<sub>3</sub>), 2.95 (2 H, —CH<sub>2</sub>—), 4.6—5.8(5 H, 脂肪氢), 6.5—7.2(9 H, 芳氢)。

以上数据证明, 化合物甲具有 I 式结构, 即文献中报道的双聚原矢车菊甙元<sup>(5)</sup>。上述文献的作者认为他们所得的化合物可能为两种立体异构体的混合物。我们得到的化合物甲也可能是几种立体异构体的混合物。它的八甲醚和十乙酰化合由硅胶柱层析所获得的不同部分, 在薄层上虽然表现为相同比移值的单一斑点, 但比旋度却有明显的差别。从化合物甲(I)的结构来看, 因其具有五个手性中心, 理论上可存在 32 个立体异构体。Weinges 等曾以乙酰化衍生物的形式获得四个立体异构体, 称为原花色甙元 B-1 到 B-4。Thompson 等则得到八个立体异构体 B-1 到 B-8<sup>(6)</sup>。

迄今为止, 中草药中的天然黄烷醇类化合物发现不多, 尤其是双聚黄烷醇类化合物研究更少。我们知道, 黄烷-3,4-二醇类化合物性质很不稳定, 而黄烷-3-醇双聚体(如化合物甲)虽不具 3,4-二醇结构, 但其分子的上半部分仍保留黄烷-3,4-二醇的化学性质, 这种独特的性质与生理活性和药理作用的关系值得重视。

化合物乙和丙分别鉴定为海柯皂甙元和  $\beta$ -谷甾醇。

关键词 金荞麦; 5,7,3',4'-四羟基黄烷-3-醇双聚体; 原矢车菊甙元

致谢 红外光谱、质谱、核磁共振谱及元素分析由本所分析室代测, 特此致谢。

### 参 考 文 献

1. 南通市第三人民医院: 金荞麦治疗肺结核 506 例总结。中草药通讯 2:51, 1974
2. 南通市中医院: 黄烷醇片治疗急性肺脓肿的疗效观察。江苏医药(中医分册)1:19, 1976
3. Imai K et al: Phytochemical component of *Fagopyrum cymosum*. *J Pharm Soc Japan* 71:266, 1951
4. Krewson C F: Buckwheat-leaf-meal fat. II. Composition of the fatty acids. *J Am Oil Chemist's Soc* 29:4, 1952; CA 46:2315, 1952
5. Geissman T A et al: A proanthocyanidin from avocado seed. *Phytochemistry* 4:359, 1965
6. Thompson R S et al: Plant proanthocyanidins. Part I. Introduction: the isolation, structure and distribution in nature of plant procyanidins. *J Chem Soc Perkin I* 1387, 1972

## STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF *FAGOPYRUM CYMOSUM* (TREV.) MEISN

LIU Yong-long, FANG Qi-nian, ZHANG Xiu-chin, FENG  
Xiang-xin, ZHANG Lan-fen and He Xue-wen

(*Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing*)

### ABSTRACT

The folk drug of *Fagopyrum cymosum* (Trev.) Meisn has been reported to have pronounced therapeutic effect in the treatment of pulmonary sepsis. The present paper deals with the elucidation of the active principles of this plant. Three components were isolated. Component A was the main constituent in this drug and accounted for its therapeutic effect. The octamethylether, octamethylether diacetate and decanacetate derivatives were prepared from this component. On the basis of spectroscopic analyses, degradation products and physico-chemical constants, component A was identified as the dimer of 5, 7, 3', 4'-tetrahydroxyflavan-3-ol (C4-C8 linked), named dimeric procyanidin.

Components B and C were identified as hecogenin and  $\beta$ -sitosterol, respectively.

**Key words** *Fagopyrum cymosum*; 5, 7, 3', 4'-tetrahydroxy-flavan-3-ol dimer; proanthocyanidin