

· 综 述 ·

西藏胡黄连的化学成分研究进展

刘志春 (西藏军区总医院药剂科, 西藏 拉萨 850007)

[摘要] 西藏胡黄连的化学成分按化学结构分主要有环烯醚萜类、葫芦素类、苯乙醇糖苷类和酚苷类, 其中的苯乙醇糖苷类化学成分在印度胡黄连中较为少见, 另外还含有少量的甘露醇、胡黄连醇、胡黄连甾醇、香荚兰乙酮及酚酸等。本文综述西藏胡黄连的化学成分研究进展。

[关键词] 胡黄连; 环烯醚萜; 葫芦素; 苯乙醇糖苷; 酚苷

[中图分类号] R 28 [文献标志码] A [文章编号] 1006-0111(2010)05-0321-04

胡黄连是我国的传统中药, 具有清热凉血、燥湿消痞等作用, 用于小儿惊痫、疳积、泻痢、骨蒸劳热、自汗、盗汗、吐血、目疾、痔瘕、疮肿等。药材胡黄连始载于《唐本草》, 记载其出自波斯 (今伊朗), 但据印度人 Chopra 分析波斯并未产胡黄连, 《唐本草》记载的胡黄连应为喜马拉雅产的胡黄连。胡黄连在《开宝本草》《本草经疏》《本草正义》《本草图经》《本草别论》《中药大辞典》《全国中草药汇编》《中华本草》《中药志》《云南省药品标准》(1974年版、1996年版)、《中华人民共和国药典》(1977年~2005年版)中均有收载, 具有悠久的用药历史。现代药理学研究表明胡黄连具有保肝利胆、调节血脂、抗哮喘、抗炎抗病毒、抗糖尿病等作用。

20世纪70年代以前, 我国的胡黄连一直依赖印度进口, 后来在西藏和云南西北部发现了印度胡黄连 *Picrothiza kurroa* Royle 的同属多年生宿根草本植物并将其命名为西藏胡黄连 *Picrothiza scrophulariiflora* Pennell 因其在生药形态、组织、苦味度及化学成分等方面与印度胡黄连非常相似而用作印度胡黄连的代用品。目前西藏胡黄连被列入《中国珍稀濒危保护植物名录》《国家重点保护野生植物名录》《国家重点保护野生药材物种名录》中, 属于国家三级保护植物。《中华人民共和国药典》(2005版一部)收载其作为法定药材使用。在中药配方中涉及胡黄连的中成药有20多种, 如西藏藏药厂生产的藏成药二十五味余甘子丸。

目前, 对印度胡黄连的研究已经比较深入, 但对于西藏胡黄连的研究相对还比较少, 本文综述了近年来西藏胡黄连的化学成分研究进展。西藏胡黄连的化学成分按化学结构分主要有环烯醚萜类、葫芦素类、苯乙醇糖苷类和酚苷类, 其中的苯乙醇糖苷类

化学成分在印度胡黄连中较为少见, 另外还含有少量的甘露醇、胡黄连醇、胡黄连甾醇、香荚兰乙酮及酚酸等。

1 环烯醚萜类

该类物质在印度胡黄连和西藏胡黄连中的含量均丰富, 目前已经从西藏胡黄连中分离得到二十余种环烯醚萜类化合物, 南京中医药大学编著的《中药大辞典》(2006年第2版)记载西藏胡黄连含有胡黄连苦苷 (picroside) I、II (amphicoside)、III、IV^[1], 桃叶珊瑚苷 (aucubin) 和梓醇 (catalpol) 等环烯醚萜。其中, 胡黄连苦苷 I 和 II 是其发挥保肝作用的主要成分, 《中华人民共和国药典》2005年版规定: 按照高效液相色谱法测定, 西藏胡黄连含胡黄连苦苷 I 和 II 的总量不得低于 9.0%。而胡黄连苦苷 IV、桃叶珊瑚苷则是西藏胡黄连中特有的化学成分。另外, 汪豪等^[2]从西藏胡黄连中分离得到 rehmaglutin A、D, 3'-methoxyspecinin 和 pikuroside 其中的 3'-methoxyspecinin 为新化合物。Kin 等^[3]分离鉴定了 picrosides A、B、C, 这三个化合物是首次从西藏胡黄连中提取得到的具有刚性三元环结构的环烯醚萜类化合物。Huang 等^[4]也分离到 2 个新的环烯醚萜并命名为 picrosides A 和 B。Zou 等^[5,6]分离到 5 个裂环烯醚萜苷并分别命名为 picrosecosides I 和 II 以及 picrogentosides A、B、C, 体外活性研究发现 picrogentosides A 和 B 具有免疫调节作用。其它见报道的还有 specioside, vernicoside, minicoside, veronicoside, 6-feruloylcatalpol^[1] 等。

2 葫芦素糖苷

该类化合物在印度胡黄连中的种类比较多, 目前发现的已达 30 余种, 而从西藏胡黄连中提取得到的该类化合物相对要少得多, 目前发现的有 9

[作者简介] 刘志春 (1971-), 男, 硕士, 主管药师。Tel (0891) 6858954
E-mail jlb27@sohu.com.

3 苯乙醇糖苷类

该类成分在印度胡黄连中较为少见, 西藏胡黄连目前已经分离得到十余种该类化合物。Li 等^[11]从西藏胡黄连中分离得到 scroside A, B, C 和 plantanapside; Huang 等^[10]发现了 scroside D 和 E, Wang 等^[11]从西藏胡黄连中分离得到 7 个苯乙醇糖苷类化合物, 其中的 scroside G 和 2-(3-羟基-4-甲氧基苯基)-乙基-β-吡喃葡萄糖基 (1→3)-β-吡喃葡萄糖苷 (compound 1) 为新化合物, 2-(3, 4-二羟基苯基)-乙基-β-吡喃葡萄糖苷 (compound 2)、hemiphroside A 和 plantainoside D 为首次从该植物中提取得到, 对这些苯乙醇糖苷类化合物的抗氧化活性研究发现, 结构中具有酚羟基的化合物

尤其是含有邻苯二酚基的化合物具有较好的抗氧化作用, 其作用与抗坏血酸类似。由于目前胡黄连的保肝作用的机制尚不明了, 但可能与抑制氧负离子生成及消除自由基有关, 因此推测胡黄连中的苯乙醇成分对此也起到一定作用。另外, 胡红侠和杨培明^[8]从西藏胡黄连中分离得到 scroside H, 谢智勇等^[12]和 Zou 等^[13]两个研究小组均报道从中分离得到一个含 Rhma 糖基的新的苯乙醇糖苷类化合物并巧合的都以 scroside F 为名。这些苯乙醇糖苷类化合物的结构特点是苯乙醇衍生物在葡萄糖的 1 位成苷, 糖的 4, 6 位多和咖啡酸或阿魏酸成酯苷。(注: 参考文献^[11]和^[8]中对 scroside D 的命名与文献^[10]重复, 建议分别命为 scroside G 和 H。)现将该类成分结构列于图 4 中。

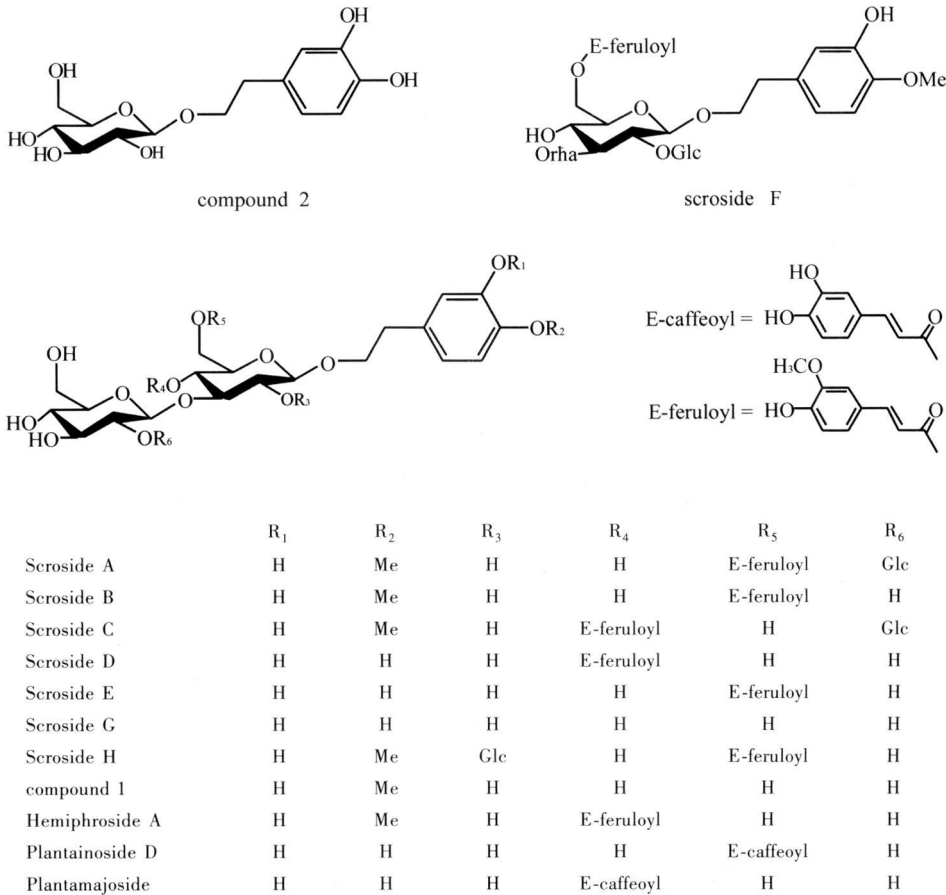


图 4 西藏胡黄连中的苯乙醇糖苷类化合物

4 酚苷类

该类化合物在胡黄连属植物中的含量不多, 目前从西藏胡黄连中发现的有十余种: 除了和印度产胡黄连一样含有的草夹竹桃苷 (androsin), 松

泊苷^[10] (coniferin), 云杉苷 (picein) 之外, Huang 等^[10]分离到了藏黄连酚苷 A, B, C (scrophenoside A, B, C), 由于这三个化合物的结构与草夹竹桃苷相似, 因此推测它们可能会有与草夹竹桃苷类似的抗哮喘作用。Zou 等^[13]分离到藏黄连酚苷 D,

谢智勇等^[10]发现了藏黄连新苷 A 和 B^[8] (scroneoside A, B), Kim 等^[14]发现了 scrophulosides A, B, 并对 scrophulosides A, B 的活性进行研究, 发现其具有一定的细胞毒作用, 对 P-388 细胞的 IC₅₀值分别为 0.58 和 4.5 mg/ml。

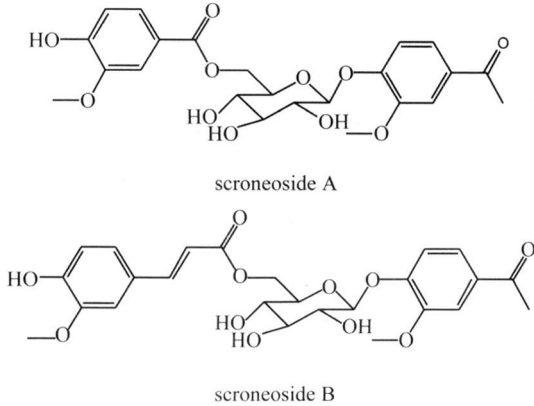


图 5 藏黄连新苷 A 和 B 的结构

5 其它

除了含有少量的甘露醇、胡黄连醇、胡黄连甾醇、香荚兰乙酮及香草酸、桂皮酸、阿魏酸等酚酸外, Wang 等^[7]从西藏胡黄连中提取得到地黄的呋喃 (jiofuran), 该化合物此前仅在地黄中有发现, 提示西藏胡黄连和地黄可能在植物学上存在某种近缘关系。黄开毅等^[15]分离到熊果苷、β-谷甾醇、胡萝卜苷、岩白菜素、11-O-(4'-甲氧基没食子酰基)岩白菜素、11-O-没食子酰基岩白菜素。

近年来, 对西藏胡黄连的化学成分研究取得了较多的成果, 但是相对于印度胡黄连, 对西藏胡黄连的研究显得要粗浅的多, 可供参考的文献很有限。近年来, 虽然从西藏胡黄连中发现了不少的新化合物, 但是, 对这些化合物的活性研究也很少, 基本上没有进行更进一步的研究, 下一步应在继续分离发现新化合物的基础上深化对已知化合物的活性研究。

【参考文献】

- [1] Li JX, Li P, Tezuka Y, *et al*. Three phenylethanoid glycosides and an iridoid glycoside from *Picrorhiza scrophulariiflora* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(3): 537.
- [2] 汪豪, 吴佳俊, 刘戈, 等. 西藏胡黄连中的环烯醚萜类化学成分 [J]. *中国天然药物*, 2006, 4(1): 36.
- [3] Kim H, Uchiyama N, Kawahara N, *et al*. Iridoid glycosides and cucurbitacin glycoside from *Neopicrorhiza scrophulariiflora* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67: 2691.
- [4] Huang SX, Zhou Y, Nie QJ, *et al*. Two new iridoid glycosides from *Picrorhiza scrophulariiflora* [J]. *J Asian Nat Prod Res* 2006, 8(3): 259.
- [5] Zou LC, Zhu TF, Gan SC, *et al*. Two new secoiridoid glycosides from the roots of *Picrorhiza scrophulariiflora* [J]. *Chinese Chemical Letters* 2008, 19: 1224.
- [6] Zou LC, Zhu TF, Xiang H, *et al*. New secoiridoid glycosides from the roots of *Picrorhiza scrophulariiflora* [J]. *Molecules* 2008, 13: 2049.
- [7] Wang H, Ye WC, Zhao SX. Cucurbitacin glycosides and the monoterpene jiofuran from *Picrorhiza scrophulariiflora* [J]. *Birch Chemical Systematics and Ecology*. 2004, 32: 87.
- [8] 胡红侠, 杨培明. 西藏胡黄连的化学成分研究 [J]. *中国医药工业杂志*, 2005, 36(6): 336.
- [9] 王答琪, 贺震旦, 冯宝树, 等. 西藏胡黄连的化学成分 [J]. *云南植物研究*, 1993, 15(1): 83.
- [10] Huang SX, Lian X, Nie QJ, *et al*. Phenyl and Phenylethyl Glycosides from *Picrorhiza scrophulariiflora* [J]. *Helvetica Chimica Acta* 2004, 87: 598.
- [11] Wang H, Sun Y, Ye WC, *et al*. Antioxidative Phenylethanoid and Phenolic Glycosides from *Picrorhiza scrophulariiflora* [J]. *Chem Pharm Bull* 2004, 52(5): 615.
- [12] 谢智勇, 胡红侠, 孔德云, 等. 西藏胡黄连中两个新化合物的鉴定 [J]. *中国医药工业杂志*, 2007, 38(3): 221.
- [13] Zou X, Liao X, Ding LS, *et al*. Phenyl and phenylethyl glycosides from *Picrorhiza scrophulariiflora* [J]. *J Asian Nat Prod Res* 2007, 9(5): 443.
- [14] Kim H, Kaneko N, Uchiyama N, *et al*. Two Phenylpropanoid Glycosides from *Neopicrorhiza scrophulariiflora* [J]. *Chem. Pharm. Bull* 2006, 54(2): 275.
- [15] 黄开毅, 何乐, 王大成, 等. 西藏胡黄连的化学成分 [J]. *中国药学杂志* 2008, 43(18): 1382.

[收稿日期] 2010-04-10

[修回日期] 2010-08-10

• 更正 •

本刊 2010 年第 4 期第 245 页《气相色谱-质谱结合化学计量学方法分析中药挥发油成分的研究进展》一文中第一作者“滕海英”应改为“滕海英”特此更正。