

白珠藤之成分研究

游錫榕¹ 陳建志²

¹中國文化大學 應用化學研究所

台北市

²國立中國醫藥研究所

台北市

(1999年7月22日受理, 1999年9月15日收校訂稿, 1999年9月22日接受刊載)

白珠藤全草以95%乙醇於60°C水浴上抽取, 抽取液經減壓濃縮後得乙醇抽取物, 此抽取物以矽膠管柱層析、Sephadex LH-20管柱層析及薄層層析等過程進行分離。結果得到四種化合物, 經由光譜分析, 確認為 α -tocopherol (I)、 β -sitosterol (II)、 β -sitosterol- β -D-glucopyranoside (III) 及 rutin (IV)。

關鍵詞: 白珠藤, α -tocopherol, β -sitosterol, β -sitosterol- β -D-glucopyranoside, rutin。

前 言

白珠藤 (*Psychotria serpens* Linn) 為茜草科 (*Rubiaceae*) 植物, 產於台灣全境山地森林內, 全草民間用於祛風濕、壯筋骨、消腫瘤、止痛、行血、消炎^{1,2}、治風濕關節痛、咽喉腫痛、頭痛、氣痛、腰痛及跌傷等^{1,2}。本植物已知含脂肪醇及 β -sitosterol等², 至於其他化合物尚未見到有關研究, 因此擬就本植物所含成分做進一步之探討。

材料與方法

一、材料

白珠藤 (*Psychotria serpens* Linn) 於1996年7月採自台北市北投區軍艦岩。

二、儀器

本實驗中熔點測定使用 Yanaco micro-melting point apparatus, 熔點未校正。紅外線光譜以 Bio-Rad FTS-7 Infrared Spectrometer 測定。質譜以 Fisons VG Trio 2000 及 JEOL SX-102A FAB Mass Spectrometer

連絡人: 陳建志, 國立中國醫藥研究所, 台北市立農街二段 155-1 號, 電話: (02)28201999 轉 6701 傳真: (02)2826-4276。

測定。核磁共振光譜使用 Bruker AC-300 FT-NMR 及 Varian Gemini-200 FT-NMR 測定，以 TMS 當做 reference standard。

三、抽取與分離

白珠藤全草陰乾後粉碎共 3 Kg，加入適量 95% 乙醇於 60°C 水浴上抽取八小時，反覆抽取三次，經過濾、合併、減壓濃縮得乙醇提取物。將上述之乙醇提取物以矽膠管柱層析法分離，依序以正己烷、二氯甲烷、丙酮及甲醇沖提得四個沖提物，其中二氯甲烷沖提物再以矽膠 (70-230 mesh) 管柱層析，以正己烷與乙酸乙酯依不同溶媒梯度沖提時，得到化合物 I (55 mg) 及 II (63 mg)，甲醇沖提物以矽膠管柱 (CH₂Cl₂ : CH₃OH = 1:1)，Sephadex LH-20 (MeOH) 及製備薄層層析 (EtOAc : CH₃COC₂H₅ : HCOOH : H₂O = 9:3:1:1) 分離得到化合物 III (12 mg) 及 IV (34 mg)。

化合物 I (α -tocopherol)

淡黃色液體。IR ν_{\max} (film) 2948, 2856, 1458, 1376, 1260, 1086, 920 cm⁻¹; MS m/z (%) 430 (M⁺, 55), 205 (20), 166 (14), 165 (100), 164 (56), 147 (4); ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.83-0.86 (6H), 1.21-1.23 (6H), 1.54 (3H, s), 1.56 (2H, m, H-3), 2.09 (6H, s, 2 × CH₃), 2.14 (3H, s, CH₃), 2.58 (2H, t, *J* = 6.7 Hz, H-4), 4.17 (1H, s, OH); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 11.27 (C-5-Me), 11.77 (C-7-Me), 12.21 (C-8-Me), 19.66 (C-4'-Me), 19.76 (C-8'-Me), 20.77 (C-4), 21.05 (C-2'), 22.63 (C-13'), 22.72 (C-12'-Me), 23.81 (C-2-Me), 24.46 (C-6'), 24.81 (C-10'), 27.99 (C-12'), 31.57 (C-3), 32.72 (C-4'), 32.81 (C-8'), 37.30 (C-9'), 37.46 (C-3', C-5', C-7'), 39.39 (C-11'), 39.83 (C-1'), 74.53 (C-2), 117.37 (C-7), 118.46 (C-8), 121.01 (C-5), 122.62 (C-4a), 144.54 (C-6), 145.56 (C-8a)。

化合物 II (β -sitosterol)

以氯仿-甲醇再結晶，得無色針狀結晶，熔點為 135-137 °C；IR ν_{\max} (KBr) 3400 (OH), 1645 (C=C), 1470, 1390, 1160 cm⁻¹; MS m/z (%) : 414 (M⁺, 100), 396 (48), 329 (50), 255 (46), 213 (58), 55 (40); ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.65 (3H, s, H-18), 0.78 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-27), 0.81 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-26), 0.82 (3H, t, *J* = 6.9 Hz, H-29), 0.89 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 0.98 (3H, s, H-19), 3.47 (1H, m, H-3 α), 5.32 (1H, d, *J* = 5.1 Hz, H-6)。

化合物 III (β -sitosterol- β -D-glucopyranoside)

以氯仿-甲醇再結晶，得無色顆粒，熔點為 290-292 °C；IR ν_{\max} (KBr) 3405 (OH), 1640, 1470, 1370, 1175-1030 cm⁻¹; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 0.64 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-19), 4.21 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1'), 5.32 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-6), ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 11.68 (C-18), 11.80 (C-29), 18.63 (C-21), 18.94 (C-26), 19.12 (C-19), 19.73 (C-27), 20.62 (C-11), 22.61 (C-28), 23.89 (C-15), 25.43 (C-23), 27.82 (C-16), 28.70 (C-25), 29.28 (C-2), 31.42 (C-7, C-8), 33.35 (C-22), 35.52 (C-20), 36.86 (C-10), 38.25 (C-1), 38.67 (C-12), 39.09 (C-4), 41.87 (C-13), 45.15 (C-24), 55.44 (C-9), 56.20 (C-17), 61.09 (C-14), 70.07 (C-6'), 73.47 (C-4'), 76.76 (C-2', C-3), 76.93 (C-3', C-5'), 100.81 (C-1'), 121.22 (C-6), 140.45 (C-5)。

化合物 IV (rutin)

以甲醇再結晶，得淡黃色針狀結晶，熔點為 185-187 °C；IR ν_{\max} (KBr) 3440 (OH), 1645, 1611, 1352,

1026, 1001, 826 cm^{-1} ; FAB MS (negative) m/z : 611 $[\text{M}+1]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ : 0.99 (3H, d, $J = 6.2$ Hz), 3.15-3.52 (14H, m), 4.40 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, Rh-1), 4.78 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, Glu-1), 6.07 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 6.26 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 6.74 (1H, d, $J = 8.3$ Hz), 7.51 (1H, m), 7.54 (1H, m), $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD) δ : 17.88, 68.53 (Glu-6), 69.68, 71.35, 72.06, 72.20, 73.91, 75.70, 77.14, 78.14, 94.86 (C-8), 99.93 (C-6), 102.38 (Rh-1), 104.74 (Glu-1), 105.58 (C-10), 116.03 (C-2'), 117.70 (C-5'), 123.08 (C-1'), 123.56 (C-6'), 135.62 (C-3), 145.77 (C-3'), 149.76 (C-4'), 158.43 (C-2), 159.29 (C-9), 162.89 (C-5), 165.94 (C-7), 179.34 (C-4).

結果與討論

白珠藤乙醇提取物，經矽膠管柱層析法分離，在二氯甲烷沖提部再以矽膠管柱層析，分別得到 α -tocopherol (I) 和 β -sitosterol (II)。甲醇沖提部再以矽膠管柱層析、Sephadex LH-20 及製備薄層層析，分別得到 β -sitosterol- β -D-glucopyranoside (III) 和 rutin (IV)。這四個化合物除了 β -sitosterol 外，其餘三個均首次從本植物得到，而 β -sitosterol 和 β -sitosterol- β -D-glucopyranoside 由光譜、文獻³及標準品對照分別確認，其他兩個化合物分別討論如下：

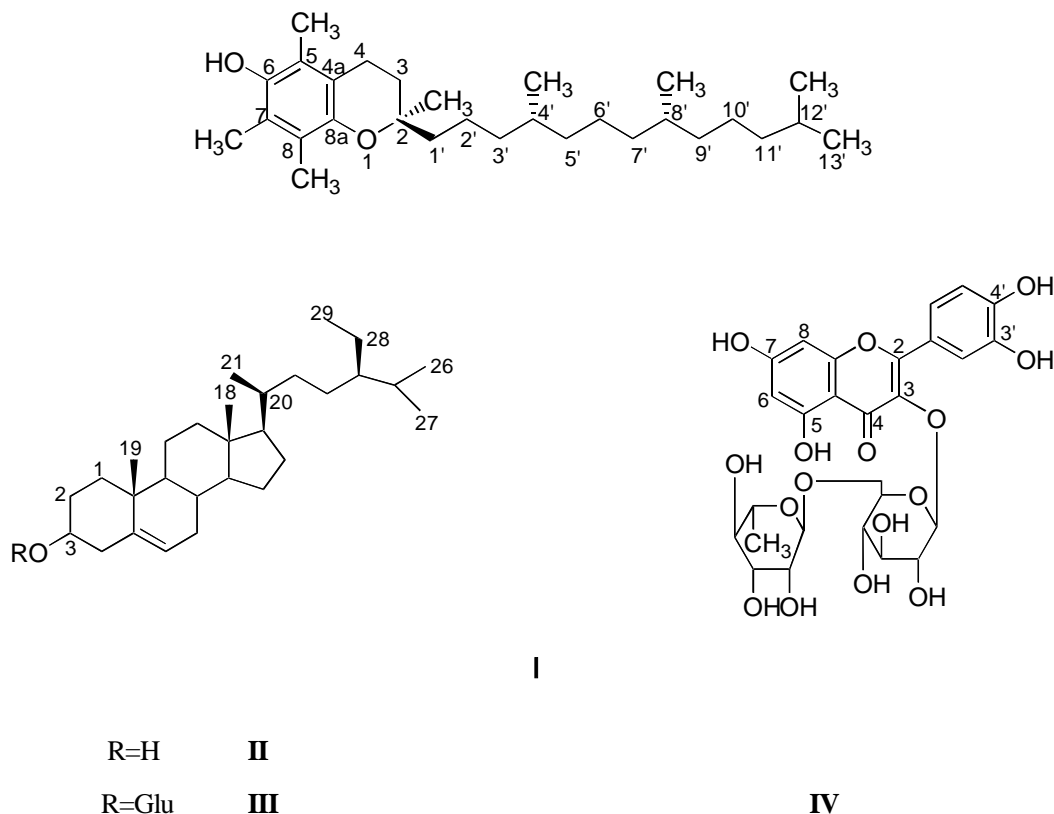
化合物 I 之 EI-MS 顯示分子離子峰在 m/z 430，配合氫譜及碳譜可推知其分子式為 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_2$ ，IR 光譜在 2948, 2856, 1458, 1260 cm^{-1} 之吸收顯示為脂肪族 (aliphatic alkane)。 $^1\text{H-NMR}$ 在 δ 0.83-0.86 (6H), 1.21-1.23 (6H), 1.54 (3H, s) 為脂肪族上五個甲基之訊號，而 δ 2.09 (6H, s) 為苯環上 C-7 和 C-8 之甲基訊號， δ 2.14 (3H, s) 則為 C-5 甲基之訊號。至於 δ 1.56 (2H, m), 2.58 (2H, t, $J = 6.7$ Hz) 分別 C-3 和 C-4 上亞甲基之訊號。再由 $^{13}\text{C-NMR}$ 與 DEPT 光譜顯示出二十九個碳中，四級碳有七個，三級碳有三個，二級碳有十一個及一級碳有八個，綜合以上光譜分析並與文獻對照^{4,5,6}，可以確認化合物 I 為 α -tocopherol。

化合物 IV 之 FAB MS (negative) 顯示分子離子峰在 m/z 611 $[\text{M-H}]^-$ ，配合氫譜及碳譜可推知其分子式為 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$ 。IR 光譜顯示 3440 cm^{-1} 為羥基之吸收，1645 cm^{-1} 為羰基之吸收。 $^1\text{H-NMR}$ 在 δ 3.15-4.98 呈現兩個醣基之訊號，而於 δ 0.99 (3H, d, $J = 6.2$ Hz) 則有屬於典型 rhamnose moiety 之甲基訊號。另外於 δ 6.74 (1H, d, $J = 8.3$ Hz), 7.51 (1H, m), 7.54 (1H, m) 呈芳香環上 ABX 型之偶合訊號，以及於 δ 6.07 (1H,

d, $J = 2.0$ Hz), 6.26 (1H, d, $J = 2.0$ Hz) 屬於 flavonoid A 環上間位偶合之 H-6 及 H-8 訊號, 由這些數據可推測化合物 IV 具有 flavonoid 及兩個醣基之結構。

$^{13}\text{C-NMR}$ 知有二十七個碳訊號, 其 δ 102.38、72.06、71.35、73.91、69.68、17.78 屬於 rhamnose 之碳訊號, δ 68.53、72.20、75.70、77.14、78.14、104.74 屬於 glucose 之碳訊號, 扣除兩個六碳醣之訊號, 尚有十五個碳則屬於 aglycone 碳訊號。由化學位移及 $^1\text{H-NMR}$ 之訊號可推測其 aglycone 之結構為 quercetin^{7,8}。

至於化合物 IV 之 quercetin moiety 與醣基之接合位置, 可由與 quercetin, quercetin-3-*O*-rhamnoside 及化合物 IV 比較 $^{13}\text{C-NMR}$ 之化學位移, 可見化合物 IV 的 C-2 (δ 158.43) 比 quercetin 之 C-2 (δ 147.5) 往低磁場移動, 化合物 IV 的 C-3 (δ 135.62) 比 quercetin 之 C-3 (δ 136.5) 往高磁場移動, 化合物 IV 的 C-4 (δ 179.34) 比 quercetin 之 C-4 (δ 176.5) 往低磁場移動, 由此推知化合物 IV 之醣接於 quercetin 之 C-3^{6,7}; 至於醣基之接合順序, 則由化合物 IV 之醣基 $^{13}\text{C-NMR}$ 之化學位移與 quercetin-3-*O*-rhamnoside 比



較, 發現化合物 IV 的 glucose C-6 (δ 68.53) 化學位移比 quercetin-3-*O*-rhamnoside 之 C-6 (δ 60.80) 往低磁場移動, 表示其 glucose C-6 上接有取代基。此結果表示化合物 IV 應該是以 quercetin-glucose-rhamnose 之接合型式存在, 綜合以上光譜分析並與文獻對照^{7,8}, 可以確認化合物 IV 為 rutin。

參考文獻

1. 劉棠瑞, 台灣木本植物圖誌, 下卷, 國立台灣大學農學院叢書, 台北, p. 1131, 1962。
2. 邱年永、張光雄, 原色台灣藥用植物圖鑑 (1), 南天書局, 台北, p.208, 1987。
3. Kuo YH, Shue MJ. New esters, 2-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl) ethyl hexa-and octacosanoates from the leaves of *Cinnamomum reticulatum* Hay. J Chin Chem Soc 38: 65-69, 1991.
4. Pouchert CJ, Behnke J. The Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT NMR spectra. p. 297, Vol. 2, 1993.
5. Sakamoto T, Tomita K, Yanagi M, Ozawa T, Kajiwara M. Biological resolution of (2RS)-tocopherol and (2RS)-tocopheryl acetate. Chem Pharm Bull 39(1): 130-132, 1991.
6. Morisaki K, Ozaki S. Design of novel hybrid vitamin C derivative: thermal stability and biological activity. Chem Pharm Bull 44 (9): 1647-1655, 1996.
7. Wenkert E, Cottlieb HE. Carbon-13 NMR spectroscopy of flavonoid and isoflavonoid compounds. Phytochemistry 16: 1811-1816, 1977.
8. Agrawal PK. Carbon-13 NMR of Flavonoids. Elsevier, New York, pp. 150-154, 1989.

CONSTITUENTS OF *PSYCHOTRIA* *SERPENS* LINN

Hsi-Jung Yu¹ and Chien-Chih Chen²

¹*Research Institute of Applied Chemistry, Chinese Cultural University,*

²*National Research Institute of Chinese Medicine,*

Taipei, Taiwan

(Received 22th July 1999, revised Ms received 15th September 1999, accepted 22th September 1999)

The 95% ethanol extract of the whole plant *Psychotria serpens* Linn was subjected to a silica gel column for fractionation. Further separation by chromatography by spectral analysis and comparison of their spectral data (IR, MS, NMR) with literature values. Four compounds were isolated and identified as α -tocopherol (I), β -sitosterol (II), β -sitosterol- β -D-glucopyranoside (III) and rutin (IV).

Key Words: *Psychotria serpens* Linn, α -tocopherol, β -sitosterol, β -sitosterol- β -D-glucopyranoside, rutin.