

274955

# 藤黄属植物的化学成分和生物学活性 I

钟纪育

藤黄属植物以产藤黄[Gutti(拉丁), Gamboge(英), Gamngutt(德)、瓣天印, 盘洋, 沙黄(日)]而著称。在欧洲, 远东、常作传统的药物, 在我国则是传统的进口南药之一, 以治疗无名肿毒, 癰疽、锁金疮。兼有止血, 定痛, 杀虫, 杀菌等功效。也用以治眼毒等外用, 少量内服则作峻下剂, 均有显著的疗效。民间流传至今的较著名的, 以藤黄为主要成分的膏、丹、丸、散计有: “真大黄膏”, “三黄密蜡丸”, “黎峒丸”, “金不换跌打刀伤方”, “一笔消”, “风毒膏”, “消毒散”, “消毒方”, “无回丹”, 救生苦海的“移毒方”, “大提药方”, “种福堂方”, “活人书方”, “杨氏便易方”, “拾遗珠方”, “五黄散”, “金氏离洞膏”等, 在我国及东亚诸国的传统医药中占有一定的地位。

我国进口的藤黄, 多数产于印度; 计有: 藤黄: *Garcinia morella* Desv., *G. hunburyi* Hook. F.; 少量是斯里兰卡所产的印度藤黄: *G. indica*; 锡兰藤黄: *G. zeylanica* Roxb. (Kaha goraka-S.); *G. Cambogia* 这些树种树干上所分泌的黄色植物树脂, 经初步加工而成的天然产品, 以印度迈索尔所产者为正品。〔1-2〕

藤黄属 (*Garcinia* L.) 属于藤黄科 (Guttiferae) (又叫山竹子科), 约400种, 主要分布在东半球热带地区的热带雨林中, 常常是热带雨林较重要建群树种。其中印度产30种, 斯里兰卡产10种, 我国产21种。其中我国种有特14种, 新记载的8种〔3〕, 已作过化学成分研究的只有6种。

经化学家, 药理学家数十年的共同努力, 从本属植物中提取, 分离并鉴定了多达121个新的化合物, 分属于35种; 它们的名称, 植物来源, 列于简表中。(由于它们的化学结构式太多, 所占篇幅太大, 所以结构式都略去)。

这121个新的化合物分属于化学结构方面的以下类型: 吡酮类, 多戊烯基吡酮类, 羟基、甲氧基混合取代的吡酮类, 色酮类衍生物, 吡喃及呋喃酮衍生物类, 双黄酮类, 黄酮及其甙类, 吡喃环取代吡酮类, 联苯色烯类衍生物, 联苯一双环色烯类衍生物, 萜类等, 并且是这些种类天然产物的重要植物资源。

此外藤黄属植物中还有许多种类是热带较著名的水果, 可供食用, 例如: 仅已知的就有: *Garcinia gerrae*, *G. livingstonei*, *G. mangostana*, *G. xanthochymus*, *G. yunnanensis*, *G. cowa*, *G. esculenta*, *G. subfalcata*, *G. pedunculata*, 等; 其中以 *G. mangostana* 为最著名; 其香味成分被究研过; 现简介如下: 〔79-83〕莽吉柿果中香味成分多达51种; 除其中的14种尚未鉴定之外, 已鉴定出37种; 现以其在果中含量多少的顺序排列如下: 顺-1-3-烯-1-醇, 辛烷, 乙酸乙酯; d-胡椒烯 (d-copaene), 丙酮, 呋

喃醛, 甲基-丁醇是大量的成分; 少量成分是: 庚烷, C<sub>6</sub>-支链烃, 二甲基环己烷, 己基环己烷, 二氯甲烷, C<sub>6</sub>-烯醛, 甲苯, 己醛, P-二甲苯 (P-xylene), m-二甲苯, O-二甲苯, 吡啶, 反式-己-2-烯醛, 己酸乙酯, C<sub>6</sub>-支链烯醇, 顺-己-3 烯酸酯, 己-1-烷醇, 壬醇 (Nonanol), 呋喃醛, 呋喃醛甲酮, 苯甲醛, 5-甲基呋喃醛, 苯基乙醛, d-松油醇, 愈疮木烯 (Guaiene), d-甜没药烯, 缬草烯 (Valenene), δ-杜松二烯, (δ-cadinene), γ-杜松二烯, 以及六个未鉴定的倍半萜类化合物。

以上是迄今为止, 已作过报导的该属植物所含的各类化合物。

由于药理学家们的努力, 发现以上藤黄属植物中众多新类型的化合物类具有各种各样的生理活性, 主要表现为较广谱的抗菌活性, 抗真菌活性, 抗炎, 杀虫, 抗癌活性; 抗惊厥活性, 中枢神经的兴奋或抑制活性〔4〕, 以达利胆, 强心, 慢性腹泻, 痢疾, 治疗瘕痞等。因此, 引起了生物学家、药学家、化学家们的广泛兴趣, 成为近十余年来, 植物化学中研究得很活跃的一个领域。

我所于70年代初期, 由著名植物学家, 前所长蔡希陶教授亲自领导和组织的“南药代用品的寻找”课题, 近十多年来一直在陆续的深入进行下去, 现在, 已经完成了国产藤黄属植物的分类学, 植物地理学的研究课题, 初步弄清了国产藤黄属植物的种类, 及资源分布情况; 目前工作已转入化学成份的深入研究及其药理活性的研究方面; 西双版纳所产的国产藤黄中已研究过大叶藤黄, 版纳藤黄, 多花藤黄, 云树。(后二种是在国外研究的基础上进行的)。它们的研究结果, 将另文陆续发表。

本文的这部分系统、扼要地介绍本属植物所含的化学成份, 并将它们总结在附表中, 以资参考。下部份则将系统介绍它们的生物学活性。

附表: 藤黄属植物的化学成分简表

编号	植物学名	化学成分	文献
1	<i>Garcinia atroviridis</i> Griff.	果中含有 1-羟基柠檬酸 (1-hydroxycitric acid)	(5)
2	<i>G. buchananii</i> Baker.	心材含以下四个双酮: 布氏藤黄双黄酮-1, 1a, 2, 2a (GB-1, GB-1a, GB-2, GB-2a), 三个吡酮: 布氏藤黄吡酮 (buchanaxanthone), 1, 5, 6-三羟基吡酮, 1, 5-二羟基吡酮。	(6)〔7〕〔8〕
3	<i>G. cambogia</i> Desr.	果中含酒石酸, 柠檬酸, 磷酸, 皮中含 1-羟基柠檬酸。〔9, 10, 5〕藤黄素 (Cambogin) 藤黄醇 (Camboginol)	(9, 10) (5) (11)
4	<i>G. dulcis</i> Kurz.	莫里洛黄酮 (morelloflavone), GB-2a, 佛肯西双黄酮, (Volkensiflavone), 穗花杉双黄酮 (Amentoflavone), 五甲氧基黄酮色酮。	(5)〔4〕
5	<i>G. cowa</i> Roxb.	柯哇吡酮 (Cowaxathone), 鲁伯拉吡酮 (rubraxanthone), 柯哇宁 (Cowanin), 柯哇诺 (Cowanol)	(12-13)

致谢: 昆明植物所杨崇仁同志代为向日本田中治教授索要有关文献, 并提供本文参考, 特此致谢。

编号	植物学名	化 学 成 分	文 献
6	<i>G. conrauana</i>	康劳南内酯(1), (2), (3), (7), [Conarunalactone - (1), (2), (3), (7)]呋喃酮(4), (5), 5,7-二羟基色酮; 3- $\alpha$ -羟基-5 (17-烷-8'-烯)、四氢呋喃-2-酮, 北美圣草素(eriodytyol), 莫里洛黄酮, O-甲基-福木双黄酮(O-Methyl-fukugetin).	[14-17][18]
7	<i>G. densivenia</i>	吡喃甲卡劳宾(pyranojacareubin), 马尼双黄酮(manni-flavone), GB-1, GB-2, GB-1a, GB-2a, 莫里洛黄酮, O-甲基福木双黄酮。	
8	<i>G. eugeniifolia</i> Wall.	四个双黄酮: GD-1, GB-1a, GB-2, GB-2a, 郁吡酮(euxanthone), geotisin, 1, 4, 7-三羟基-3-甲基吡酮, 1, 5, 6-三羟基吡酮, 1, 6, 7-三羟基吡酮。	[6][22][4]
9	<i>G. echinocarpa</i> Thw.	1, 5-二羟基吡酮, 1, 7-二羟基吡酮, (euxanthone), 1, 3, 6, 7-四羟基吡酮, 山竹子素[mangostin; 即: 1, 3, 6-三羟基-7-甲氧基-2,8-二(3-甲基-丁-基)吡酮了], 佛肯西双黄酮, 莫里洛黄酮, 等。	[23]
10	<i>G. ferrea</i>	叶及茎含20%的儿茶酚类丹宁。	[24]
11	<i>G. gerradi</i> Harv.	树皮含11.3%丹宁	[4]
12	<i>G. hanburyi</i> Hook.F.	树脂中含2%糖醛酸(Uronic acid). 半乳糖、阿拉伯糖鼠李糖占48%, 灰分4%。胶乳中含藤黄酸 <sup>[25]</sup> , (Gambagic acid)、新藤黄酸(neo-gambogic acid <sup>[26]</sup> 北美圣草素, naringetol. 双黄酮等 <sup>[4]</sup> 及莫里林(morellin)、异莫里林(Isomorellin), 莫里林酸(morellic acid), 异莫里林酸, 莫林醇, 去氧异莫里林(Deoxyisomorellin). 二氢异莫里林(Dihydroisomorellin)	[24][25][26] [4][27-40]
13	<i>G. hermanii</i>	含Hermonlonic acid.	[41]
14	<i>G. homobroniaei</i> Pierre.	树皮含油状物: Bronianone	[42][43]
15	<i>G. huillensis</i> Wel.W.	果中含8 mg/100mg维生素丙。	[4]
16	<i>G. indica</i> Chois.	种仁含油脂: (由豆蔻酸, 棕榈酸、硬脂酸、油酸组成); 心材含1,7-二羟基吡酮、佛肯西黄酮, 莫里洛黄酮, 果含1-羟基-柠檬酸; 山竹子醇(garcinol), 异山竹子醇(Isogarcinol)。	[44][10][45]
17	<i>G. Kola</i>	含甙, 及环阿吞醇(Cycloartenol), 24-亚甲基阿吞(24-methylene cycloartenol)	[46][47]

编号	植物学名	化学成分	献文
18	<i>G. livingstonei</i> T. Anders.	含北美圣草素及其衍生物类, 一批双黄酮:	[48][49]
19	<i>G. linii</i> C.E.Chang.	马尼黄酮(manniflavone), GB-1a, GB-2a,	[50]
20	<i>G. mangostana</i> Linn.	含山竹子素(mangostin), $\delta$ -mangostin, $\beta$ -mangostin, $\alpha$ -mangostin; 新吡酮: gartanin, 8-deoxygartanin, 去甲山竹子素(normangostin) 1, 3, 6, 7-四羟基吡酮. Garcinone-A, B, C, (藤黄酮-A, B, C).	[51][52][53] [54—57]
21	<i>G. manii</i>	马尼双黄酮: (manniflavone): 莫里洛黄酮, O-甲基-福木素, GB-1, GB-2, GB-1a, GB-2a.	[58]
22	<i>G. morella</i> Desr.	$\alpha$ -I-藤黄素( $\alpha$ -I-Guttiferin), $\beta$ -藤黄素, 莫里林、新莫里林, 异莫里林, 异新莫里林(iscneomorellin), 莫里林醇(morellinol), 二氢莫里洛黄酮(dihydromorelloflavone), 莫里洛黄酮-7- $\beta$ -葡萄糖甙, 莫里林酸, 异莫里林酸(种壳)。莫里林, 乙氧二氢异莫里林(Ethoxydihydroisomorellin)。	[59][60][61] [62]
23	<i>G. multiflora</i> Champ.	心材含GB-1a, 1, 3, 6, 7-四羟基吡酮, GB-2a, 消旋莫里洛黄酮[( $\pm$ )-morelloflavone], 右旋莫里洛黄酮[(+)-morelloflavone], 及以下黄酮甙, Spicataside, fukugiside, Xanthochymuside, 3, 8''-binaringenin-7''-O- $\beta$ -glucoside. 芹黄素(Apigenin), 佛肯西双黄酮等。	[63][64]
24	<i>G. pendunculata</i> Roxb.	心材含GB-1a, 塔尔波塔黄酮(talbotaflavone), 1, 3, 6, 7-四羟基吡酮, 1, 3, 5, 7-四羟基吡酮; 2, 3', 4, 5', 6-五羟基苯基酮(2, 3', 4, 5', 6-Pentahydroxybenzophenone)。	[65]
25	<i>G. quadrifaria</i>	gartanin, thwaitesixanthone, Calabaxanthone, O-methyl-fukugetin, morelloflavone, Calocalbaxanthone, rheedia-xanthone-A, manniflavonone; GB-1, GB-2, GB-1a, GB-2a,	[66][67]
26	<i>G. rubra</i>	Rubraxanthone. (鲁伯拉吡酮)等。	[68][69]
27	<i>G. ovalifolia</i>	Macluranthone, (马克劳兰吡酮) 大叶藤黄醇(Xanthochymol), 异大叶藤黄醇(isoxanthochymol)。	[70][71—72]
28	<i>G. spicata</i> Hook.F.	Spicataside, ( $\pm$ )-fukugetin(消旋福木素), 3'-O-甲基福木素(3'-O-methylfukugetin), 消旋佛肯西黄酮[( $\pm$ )-volkenisiflavone], GB-1a, GB-2a.	[73]

编号	植物学名	化学成分	文献
29	<i>G. staudtii</i>	GB-1, GB-2, GB-1a, GB-2a, Gartanin, Calocalabaxanthone, Calabaxanthone, rheediaxanthone, thwaifesixanthone, morelloflavone, O-Me-fukugetin等.	[66]
30	<i>G. talboti</i> Raiz.	塔尔波塔黄酮, (talbotafflavone), morelloflavone.	[74][75]
31	<i>G. terpnophylla</i> Thw.	1, 5-二羟基吡酮, 1, 7-二羟基吡酮, 1, 3, 6, 7-四羟基吡酮, 山竹子素GB-1a, GB-1, GB-2, $\delta$ -谷甾醇等	[75]
32	<i>G. vilersiana</i>	双黄酮和吡酮类	[24]
33	<i>G. volkensii</i>	心材: GB-1a, GB-2a, morelloflavone, volkensisiflavone.	[76]
34	<i>G. xanthochymus</i>	树皮含大叶藤黄甙(Xanthochymusside), 果含大叶藤黄醇, (Xanthochymol). 异大叶藤黄醇(Isoxanthochymol). 心材含Volkensisiflavone, spicatatide.	[73][77]
35	<i>G. xipshuanbannaensis</i> Y.H.Li	树皮含大叶藤黄醇(Xanthochymol), $\delta$ -谷甾醇, 等.	[78]

### 主要参考文献

- [1] 刘存仁主编, 1979, “中国药学大辞典”(下)。世界书局印行。P.1861.
- [2] Sultanbawa, M. U. S., 1980, Tetrahedron. 36, 1465.
- [3] 李延辉, 1982, 热带植物研究论文报告集, 云南人民出版社。P.56.
- [4] Kumar, P. and Baslas, R. K. 1980, Herba Hungarica. V. 19(2). P. 81—91.
- [5] Chopra, R. N. et al, 1956. Glossary of Indian Medicinal Plants. CSIR. New Delhi. P. 122.
- [6] Jackson, B. et al, 1971, J. Chem. Soc. 22, 3791.
- [7] Jackson, B. et al, 1967, Tetrahedron Lett. 9, 787.
- [8] Jackson, B. et al, 1968, J. Chem. Soc. C. 20, 2579.
- [9] Lewis, Y. S. et al, 1965, Phytochem. 4(4), 619.
- [10] Rama, A. V. et al, 1980, Tetrahedron Lett. 21, 1975—1978.
- [11] Ibid.
- [12] Krahn, M. M., 1968, Ph.D. thesis, University of Washington. Via Diss. Abs. B. 29. 914.
- [13] Carpenter, I. et al. 1968, Phytochem. 8, 2013.
- [14] Raouf, A. Hussain, et al, 1982. Phytochem. 21(6), 1397—1401.
- [15] Waterman, P. G. et al, 1980, Phytochem. 19, 1187.
- [16] Crichton, E. G. 1980, Ph.D. Thesis. University of Strathclyde.
- [17] Willians, D. R. et al, 1973, Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. 2nd. edn. Mc Graw—Hill. London.
- [18] Hussain, R. A. and Waterman, P. G., 1982. Phytochem. 21(6), 1393.
- [19] Ferreira, G. A. O. et al, 1966, tetrahedron. 22, 1777.
- [20] D. de. Barros Correa. et al, 1970. Phytochem. 9, 447.
- [21] Waterman, P. G. et al, 1980, Phytochem. 19, 2723.
- [22] Jackson, B. et al, 1969, J. Chem. Soc. C. 16, 2201

- (23) Bandaranayake, W.M. et al, 1975, *Phytochem.* 14, 1878.
- (24) Douk, P. 1966, *Trav. Lab. Matière Med. Pharm. Galénique Fac. Pharm. Paris.* 50, 266.
- (25) Ollis, W.D. et al, 1965, *tetrahedron* 21, 1453.
- (26) 吕归宝等, 1984, *药学报.* 19 (8) : 636—639.
- (27) Karanjaokar, C.G. et al 1966, *tetrahedron Lett.* 687.
- (28) Yates, P. et al, 1963. *Ibid.* 1623, 3195. (1967).
- (29) Dyson, N.H. et al, 1963, *J. Chem. Soc.* 1858.
- (30) Ahmad, S.A. et al, 1966. *J. Chem. Soc. (c)* 772.
- (31) Hunt, B.J, et al, 1967, *J. Chem. Soc. (c)* .1790
- (32) Ollis, W, D. et al., 1965, *tetrahedron* 21, 1453.
- (33) Amorosa, M. et al., 1966, *Ann. Chem. Italy.* 56, 232.
- (34) Liesenklas, W. et al., 1966, *Arch. Pharm.* 299, 91.
- (35) Kartha, G. et al., 1963, *tetrahedron Lett.* 459.
- (36) Auterhoff, H. et al., 1962, *Angew. Chem. International Ed.* 1, 455.
- (37) Nair, P.M. et al., 1964, *Indian J. Chem.* 2, 402.
- (38) Bhat, H. B, et al., 1964. *Ibid.* 2, 405.
- (39) Adwadkar, P.D. et al., 1976, *Ibid.* 14B. 19.
- (40) Venkataraman, K, 1974, *Proc. Indian Natl. Sci. Acad.* 39, 365.
- (41) Gunasekera, S.P. 1976, Ph.D. Thesis, University of Sri Lanka. Peradeniya Campus. Sri Lanka.
- (42) Dllis, W.D. et al., 1969, *J. Chem. Soc. Chem. Conimum.* 879.
- (43) Rao, A.V. et al., 1973, *tetrahedron Lett.* 4981.
- (44) Badami, R.C, et al., 1968, *J. Karnataka Univ.* 13, 29.
- (44-) Badami, R.C. et al., 1972., *J. Indian Chem. Soc.* 49(6), 583.
- (45) Krishnamurthy, N, et al., 1981, *tetrahedron Lett.* 22(8), 793—796.
- (46) Aplin, R.T. et al., 1967, *J. chem. Soc. C.* 4, 246.
- (47) Osisliayu, U.W. 1964, *Current Sci. Indin.* 33(18), 552.
- (48) Konoshima, M, et al., 1970, *tetrahedron Lett.* 48, 4203.
- (49) Pelter, A. et al., 1971, *tetrahedron* 27(8), 1625.
- (50) Konoshima, M. et al., 1973, *tetrahedron Lett.* 48, 4203.
- (51) Jefferson. A. et al., 1970, *Aust. J. Chem.* 23(12), 2539.
- (52) Govindachari, T.R. et al., 1971, *Indian J. chem.* 9(5), 505.
- (53) Holoway, D.M. et al., 1975, *Phytochem.* 14(11), 2517.
- (54) Sen, A.K. et al., 1980, *Phytochem.* 19, 2223.
- (55) Sen, A.K. et al., 1981 *Ibid.* 20, 183.
- (56) Govindachari, T.R. et al., 1971. *tetrahedron* 27, 3919,
- (57) Sen, A.K. et al., 1980, *Indian J. Chem. Sect. B.* 19, 1008.
- (58) Sen, A.K, et al., 1982, *Phytochem.* 20(7), 1747.
- (59) Rao, P.L.N. et al., 1968, *Indian J. Exptl. Biol.* 6(3), 158.
- (60) Adawadkar, P.D., 1976, *Indian J. Chem. Sect. B* 14(B). (1), 19.
- (61) Karanjaonkar, C.G. et al., 1966, *tetrahedron Lett.* 7, 687.
- (62) Peter, Y. te al., 1963, *tetrahedron Lett.* 24, 1623.
- (63) Chen Fa-Ching et al., 1975, *Phytochem.* 14(1), 300.
- (64) Chen Fa-ching et al., 1975. *Ibid.* 14(3), 813.
- (65) Rao, A.V.R, et al., 1974, *Phytochem.* 13(7), 1241.
- (66) Waterman, P.G. et al., 1982, *Ibid.* 21(8), 2099.

- [67] Ibid.
- [68] Carpenter, I. et al, 1968, Phytochem. 8, 2013.
- [69] Lee, H.H. et al, 1977, Ibid. 16, 2038.
- [70] Gunasekera, S.P. et al., 1975, J. Chem. Soc. Perkin. I. 1539.
- [71] Rao, A.V.R. et al., 1980, Indian J. chem. Sect. B. 19B(8), 627.
- [72] Waterman, P.G. et al., 1980, Planta Med. 40(4), 351.
- [73] 即[50]
- [74] Joshi, B.S. et al., 1970, Phytochem. 9(4), 881.
- [75] Bhakuni, D.S. et al., 1971, Indian J. Exptl. Biol. 7(1), 91.
- [76] Herbin, G.A. et al. 1970, Phytochem. 9(1), 221.
- [77] 钟纪育, 1985, 云南植物研究 (在排印中)。
- [78] 钟纪育、王文端、陶国达, (待发表)。
- [79] Macleod, A.J. et al., 1982, phytochem. 21(1), 117.
- [80] Masfield, G.B. 1969, in the Oxford Book of Food plants. Oxford. 100.
- [81] Likens, S.T. et al., 1964, proc. Am. Soc. Brew. Chem. 5.
- [82] Macleod, A.J. et al., 1975, J. Sci. Food. Agric. 26, 351.
- [83] Macleod, A.J. et al., 1981, J. Agrie. Food chem. 29, 488.

(上接46页)

## 十九、斑蝶科 *Danaidae*

### 98. 金斑蝶 *Danaus chrysippus* L.

分布：全州各地。

被害植物：夹竹桃。

### 99. 黑脉金斑蝶 *Danaus plexippus* L.

分布：勐腊。

被害植物：萝藦科植物。

### 参 考 文 献

- [1] 中国科学院动物研究所, 1981—1983, 中国蛾类图鉴 I—IV. 科学出版社。
- [2] 松村松年, 明治四十年, 日本千虫图解卷之四. 东京警醒书店。
- [3] 中国科学院云南热带植物所编, 1983, 西双版纳植物名录. 云南民族出版社。
- [4] 司马进等, 1984, 西双版纳的常见蛾种类. 云南林业科技 1984(2): 49—51。