

黄秋葵正丁醇部位化学成分的研究

贾 陆^{*}, 李焕芬, 敬林林

(郑州大学药学院, 河南 郑州 450001)

摘要:目的 对黄秋葵 *Abelmoschus esculentus* L. 正丁醇部位的化学成分进行研究。方法 利用 Sephadex LH-20、MCI、ODS 和硅胶色谱柱分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定结构。结果 分离得到了 12 个化合物, 分别鉴定为尿嘧啶(1)、尿嘧啶核苷(2)、尿嘧啶脱氧核苷(3)、腺嘌呤(4)、腺嘌呤核苷(5)、3'-脱氧腺苷(6)、鸟嘌呤核苷(7)、鸟嘌呤脱氧核苷(8)、苯丙氨酸(9)、酪氨酸(10)、亮氨酸(11)、异亮氨酸(12)。结论 化合物 1~8 均为首次从黄秋葵中分离得到。

关键词: 黄秋葵; 核苷; 氨基酸

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)11-1771-03

Chemical constituents in *n* butanol extract of *Abelmoschus esculentus*

JIA Lu, LI Huanfen, JING Linlin

(School of Pharmacy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Abelmoschus esculentus*. **Methods**

Compounds were isolated and purified by Sephadex LH-20, MCI, ODS, and silica gel column chromatography. Their chemical structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data (¹H-NMR and ¹³C-NMR). **Results** Twelve compounds were isolated and identified as: uracil (1), uridine (2), deoxyuridine (3), adenine (4), adenosine (5), 3'-deoxyadenosine (6), guanosine (7), deoxyguanosine (8), phenylalanine (9), tyrosine (10), leucine (11), and isoleucine (12). **Conclusion** Compounds 1-8 are separated from *A. esculentus* L. for the first time

Key words: *Abelmoschus esculentus* L.; nucleoside; amino acid

黄秋葵 *Abelmoschus esculentus* L. 是锦葵科秋葵属一年生草本植物^[1], 原产非洲热带地区, 20 世纪 90 年代初引入我国内陆, 现全国各地均有栽培。黄秋葵以嫩果供食用, 既是营养丰富的鲜美蔬菜, 又有药用保健效果, 含有丰富的蛋白质、不饱和脂肪酸、游离氨基酸和矿物质、生物碱等多种生物活性成分^[2]。黄秋葵味淡, 性寒, 具有利咽、通淋、下乳、调经等功效^[3]。黄秋葵的花、种子、根均可入药, 对恶疮及痈疔有良好疗效。黄秋葵还具有抗疲劳、健胃保肝、减少肺损伤、提高机体免疫力、抗癌、利尿、增强血管扩张力、保护心脏等功能^[4]。为了探讨黄秋葵活性成分的物质基础, 笔者对黄秋葵正丁醇部位的化学成分进行了研究, 并利用 ¹H-NMR、¹³C-NMR 等波谱技术, 确定了其中 12 个化合物的结构, 分别为尿嘧啶(1)、尿嘧啶核苷(2)、尿嘧啶脱氧核苷(3)、腺嘌呤(4)、腺嘌呤核苷(5)、3'-脱氧腺苷(6)、鸟嘌呤核苷(7)、鸟嘌呤脱氧核苷(8)、苯丙氨酸

(9)、酪氨酸(10)、亮氨酸(11)、异亮氨酸(12)。化合物 1~8 均为首次从黄秋葵中分离得到。

1 仪器与试剂

DPX-400 型超导核磁共振谱仪(瑞士 Bruker 公司); XT4A 显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂)。薄层色谱硅胶 GF₂₅₄(青岛海洋化工厂); 柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20(GE 公司); 石油醚、氯仿、醋酸乙酯、甲醇均为分析纯(天津市凯通化学试剂有限公司)。

黄秋葵 *Abelmoschus esculentus* L. 全草采于广东江门, 由郑州大学药学院潘成学鉴定, 标本存放于郑州大学药学院。

2 提取和分离

取黄秋葵成熟果实(去种子) 7.5 kg, 干燥粉碎, 分别以药材的 10、8、6 倍量 95% 乙醇用闪式萃取器提取 3 次, 合并提取液, 滤过, 活性炭脱色, 浓缩得总浸膏 351 g。将总浸膏用水分散, 依次用石油醚

①收稿日期: 2010-04-27

* 通讯作者 贾 陆(1965-), 男, 博士, 副教授, 从事天然药物化学研究。Tel: (0371)67781891 E-mail: jialuj@163.com

(60~90 °C)、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取,得到石油醚部位 42.5 g、氯仿部位 21 g、醋酸乙酯部位 11 g、正丁醇部位 37 g、水部位 239.5 g。正丁醇部位经 Sephadex LH-20 柱色谱,以甲醇-水梯度洗脱,按份收集,通过薄层色谱检测,合并相同流份。再通过 MCI、ODS、硅胶柱色谱及重结晶等一系列方法进行分离纯化,得到化合物 1(11 mg)、2(7 mg)、3(6 mg)、4(9 mg)、5(18 mg)、6(23 mg)、7(5 mg)、8(5 mg)、9(7 mg)、10(10 mg)、11(20 mg)、12(23 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色晶体(水), mp 335~337 °C, 碘化铯钾反应显红色。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.0(1H, s), 10.8(1H, s) 为 2 个活泼氢信号, 7.37(1H, d, *J*=7.6 Hz), 5.44(1H, d, *J*=7.6 Hz) 为芳香环上邻位偶合的 2 个氢信号。¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 167.9(C-4), 153.5(C-2), 143.9(C-6), 101.4(C-5)。以上波谱数据与文献报道^[5]中尿嘧啶的数据一致,故鉴定该化合物为尿嘧啶。

化合物 2: 无色簇晶(水), mp 166~167 °C, ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.86(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-6), 5.62(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5), 11.28(1H, s, -NH), 5.76(1H, d, *J*=5.2 Hz, H-1'), 3.99(1H, m, H-2'), 3.95(1H, m, H-3'), 3.82(1H, m, H-4'), 3.53(1H, m, H-5'a), 3.59(1H, m, H-5'b), 5.35(1H, m, 2'-OH), 5.07(1H, m, 3', 5'-OH)。¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 152.1(C-2), 166.6(C-4), 102.7(C-5), 142.2(C-6), 89.8(C-1'), 74.0(C-2'), 84.6(C-3'), 69.8(C-4'), 61.2(C-5')。以上波谱数据与文献报道^[6]一致,故鉴定该化合物为尿嘧啶核苷。

化合物 3: 白色无定形粉末, mp 163~164 °C, ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.25(1H, s, -NH), 7.83(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-6), 5.61(1H, d, *J*=8.0 Hz, H-5), 6.13(1H, t, *J*=6.8 Hz, H-1'), 4.20(1H, m, H-4'), 3.76(1H, m, H-3'), 3.53(2H, m, H-5'), 2.06(2H, m, H-2'), 5.23(1H, m, 3'-OH), 4.99(1H, m, 5'-OH), 以上波谱数据与文献报道^[5]一致,故鉴定该化合物为尿嘧啶脱氧核苷。

化合物 4: 白色针晶, mp > 300 °C(甲醇、水), 碘化铯钾反应呈阳性。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.10(1H, s, H-8), 8.08(1H, s, H-2), 7.08(2H, s, -NH₂)。以上波谱数据与文献报道^[7]一致,故鉴定该化合物为腺嘌呤。

化合物 5: 白色结晶性粉末(水), mp 234~

236 °C, ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.32(1H, s, H-2), 8.12(1H, s, H-8), 7.31(2H, s, -NH₂), 5.86(1H, d, *J*=6.2 Hz, H-1'), 5.40(2H, m, 2', 5'-OH), 5.16(1H, m, 3'-OH), 4.59(1H, q, *J*=5.6 Hz, H-2'), 4.12(1H, q, *J*=3.0 Hz, H-3'), 3.94(1H, q, *J*=3.2 Hz, H-4'), 3.65(1H, m, H-5'a), 3.55(1H, m, H-5'b)。以上波谱数据与文献报道^[8]一致,故鉴定该化合物为腺嘌呤核苷。

化合物 6: 白色粉末(甲醇), mp 227~228 °C, ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.12(1H, s, H-2), 8.33(1H, s, H-8), 7.24(2H, br s, -NH), 5.85(1H, d, *J*=2.4 Hz, H-1'), 5.66(1H, s, 3'-OH), 5.14(1H, m, 5'-OH), 4.56(1H, s, H-2'), 4.33(1H, m, H-4'), 3.68(1H, m, H-5'a), 3.50(1H, m, H-5'b), 2.23(1H, m, H-3'a), 1.90(1H, m, H-3'b), ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 156.5(C-6), 152.9(C-2), 149.3(C-4), 139.5(C-8), 119.6(C-5), 91.3(C-1'), 81.1(C-4'), 75.0(C-2'), 63.1(C-5'), 34.6(C-3')。以上波谱数据与文献报道^[9]一致,故鉴定该化合物为 3'-脱氧腺苷。

化合物 7: 白色粉末(水), mp 257~258 °C。易溶于水、DMSO。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 10.60(1H, br s, NH), 7.91(1H, s, H-8), 6.43(2H, s, NH₂), 5.67(1H, d, *J*=6.4 Hz, H-1'), 5.37(1H, d, *J*=6.0 Hz), 5.10(1H, d, *J*=4.6 Hz), 5.03(1H, m), 4.37(1H, *J*=5.2 Hz, H-2'), 4.06(1H, m, H-3'), 3.85(1H, m, H-4'), 3.58(1H, m, H-5'a), 3.51(1H, m, H-5'b)。以上波谱数据与文献报道一致^[7],故鉴定该化合物为鸟嘌呤核苷。

化合物 8: 白色固体, ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 10.64(1H, br s, NH), 7.90(1H, s, H-8), 6.48(2H, br s, -NH₂), 6.09(1H, t, *J*=8.0 Hz, H-1'), 5.26(1H, d, *J*=4.0 Hz, 3'-OH), 4.95(1H, m, 5'-OH), 4.31(1H, m, H-4'), 3.78(1H, m, H-3'), 3.50(1H, m, H-5'), 2.17(1H, m, H-2')。以上波谱数据与文献报道^[10]一致,故鉴定该化合物为鸟嘌呤脱氧核苷。

化合物 9: 白色固体(水), mp 281~283 °C, 茚三酮反应阳性。¹H-NMR(400 MHz, D₂O) δ: 7.20~7.31(5H, m, C₆H₅), 3.84(1H, m, -CH₂-COO-), 3.15(1H, m, -CH₂), 3.01(1H, m, -CH₂)。以上波谱数据与文献报道^[11]一致,与苯丙氨酸对照品同薄层色谱展开, R_f 值一致,鉴定该化合物为苯丙氨酸。

化合物 10: 白色无定形粉末(水), mp 310~

314 °C, 茛三酮反应阳性, 三氯化铁反应阳性。¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ: 7.08 (2H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.78 (2H, d, *J* = 8.4 Hz) 为对位取代苯环上的4个氢信号, 3.81 (1H, m) 为氨基酸的α位CH氢信号, 3.08 (1H, m), 2.93 (1H, m) 为β位CH₂氢信号, 推测该化合物可能为酪氨酸, 与文献数据^[12]对照一致, 与酪氨酸对照品同薄层色谱展开, R_f值一致, 故鉴定该化合物为酪氨酸。

化合物 11: 白色无定形粉末(水), ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 3.81 (1H, m) 为氨基酸的α位CH氢信号, 1.80 (1H, m), 1.58 (2H, m) 分别为次甲基和亚甲基氢信号, 0.86 (6H, m) 为2个甲基氢信号。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 175.6 (C-1), 53.8 (C-2), 40.1 (C-3), 24.4 (C-4), 22.2 (C-5), 21.2 (C-6)。以上数据与文献报道^[13-14]一致, 与亮氨酸对照品同薄层色谱展开, R_f值一致, 故鉴定该化合物为亮氨酸。

化合物 12: 白色无定形粉末(水), ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 3.74 (1H, m) 为氨基酸的α位CH氢信号, 0.99 (3H, t, *J* = 6.9 Hz), 1.08 (3H, d, *J* = 6.9 Hz) 为两个甲基信号, 1.25 (1H, m) 和 1.47 (1H, m) 为一个亚甲基信号, 1.76 (1H, m) 为一个次甲基信号。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 176.5 (C-1), 59.8 (C-2), 36.1 (C-3), 24.7 (C-4),

14.9 (C-5), 11.2 (C-6)。以上数据与文献数据^[13, 15]对照一致, 与异亮氨酸对照品同薄层色谱展开, R_f值一致, 故鉴定该化合物为异亮氨酸。

参考文献:

- [1] 钟惠宏, 郑向红, 李振山. 秋葵属的种及其资源的搜集研究和利用[J]. 中国蔬菜, 1996(2): 49-51.
- [2] Savhlo P A, Martins F, Hull W. Nutrition composition of okra seed meals [J]. *J Agric Food Chem*, 1980, 28(6): 1163-1166.
- [3] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [4] 吴燕春, 谢金鲜. 黄秋葵的研究进展 [J]. 中医药学刊, 2005, 23(10): 1898-1899.
- [5] 苏国琛, 张德, 漆淑华. 黑角珊瑚的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(11): 1606-1609.
- [6] 叶冠, 范明松, 黄成钢, 等. 抱茎苦蕒菜化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(21): 1613-1615.
- [7] 郝皆秀. 冬虫夏草化学成分的研究 [D]. 北京: 中国协和医科大学中国医学科学院, 2002.
- [8] Liu Y F, Yang X W, Wu B. Chemical constituents of the flower buds of *Tussilago farfara* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2007, 16: 288-293.
- [9] 吕子明, 姜永涛, 吴立军, 等. 人工蛹虫草子实体化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(24): 2914-2917.
- [10] 褚如朋, 付宏征, 张礼和, 等. 绿海葵中的核苷类成分 [J]. 中草药, 2001, 32(4): 289-291.
- [11] 李云磊. 几种氨基酸的合成研究 [J]. 医药化工, 2007, 12: 20-23.
- [12] 王莉, 肖红斌, 梁鑫淼. 天麻化学成分研究(III) [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1186-1189.
- [13] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 第7分册. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [14] 孙奕, 吕阿丽, 魏岚, 等. 石莼的化学成分研究(II) [J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(2): 135-141.
- [15] 黄胜阳, 胡世林, 石建功, 等. 酸橙花化学成分研究 [J]. 中药材, 2001, 24(12): 865-867.

潜在抗 HIV 活性内生真菌 *Epulorhiza* sp. 的化学成分研究

郭文娟^{1,2}, 郭顺星^{2*}

(1. 天津工业大学 环境与化学工程学院, 天津 300160; 2. 中国医学科学院 中国协和医科大学 药用植物研究所, 北京 100094)

摘要:目的 探讨内生真菌 *Epulorhiza* sp. 中抗 HIV 活性成分。方法 应用微生物培养的方法获得内生真菌菌丝体, 再用溶剂提取, 各种柱色谱和重结晶的方法分离内生真菌中的化学成分, 通过理化常数测定及波谱学方法鉴定化合物的结构。结果 从内生真菌的醋酸乙酯部位分离得到 11 个单体化合物, 分别为吡咯嗪(1, 2a)-3, 6-二酮六氢吡嗪(1)、(3*R*, 8*aR*)-hexahydro-3-(2-methylpropyl)-pyrrolo(1, 2*a*)-pyrazine 1, 4-dione (2)、核黄素(3)、3-羧基吡啶(4)、2-羟基-4-氧-3, 4, 5, 6-四氢嘧啶(5)、腺苷(6)、胸腺嘧啶(7)、尿嘧啶核苷(8)、鸟嘌呤核苷(9)、4, 4-二甲基-1, 7-庚二酸(10)、α-棕榈精(11)。结论 所有化合物皆为首次从该属真菌中分得, 其中 3-羧基吡啶据文献报道有抗 HIV 活性。

关键词: 金钱莲; 内生真菌; 抗 HIV

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)11-1773-03

①收稿日期: 2010-04-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30325047)

作者简介: 郭文娟(1980-), 女, 吉林人, 博士, 现为天津工业大学讲师, 从事天然产物化学的教学与科研工作。

Tel: (022) 24528055 E-mail: guowenjuan@yahoo.cn

* 通讯作者 郭顺星