

紫珠地上部分的化学成分

周凌云

皖南医学院 药理学系, 安徽 芜湖 241002

摘要: 目的 研究紫珠 *Callicarpa pedunculata* 枝地上部分的化学成分。方法 运用硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 柱色谱等方法分离紫珠地上部分的化学成分, 通过理化常数和 MS, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 等波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从紫珠枝叶中分得 13 个化合物, 分别鉴定为香树素 (β -amyrin, **1**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **2**)、高根二醇 (erythrodiol, **3**)、熊果醇 (uvaol, **4**)、乌索酸 (3-hydroxy-12-ursen-28-oic acid, **5**)、3-oxo-12-ursen-28-oic acid (**6**)、 $3\beta, 19\alpha$ -dihydroxy-12-ursen-28-oic acid (**7**)、坡模酮酸 (pomonic acid, **8**)、 $2\beta, 3\beta, 19\alpha$ -trihydroxy-12-ursen-28-oic acid (**9**)、槲皮素 (quercetin, **10**)、槲皮素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (quercetin-7-*O*- β -D-glucoside, **11**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **12**)、胡萝卜苷 (daucosterol, **13**)。结论 化合物 **3**~**8** 均为首次从紫珠中分得。

关键词: 紫珠; 地上部分; 高根二醇; 坡模酮酸; 乌索酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)03-0454-04

Chemical constituents in aerial parts of *Callicarpa pedunculata*

ZHOU Ling-yun

Department of Pharmacy, Wannan Medical College, Wuhu 241002, China

Key words: *Callicarpa pedunculata* R. Brown; aerial parts; erythrodiol; pomonic acid; 3-hydroxy-12-ursen-28-oic acid

紫珠 *Callicarpa pedunculata* R. Brown 为马鞭草科紫珠属植物, 落叶灌木, 高 1~3 m。生于海拔 1 590 m 以下的山坡林边、溪边, 主要分布在我国南部地区, 根、茎、叶及种子均可入药, 有通经活血之功效^[1-2]。该属植物在中医临床上主要用于各种出血症, 有抗菌作用。紫珠首载于《本草拾遗》, 别名止血草, 传说本药得之于某盗贼, 故又称为“贼仔草”、“创伤草”。国内外对紫珠属植物化学成分研究的报道较少, 报道的化合物主要为黄酮、二萜和三萜类成分^[3-9]。

本实验对紫珠地上部分的氯仿萃取部分进行了系统的化学成分研究, 从中分离鉴定了 9 个三萜类成分, 分别为 β -香树素 (β -amyrin, **1**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **2**)、高根二醇 (erythrodiol, **3**)、熊果醇 (uvaol, **4**)、乌索酸 (3-hydroxy-12-ursen-28-oic acid, **5**)、3-oxo-12-ursen-28-oic acid (**6**)、 $3\beta, 19\alpha$ -dihydroxy-12-ursen-28-oic acid (**7**)、坡模酮酸 (pomonic acid, **8**)、 $2\beta, 3\beta, 19\alpha$ -trihydroxy-12-ursen-

28-oic acid (**9**), 同时分离得到 2 个黄酮类成分, 分别为槲皮素 (quercetin, **10**)、槲皮素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (**11**), 以及 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **12**)、胡萝卜苷 (**13**)。其中化合物 **3**~**8** 为首次从紫珠中分得。

1 仪器与材料

EI-MS 和 FAB-MS 由 VG Auto Spec—3000 质谱仪在 70 eV 下测定; $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱在 Bruker AM—400 或 DRX—500 核磁共振仪上测定 (TMS 为内标); 柱色谱用硅胶 G (200~300 目) 或硅胶 H (10~40 μm) 及薄层色谱板均为青岛海洋化工厂产品。薄层色谱用 5% 硫酸-乙醇溶液作显色剂。Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。反相填料 RP-18 及 RP-18 薄层板为 Merck 公司产品。

紫珠 *Callicarpa pedunculata* R. Brown 地上部分于 2006 年 8 月采自贵阳, 由包淑云博士鉴定为 *Callicarpa pedunculata* R. Brown, 标本保存在皖南医学院药理学系实验室。

2 提取与分离

收稿日期: 2010-06-27

作者简介: 周凌云 (1980—), 男, 安徽省无为县人, 现任职于皖南医学院药理学系药分与药化教研室, 从事药物化学与天然药物化学教学和科研工作, 发表论文 9 篇, 3 篇为 SCI 收录。Tel: 13965151840 E-mail: zly4321@sina.com

紫珠枝叶粗粉 10 kg, 用 95%乙醇加热回流提取 3 次 (每次为 8 h), 合并提取液, 减压回收溶剂得浸膏 500 g。将浸膏用氯仿萃取, 减压回收氯仿得萃取物。取氯仿萃取物 50 g 硅胶拌样进行硅胶柱色谱, 分别用石油醚-醋酸乙酯 (1:0、10:1、5:1、4:1、3:1、1:1、0:1) 洗脱, 得到 7 个部分, 通过硅胶、凝胶、反相色谱反复柱色谱, 从 Fr. 1 中分离出化合物 **1** (100 mg)、**12** (210 mg)、**13** (405 mg), 从 Fr. 4 中分离出化合物 **4** (10 mg)、**7** (16 mg)、**8** (14 mg)、**10** (117 mg), 从 Fr. 5 中分离出化合物 **2** (37 mg)、**3** (1.2 g)、**5** (9 mg)、**6** (8 mg), 从 Fr. 6 中分离出化合物 **9** (13 mg)、**11** (33 mg), 共 13 个化合物。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针晶 (石油醚), EI-MS m/z : 426 $[M]^+$ (24), 218 (100), 173 (5), 161 (6), 147 (9), 133 (14), 109 (15), 55 (35)。以上数据与文献一致^[10], TLC 结果与 β -香树素对照品相同, 故鉴定化合物 **1** 为 β -香树素。

化合物 **2**: 白色块晶 (MeOH)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.70 (3H, s, H-24), 0.82 (3H, s, H-29), 0.83 (3H, s, H-23), 0.85 (3H, s, H-30), 0.87 (3H, s, H-25), 0.90 (3H, s, H-26), 1.06 (3H, s, H-27), 5.20 (1H, br s, H-12)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 38.3 (C-1), 27.5 (C-2), 78.7 (C-3), 38.8 (C-4), 55.1 (C-5), 18.1 (C-6), 32.5 (C-7), 39.3 (C-8), 47.4 (C-9), 37.0 (C-10), 22.8 (C-11), 122.1 (C-12), 143.7 (C-13), 41.5 (C-14), 27.5 (C-15), 23.2 (C-16), 46.4 (C-17), 41.1 (C-18), 45.8 (C-19), 30.4 (C-20), 33.7 (C-21), 32.4 (C-22), 27.8 (C-23), 15.3 (C-24), 15.0 (C-25), 16.6 (C-26), 25.6 (C-27), 180.9 (C-28), 32.8 (C-29), 23.2 (C-30)。波谱数据与文献报道一致^[11], TLC 结果与齐墩果酸对照品相同, 故鉴定化合物 **2** 为齐墩果酸。

化合物 **3**: 白色块晶 (MeOH)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) δ : 0.89 (3H, s), 0.90 (3H, s), 0.94 (3H, s), 0.97 (3H, s), 1.00 (3H, s), 1.04 (3H, s), 1.22 (3H, s), 3.18 (1H, dd, $J = 11.6, 5.0$ Hz, H-3), 3.21 (1H, m, H-28a), 3.67 (1H, m, H-28b), 5.18 (1H, t, $J = 3.42$ Hz, H-12)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.8 (C-1), 27.2 (C-2), 79.0 (C-3), 38.6 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 32.9 (C-7), 39.8 (C-8), 47.8 (C-9), 36.9 (C-10), 23.5 (C-11), 122.3 (C-12), 144.2 (C-13), 41.6 (C-14),

25.5 (C-15), 22.1 (C-16), 36.9 (C-17), 42.3 (C-18), 46.5 (C-19), 31.0 (C-20), 34.1 (C-21), 31.0 (C-22), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 15.4 (C-25), 16.7 (C-26), 25.9 (C-27), 69.7 (C-28), 33.3 (C-29), 23.6 (C-30)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **3** 为高根二醇。

化合物 **4**: 白色结晶 (MeOH)。MS (HRESI) m/z : 442.280 9 ($\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$, 计算值 442.300 1)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) δ : 0.83 (3H, s), 0.84 (3H, d, $J = 6.0$ Hz), 0.96 (3H, d, $J = 5.4$ Hz), 0.97 (3H, s), 0.97 (3H, s), 0.98 (3H, s), 1.03 (3H, s), 3.18 (1H, dd, $J = 10.6, 5.5$ Hz, H-3), 3.31 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-28b), 3.77 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-28a), 5.14 (1H, t, $J = 3.42$ Hz, H-12)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.8 (C-1), 27.2 (C-2), 79.0 (C-3), 38.6 (C-4), (C-5), 55.2 (C-6), 18.3 (C-7), 32.9 (C-8), 47.8 (C-9), 37.2 (C-10), 23.3 (C-11), 125.0 (C-12), 138.7 (C-13), 41.8 (C-14), 29.2 (C-15), 22.1 (C-16), 36.9 (C-17), 54.0 (C-18), 38.9 (C-19), 39.4 (C-20), 31.0 (C-21), 30.8 (C-22), 28.1 (C-23), 15.4 (C-24), 15.6 (C-25), 16.7 (C-26), 23.6 (C-27), 69.9 (C-28), 16.2 (C-29), 21.3 (C-30)。波谱数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **4** 为熊果醇。

化合物 **5**: 白色丝状结晶 (CHCl_3 -MeOH)。EI-MS m/z : 456 $[M]^+$ (2), 438 $[M-18]^+$ (1), 249 (100), 219 (14), 207 (33), 203 (50), 189 (16), 147 (11), 133 (46), 105 (14), 55 (12)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) δ : 5.48 (1H, d, br s, H-12), 1.57 (3H, s), 1.25 (3H, s), 1.24 (3H, s), 1.03 (3H, s), 1.02 (3H, s), 1.01 (3H, s), 0.97 (3H, s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) δ : 39.2 (C-1), 28.1 (C-2), 78.2 (C-3), 39.4 (C-4), 55.9 (C-5), 18.9 (C-6), 33.7 (C-7), 39.6 (C-8), 48.1 (C-9), 37.5 (C-10), 23.7 (C-11), 125.9 (C-12), 139.4 (C-13), 42.6 (C-14), 28.8 (C-15), 24.9 (C-16), 48.1 (C-17), 53.7 (C-18), 39.5 (C-19), 39.4 (C-20), 31.2 (C-21), 37.4 (C-22), 28.8 (C-23), 21.4 (C-24), 15.7 (C-25), 16.6 (C-26), 23.9 (C-27), 179.9 (C-28), 17.6 (C-29), 21.3 (C-30)。波谱数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **5** 为乌索酸。

化合物 **6**: 白色无定形粉末。EI-MS m/z : 454 $[M]^+$ (2), 408 $[M-46]^+$ (2), 248 (100), 210 (15), 203 (53), 133 (55), 105 (16), 81 (14), 55 (21)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) δ : 0.89 (3H, s), 0.96 (3H, d, $J = 1.11$ Hz), 0.99 (3H, s), 1.00 (3H, d, $J = 5.35$ Hz), 1.02

(3H, s), 1.14 (3H, s), 1.20 (3H, s)。¹³C NMR (125 MHz, C₅H₅N) δ : 39.4 (C-1), 34.2 (C-2), 216.3 (C-3), 47.4 (C-4), 55.4 (C-5), 19.9 (C-6), 32.9 (C-7), 39.1 (C-8), 47.1 (C-9), 36.6 (C-10), 23.7 (C-11), 125.5 (C-12), 139.4 (C-13), 42.2 (C-14), 28.2 (C-15), 23.7 (C-16), 48.2 (C-17), 53.6 (C-18), 39.5 (C-19), 39.4 (C-20), 31.1 (C-21), 36.7 (C-22), 26.8 (C-23), 21.6 (C-24), 15.2 (C-25), 17.3 (C-26), 23.7 (C-27), 179.9 (C-28), 17.6 (C-29), 21.5 (C-30)。波谱数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **6** 为 3-oxo-12-ursen-28-oic acid。

化合物 **7**: 白色无定形粉末。EI-MS m/z : 472 [M]⁺(1), 455 (2), 442 (10), 370 (5), 264 (11), 246 (25), 231 (16), 201 (53), 187 (30), 146 (100), 105 (20), 91 (14), 72 (15)。¹H-NMR (400 MHz, C₅H₅N) δ : 0.89 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, br s, H-30), 1.09 (3H, s, H-23), 1.25 (3H, s, H-25), 1.31 (3H, s, H-24), 1.40 (3H, s, H-29), 1.57 (3H, s, H-27), 5.56 (1H, br s, H-12)。¹³C-NMR (100 MHz, C₅H₅N) δ : 38.8 (C-1), 29.4 (C-2), 79.4 (C-3), 39.0 (C-4), 54.6 (C-5), 54.6 (C-6), 33.5 (C-7), 40.4 (C-8), 47.7 (C-9), 37.4 (C-10), 24.4 (C-11), 128.0 (C-12), 140.0 (C-13), 42.3 (C-14), 29.5 (C-15), 26.7 (C-16), 48.3 (C-17), 54.5 (C-18), 72.7 (C-19), 42.4 (C-20), 27.0 (C-21), 38.5 (C-22), 29.5 (C-23), 29.5 (C-24), 15.0 (C-25), 17.3 (C-26), 24.7 (C-27), 180.7 (C-28), 27.1 (C-29), 16.7 (C-30)。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **7** 为 3 β ,19 α -dihydroxy-12-ursen-28-oic acid。

化合物 **8**: 白色粉末。EI-MS m/z : 470 [M]⁺(3), 452 [M-H₂O]⁺(1), 424 [M-46]⁺(23), 410 [M-CH₃COOH]⁺(1), 352 (19), 218 (19), 205 (31), 187 (18), 146 (100), 110 (25), 105 (22), 81 (15), 55 (19)。¹H-NMR (400 MHz, C₅H₅N) δ : 5.60 (1H, br s, H-12), 1.02 (3H, s, H-23), 1.10 (3H, s, H-24), 1.13 (3H, s, H-25), 0.94 (3H, s, H-26), 1.50 (3H, s, H-27), 1.70 (3H, s, H-29), 1.57 (3H, d, J = 1.26 Hz, H-30)。¹³C-NMR (100 MHz, C₅H₅N) δ : 39.3 (C-1), 32.1 (C-2), 216.2 (C-3), 47.5 (C-4), 55.6 (C-5), 20.0 (C-6), 34.2 (C-7), 40.3 (C-8), 47.0 (C-9), 37.0 (C-10), 24.1 (C-11), 127.9 (C-12), 140.1 (C-13), 42.3 (C-14), 29.3 (C-15), 26.6 (C-16), 48.4 (C-17), 54.7 (C-18), 72.8 (C-19), 42.4 (C-20), 30.8 (C-21), 38.5 (C-22), 27.2 (C-23), 21.6 (C-24), 15.0 (C-25), 17.1 (C-26), 24.6

(C-27), 180.6 (C-28), 26.6 (C-29), 16.8 (C-30)。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为坡模酮酸。

化合物 **9**: 白色粉末。MS (HRESI) m/z : 488.340 1 (C₃₀H₄₈O₅ 计算值 488.364 1)。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 0.88 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, br s, H-30), 1.09 (3H, s, H-23), 1.10 (3H, s, H-25), 1.25 (3H, s, H-24), 1.40 (3H, s, H-29), 1.63 (3H, s, H-27), 3.75 (1H, br s, H-3), 4.30 (1H, br s, H-2), 5.57 (1H, br s, H-12)。¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 42.7 (C-1), 66.2 (C-2), 79.4 (C-3), 38.6 (C-4), 48.8 (C-5), 18.6 (C-6), 33.5 (C-7), 40.6 (C-8), 47.6 (C-9), 38.7 (C-10), 24.1 (C-11), 128.0 (C-12), 140.0 (C-13), 42.2 (C-14), 29.4 (C-15), 26.4 (C-16), 48.3 (C-17), 54.6 (C-18), 72.7 (C-19), 42.4 (C-20), 26.9 (C-21), 38.5 (C-22), 29.5 (C-23), 22.3 (C-24), 16.7 (C-25), 17.3 (C-26), 24.7 (C-27), 180.7 (C-28), 27.1 (C-29), 16.8 (C-30)。波谱数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为 2 β ,3 β ,19 α -trihydroxy-12-ursen-28-oic acid。

化合物 **10**: 白色针晶。与槲皮素对照品在 TLC 上的 R_f 值一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **10** 为槲皮素。

化合物 **11**: 黄色粉末。FAB-MS m/z : 463 [M-1]⁺。¹³C-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 147.6 (C-2), 136.1 (C-3), 176.0 (C-4), 160.4 (C-5), 98.8 (C-6), 162.7 (C-7), 94.2 (C-8), 155.7 (C-9), 104.7 (C-10), 121.8 (C-1'), 115.6 (C-2'), 145.1 (C-3'), 147.9 (C-4'), 115.4 (C-5'), 120.1 (C-6'), 60.2 (glc-6), 77.1 (glc-5), 69.5 (glc-4), 76.4 (glc-3), 73.1 (glc-2), 99.8 (glc-6)。以上 ¹³C-NMR 数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **11** 为槲皮素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **12**: 白色针晶。与 β -谷甾醇对照品在 TLC 上的 R_f 值一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **12** 为 β -谷甾醇。

化合物 **13**: 白色粉末。与胡萝卜苷对照品在 TLC 上的 R_f 值一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **13** 为胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
- [2] Dan Y, Qian Z Z, Liu Y Z, *et al*. New collection of crude drugs in *Chinese Pharmacopoeia* 2010 I. *Callicarpa* Linn. and related items [J]. *Chin Herb Med*, 2010, 2(4):

- 272-288.
- [3] 沈 嘉. 紫珠草属植物 *Alhanna orientalis* 中的抗病毒黄酮类化合物 [J]. 中草药, 1998, 29(2): 137.
- [4] Kawazu K, Nishino C, Mccridle R, *et al.* The stereochemistry of maingayic acid [J]. *Agri Biol Chem*, 1972, 36: 1245-1246.
- [5] Xu J, Harrison J, Vittal J, *et al.* Four new clerodane diterpenoids from *Callicarpa pentandra* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(8): 1062-1065.
- [6] Hosozawa S, Kato N, Munakata K. 5,6,7-Trimethoxy flavone from *Callicarpa japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1972, 11: 2362-2362.
- [7] Hosozawa S, Kato N, Munakata K. Antifeeding active substances for insect in plant [J]. *Agri Biol Chem*, 1974, 38: 1045-1058.
- [8] Ahmad A S, Zaman A. Diterpenoid constituents of *Calliparpa macrophylla* Vahl [J]. *Tetrahedron Lett*, 1973, 93: 2179-2182.
- [9] Liu H Y, He H P, Gao S, *et al.* Two nw dterpenoids from *Callicarpa pedunculata* [J]. *Helv Chim Acta*, 2006, 89: 1017-1022.
- [10] Knight S A. Carbon-13 NMR spectra of some tetra- and penta-cyclic triterpenoids [J]. *Org Magn Reson*, 1974, 6: 603-611.
- [11] 周媛媛, 王 栋. 抗肿瘤中药青龙衣化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 11-14.
- [12] Xue H Z, Lu Z Z, Konno C, *et al.* 3 β -(3,4-Dihydroxycinnamoyl)-erythrodiol and 3 β -(4-hydroxycinna-moyl)-erythrodiol from *Larrea tridentate* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27: 233-235.
- [13] Siddiqui S, Hafeea F, Begum S, *et al.* A new triterpene from the leaves of *Nerium oleander* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49: 1086-1090.
- [14] 胡旭佳, 何红平, 孔令义, 等. 光叶绣线菊中的三萜及甾体化合物的研究 [J]. 中草药, 2008, 39(5): 677-678.
- [15] Kashiwada Y, Wang H K, Nagao T, *et al.* Anti-AIDS agents. 30. Anti-HIV activity of oleanolic acid, pomolic acid, and structurally related triterpenoids [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61: 1090-1095.
- [16] Kakuna T, Yoshikawa K, Arihara S. Triterpenoid saponins from *Ilex crenata* fruit [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(10): 3553-3557.
- [17] Misra L, Laatsch H. 19 β →28-Lactonization of pomonic acid from *Lantana camara* roots [J]. *Z Naturforsch*, 2000, 55B: 768-770.
- [18] Cheng D L, Cao X P. Pomolic acid derivatives from the root of *Sanguisorba officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(4): 1317-1320.
- [19] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 第 7 分册. 北京: 化学工业出版社, 1999.

《中草药》杂志最新佳绩

《中国科技期刊引证报告》2010 年 11 月 26 日发布:《中草药》杂志 2009 年总被引频次 5 631, 名列我国科技期刊第 16 名, 中医中药类期刊第 1 名; 影响因子 0.627, 基金论文比 0.620, 他引率 0.890, 权威因子 2 202.980; 连续 6 年 (2005—2010 年) 荣获“百种中国杰出学术期刊”称号。

《中草药》杂志 2009 年 12 月荣获“新中国 60 年有影响力的期刊”, 执行主编陈常青研究员荣获“新中国 60 年有影响力的期刊人”。

《中草药》编辑部