

锦灯笼根和茎化学成分研究

李兆春, 陈 重, 李笑然, 许琼明*, 杨世林

苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123

摘 要: 目的 研究锦灯笼 *Physalis alkekengi* var. *franchetii* 根和茎的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法、中压柱色谱及半制备高效液相色谱等方法分离纯化, 通过核磁共振谱、质谱等光谱数据鉴定化合物结构。结果 分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (1)、胡萝卜苷 (2)、木犀草素 (3)、木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (4)、异岩藻甾醇 (5)、硬脂酸单甘油酯 (6)、睡茄内酯 A (7)、胡萝卜苷-6'-*O*-硬脂酸酯 (8)、齐墩果酸 (9)、(Z)-9, 10, 11-三羟基-12-十八碳烯酸 (10)。结论 化合物 6、8、10 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 5、7、9 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 锦灯笼; 异岩藻甾醇; 睡茄内酯 A; 胡萝卜苷-6'-*O*-硬脂酸酯; (Z)-9, 10, 11-三羟基-12-十八碳烯酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)10-1910-03

Chemical constituents in roots and stems of *Physalis alkekengi* var. *franchetii*

LI Zhao-chun, CHEN Zhong, LI Xiao-ran, XU Qiong-ming, YANG Shi-lin

College of Pharmacy, Soochow University, Suzhou 215123, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents in the roots and stems of *Physalis alkekengi* var. *franchetii*. **Methods** The constituents were isolated by chromatography on silica, Sephadex LH-20 gel columns, medium pressure and semi-preparative HPLC and their structures were elucidated by chemical properties and spectroscopic analyses. **Results** Ten compounds were isolated and their structures were identified as β -sitosterol (1), daucosterol (2), luteolin (3), luteolin-7-*O*- β -D-glucoside (4), isofucosterol (5), glyceryl monostearate (6), withanolide A (7), daucosterol-6'-*O*-stearate (8), oleanolic acid (9), and (Z)-9, 10, 11-trihydroxy-12-octadecenoic acid (10). **Conclusion** Compounds 6, 8, and 10 are obtained from the plants in this genus for the first time. Compounds 5, 7, and 9 are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino; isofucosterol; withanolide A; daucosterol-6'-*O*-stearate; (Z)-9, 10, 11-trihydroxy-12-octadecenoic acid

锦灯笼 *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino 为茄科酸浆属多年生草本植物。其生长于路旁及田野草丛中, 全国大部分地区均有分布。锦灯笼全草及果实均可入药, 具有清热解毒、利咽、化痰、利尿等作用^[1]。本实验对其根和茎进行了初步化学成分研究, 分离得到的 10 个化合物分别鉴定为 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 1)、胡萝卜苷 (daucosterol, 2)、木犀草素 (luteolin, 3)、木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷 (luteolin-7-*O*- β -D-glucoside, 4)、异岩藻甾醇 (isofucosterol, 5)、硬脂酸单甘油酯 (glyceryl monostearate, 6)、睡茄内酯 A (withanolide A, 7)、胡萝卜苷-6'-*O*-硬脂酸酯 (daucosterol-6'-*O*-stearate, 8)、齐墩果酸 (oleanolic

acid, 9)、(Z)-9, 10, 11-三羟基-12-十八碳烯酸 [(Z)-9, 10, 11-trihydroxy-12-octadecenoic acid, 10]。其中化合物 6、8、10 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 5、7、9 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

XT5 显微熔点测定仪 (北京科仪电光仪器厂); Autopol IV 型旋光仪 (美国鲁道夫公司); Unity Inova 500 核磁共振仪 (美国瓦里安公司); TOF-MS (英国 Micromass 公司); 各种色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂出品; 半制备高效液相色谱仪 (LC-20 AT, SPD-20 A, 日本岛津公司); C₁₈ 半制备色谱柱 (250 mm×10 mm, 5 μ m, 美国 Kromsil 公司); 中压液相色谱仪 (Buchi 公司); 凝胶 Sephadex LH-20

收稿日期: 2012-04-06

作者简介: 李兆春, 男, 在读硕士研究生。

*通讯作者 许琼明 Tel: (0512)69561421 E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn

(美国 GE 公司)。

锦灯笼根和茎于2008年9月采自黑龙江省齐齐哈尔市,由苏州大学药学院李笑然教授鉴定为锦灯笼 *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino 根和茎。

2 提取与分离

干燥的锦灯笼根和茎 10.0 kg, 经 10 倍量 75% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并乙醇提取液, 200 目筛滤过, 所得滤液经减压浓缩, 除去乙醇, 流浸膏加水稀释至 8 L, 分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 各部分萃取液经减压浓缩, 得石油醚提取物 123.6 g、氯仿提取物 173.5 g、醋酸乙酯提取物 25.7 g、正丁醇提取物 180.5 g。石油醚和醋酸乙酯提取物分别经反复硅胶柱色谱, 用石油醚-醋酸乙酯和氯仿-甲醇溶剂系统梯度洗脱, 并结合 Sephadex LH-20 柱色谱、中压柱色谱及半制备高效液相色谱, 从石油醚提取物中分离得到化合物 1、2、5~10, 从醋酸乙酯提取物中分离得到化合物 3、4。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色针晶(氯仿), mp 136~137 °C。TLC 上 10% H₂SO₄ 乙醇溶液显紫红色, Libermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。使用 3 种不同类型的展开剂, 在高效薄层色谱板上与 β-谷甾醇对照品对照, 其 R_f 值及显色行为均吻合。鉴定化合物 1 为 β-谷甾醇。

化合物 2: 白色颗粒状结晶(氯仿), mp 298~300 °C, Molish 反应呈阳性。使用 3 种不同类型的展开剂, 在高效薄层色谱板上与胡萝卜苷对照品对照, 其 R_f 值及显色行为均吻合^[2]。鉴定化合物 2 为胡萝卜苷。

化合物 3: 黄色粉末(甲醇), mp 328~330 °C。盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 285 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.97 (1H, s, 5-OH), 7.42 (1H, dd, J = 1.8, 8.1 Hz, H-6'), 7.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.66 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 181.5 (C-4), 164.1 (C-7), 163.8 (C-2), 161.4 (C-5), 157.2 (C-9), 149.7 (C-4'), 145.7 (C-3'), 121.4 (C-1'), 118.9 (C-6'), 115.9 (C-5'), 113.3 (C-2'), 103.6 (C-10), 102.8 (C-3), 98.8 (C-6), 93.8 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 3 为木犀草素。

化合物 4: 黄色粉末(甲醇), mp 260~262 °C。

盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 初步推断为黄酮苷类。ESI-MS m/z : 447 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.97 (1H, s, 5-OH), 7.45 (1H, dd, J = 1.8, 8.3 Hz, H-6'), 7.42 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5'), 6.79 (1H, s, H-8), 6.74 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, s, H-6), 5.08 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 3.17~3.73 (5H, m, sugar-H); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 181.9 (C-4), 164.5 (C-2), 163.0 (C-7), 161.2 (C-5), 157.0 (C-9), 150.0 (C-4'), 145.8 (C-3'), 121.4 (C-1'), 119.2 (C-6'), 116.0 (C-5'), 113.6 (C-2'), 105.4 (C-10), 103.2 (C-3), 100.0 (C-1'), 99.6 (C-6), 94.8 (C-8), 77.2 (C-3''), 76.4 (C-5''), 73.1 (C-2''), 69.6 (C-4''), 60.7 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 4 为木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 5: 白色针晶(甲醇), mp 113~115 °C。EI-MS m/z : 413 [M]⁺, 398, 380, 314, 299, 281, 271, 255, 229。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.35 (1H, m, H-6), 5.11 (1H, q, J = 7.0 Hz, H-28), 3.53 (1H, m, H-3), 2.82 (1H, m, H-25), 1.59 (3H, d, J = 7.0 Hz, 29-CH₃), 1.01 (3H, s, 19-CH₃), 0.98 (3H, t, J = 6.5 Hz, 27-CH₃), 0.97 (3H, dd, J = 6.5 Hz, 26-CH₃), 0.95 (3H, d, J = 6.5 Hz, 21-CH₃), 0.68 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 145.9 (C-24), 140.5 (C-5), 121.7 (C-6), 116.5 (C-28), 71.8 (C-3), 56.8 (C-14), 56.0 (C-17), 50.2 (C-9), 42.3 (C-4), 42.3 (C-13), 39.8 (C-12), 37.3 (C-1), 36.5 (C-10), 36.2 (C-20), 36.0 (C-22), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 31.7 (C-2), 28.6 (C-25), 28.2 (C-16), 28.0 (C-23), 24.3 (C-15), 21.1 (27-CH₃), 21.1 (C-11), 21.0 (26-CH₃), 19.4 (C-19), 18.8 (C-21), 12.8 (C-29), 11.9 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 5 为异岩藻甾醇。

化合物 6: 白色结晶(甲醇), mp 66~68 °C。ESI-MS m/z : 381 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.17 (2H, m, H-1), 3.93 (1H, m, H-2), 3.68 (2H, m, H-3), 2.34 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-2'), 0.88 (3H, t, J = 6.0, 7.0 Hz, H-18'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 174.4 (酯羰基), 70.3, 65.1, 63.3 (甘油分子中 3 个连氧碳), 34.1, 31.9, 29.7, 24.9, 22.7, 14.1 (脂肪链上甲基和亚甲基)。将其氢谱和碳谱数据与相关文献报道比较^[6], 鉴定化合物 6 为硬脂酸单甘油酯。

化合物 7: 白色针晶(甲醇), mp 282~284 °C。

ESI-MS m/z : 493.2 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 0.87 (3H, s, H-18), 1.12 (3H, s, H-19), 1.22 (3H, s, H-21), 1.80 (3H, s, H-27), 1.90 (3H, s, H-28), 6.54 (1H, s, H-3), 5.75 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-2), 4.14 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-22), 3.26 (1H, s, H-7), 2.98 (1H, s, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 204.0 (C-1), 167.0 (C-26), 150.0 (C-24), 140.1 (C-3), 128.4 (C-2), 121.3 (C-25), 81.1 (C-22), 74.6 (C-20), 73.1 (C-5), 56.7 (C-7), 55.9 (C-6), 54.1 (C-17), 51.6 (C-10), 50.8 (C-14), 43.4 (C-13), 40.0 (C-12), 36.4 (C-4), 35.2 (C-9), 34.8 (C-8), 31.3 (C-23), 22.8 (C-15), 21.5 (C-16), 21.4 (C-11), 20.2 (C-21), 20.1 (C-28), 14.4 (C-19), 13.4 (C-18), 11.8 (C-27)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **7** 为睡茄内酯 A。

化合物 **8**: 白色结晶 (氯仿), mp 166~168 °C。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.34 (1H, brs, H-6), 4.38 (1H, m, H-6'b), 4.37 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'), 4.35 (1H, m, H-6'a), 0.99 (3H, s, H-19), 0.68 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 174.1 (酯羰基), 34.3, 31.9, 29.7, 24.9, 22.7, 14.1 (脂肪链上的甲基和亚甲基), 101.3, 73.7, 76.3, 70.6, 73.3, 63.9 (sugar-C), 11.8, 11.9, 18.8, 19.0, 19.4, 19.8 (苷元部分的 6 个甲基), 140.4, 122.0 (2 个烯碳) 和 79.8 (C-3) 信号。将其氢谱和碳谱数据与文献报道比较^[6], 鉴定化合物 **8** 为胡萝卜苷-6'-*O*-硬脂酸酯。

化合物 **9**: 白色针晶 (氯仿), mp 308~309 °C, ESI-MS m/z : 457 $[M+H]^+$ 。Libermann-Burchard 反应阳性。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.12 (3H, s, H-27), 0.97 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, s, H-23), 0.91 (3H, s, H-26), 0.89 (3H, s, H-30), 0.77 (3H, s, H-29), 0.75 (3H, s, H-24), 5.27 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 3.20 (1H, dd, $J = 11.0, 5.0$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 183.5 (C-28), 143.6 (C-13), 122.6 (C-12), 79.0 (C-3), 55.2 (C-6), 47.6 (C-9), 46.5 (C-17), 45.8 (C-19), 41.6 (C-14), 41.0 (C-18), 39.2 (C-8), 38.7 (C-4), 38.4 (C-1), 37.0 (C-10), 33.8 (C-21), 33.0 (C-7), 32.6 (C-22), 32.4 (C-29), 30.7 (C-20), 28.1 (C-23), 27.6 (C-15), 27.1 (C-2), 25.9 (C-27), 23.5 (C-11), 23.4 (C-30), 22.9 (C-16), 18.3 (C-6), 17.1 (C-26), 15.5 (C-24), 15.3 (C-25)。以上数

据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **9** 为齐墩果酸。

化合物 **10**: 白色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 353.2 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.59 (1H, dt, $J = 10.8, 7.0$ Hz, H-13), 5.47 (1H, dd, $J = 10.8, 9.1$ Hz, H-12), 4.53 (1H, dd, $J = 9.1, 5.1$ Hz, H-11), 3.47 (1H, m, H-9), 3.38 (1H, dd, $J = 7.3, 5.1$ Hz, H-10), 2.27 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 2.15 (2H, m, H-14), 1.72 (1H, m, H-8a), 1.39 (1H, m, H-8b), 1.59 (2H, m, H-3), 1.40 (2H, m, H-6), 1.40 (2H, m, H-15), 1.36 (2H, m, H-4), 1.34 (2H, m, H-17), 1.33 (2H, m, H-7), 1.32 (2H, m, H-16), 1.30 (2H, m, H-5), 0.90 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 178.0 (C-1), 135.3 (C-13), 129.9 (C-12), 78.5 (C-10), 74.0 (C-9), 70.2 (C-11), 35.3 (C-2), 34.4 (C-8), 33.0 (C-16), 31.0 (C-6), 30.8 (C-15), 30.7 (C-5), 30.5 (C-4), 29.2 (C-14), 26.7 (C-7), 26.4 (C-3), 23.9 (C-17), 14.7 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **10** 为 (Z)-9, 10, 11-三羟基-12-十八碳烯酸。

参考文献

- [1] 王明东, 杨松松. 锦灯笼化学成分及药理作用综述 [J]. 辽宁中医学院学报, 2005, 7(4): 341-342.
- [2] 林峰, 王金辉. 锦灯笼中酸浆苦素类化学成分的研究 [J]. 现代药物与临床, 2011, 26(6): 469-472.
- [3] 赵倩, 邱莉, 卜光明, 等. 酸浆宿萼的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(3): 151-155.
- [4] 张垠, 童志平, 薛鹏禧, 等. 藏药山苦荬化学成分研究 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(29): 16222-16225.
- [5] Nasu K, Takahashi K, Morisaki M, *et al.* Sterechemical fate of C-26 and C-27 during the conversion of isofucosterol to sitosterol and of 24-methylenecholesterol to campesterol and dihydro-brassicaterol in *Oryza sativa* cell cultures [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54: 381-385.
- [6] 蔡立宁, 王红姝, 曹红兴, 等. 泽泻化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1996, 8(1): 5-9.
- [7] Neogi P, Kawai M, Butsugan Y, *et al.* Withacoagin, a new withanolide from *Withania coagulans* roots [J]. *Chem Soc Jpn*, 1988, 61: 4479-4481.
- [8] 孙伟. 苦味叶下珠的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(1): 23-26.
- [9] Xu Q M, Liu Y L, Li X R, *et al.* Three new fatty acids from the roots of *Boehmeria nivea* (L.) Gaudich and their antifungal activities [J]. *Nat Prod Res*, 2011, 25(6): 640-647.