

糙叶败酱化学成分的研究

顾正兵,杨根金,丛海英*,徐一新,陈海生,张卫东*

(第二军医大学药学院 天然药化教研室,上海 200433)

摘要: 目的 研究糙叶败酱 *Patrinia scabra* 的化学成分。方法 采用硅胶柱层析技术进行分离纯化,根据理化常数测定和波谱 (IR, MS, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, 2DNMR) 技术进行结构鉴定。结果 从糙叶败酱根的脂溶性部位分离得到了 5 个化合物,分别鉴定为 curvularin (I)、山柰酚 (II)、5,7-二羟基黄酮 (III)、 β -谷甾醇 (IV)、胡萝卜苷 (V)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分得,化合物 I 具有细胞毒作用。

关键词: 糙叶败酱;化学成分;curvularin

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)09-0781-02

Studies on chemical constituents from root of *Patrinia scabra*

GU Zheng-bing, YANG Gen-jin, CONG Hai-ying, XU Yi-xin, CHEN Hai-sheng, ZHANG Wei-dong

(Department of Phytochemistry, College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

Abstract Object To study the chemical constituents from the root of *Patrinia scabra* Bge. **Methods**

The constituents were separated and purified by silica gel column chromatography. Their structures were elucidated by physicochemical properties and spectral data (IR, MS, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, 2DNMR).

Results Five compounds were isolated from the root of *P. scabra*. They were identified as curvularin (I), kaempferol (II), 5,7-dihydroxyflavone (III), β -sitosterol (IV), β -sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside (V). **Conclusion** All the compounds are obtained from this plant for the first time. Among them, compound I has cytotoxic effect.

Key words *Patrinia scabra* Bge.; chemical constituents; curvularin

糙叶败酱 *Patrinia scabra* Bge. 为败酱科败酱属植物,药用其根和根茎,常与其同属植物异叶败酱 *P. heterophylla* Bge. 混用。糙叶败酱治疗崩中带下疗效显著,有“起死回生之功效”,故俗称墓头回。民间使用糙叶败酱治疗伤寒、温症、跌打损伤、妇女崩中、赤白带下等症。国内对糙叶败酱的药理作用进行了较广泛的研究,发现糙叶败酱具有免疫调节、抗肿瘤、治疗白血病、止血、抗菌等多方面的药理作用^[1]。我们在对糙叶败酱的免疫调节活性进行研究时发现,糙叶败酱的脂溶性部位在体外能显著增强 T、B 淋巴细胞的增殖。为寻找糙叶败酱的活性成分,我们对其脂溶性部位进行了化学成分的研究,从中分离并鉴定了 5 个化合物,分别为 curvularin (I)、山柰酚 (II)、5,7-二羟基黄酮 (III)、 β -谷甾醇 (IV)、胡萝卜苷 (V)。化合物 I 的化学结构式见图 1。

1 仪器和试剂

IMD 83-1 型电热熔点测定仪 (温度计未校正),日立 270-50P 红外光谱仪,Varian MAT212 型质谱

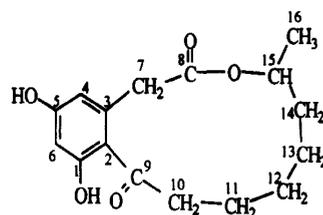


图 1 化合物 I 的化学结构式

仪, Bruker-spectrospin AC-300P 型及 Bruker AM 400 型核磁共振仪;柱层析硅胶 (100~200 目) 与 HPTLC 为青岛海洋化工厂产品;显色剂为 5% H_2SO_4 乙醇溶液;其他试剂均为化学纯或分析纯;药材由解放军 534 医院韩广轩老师采于河南省洛阳市,第二军医大学药学院郑水庆讲师鉴定。

2 提取和分离

糙叶败酱根 10 kg,晾干,粉碎,95% 乙醇渗漉提取,渗漉 3 次,每次 50 L。漉出液减压浓缩得到乙醇浸膏,以热水混悬,依次用氯仿、正丁醇萃取并浓缩得到氯仿浸膏和正丁醇浸膏。氯仿浸膏经硅胶柱

* 收稿日期: 2001-07-10

* 辽宁省大连水陆工程局门诊部

层析,依次用石油醚、石油醚-乙酸乙酯、氯仿-甲醇洗脱得到不同组分,进一步用硅胶柱、Sephadex LH-20等层析方法得到单体化合物I~V。

3 结构鉴定

化合物I:白色方晶,mp 206.5℃~208℃; EIMS m/z 292[M⁺], 223, 205, 195, 177, 167, 150, 121, 69, 56 FABMS; 293[M+1], 315[M+Na], 331[M+K] ¹H NMR(δ, CD₃OD): 6.22(1H, d, J=2.28 Hz, H-4), 6.25(1H, d, J=2.28 Hz, H-6), 3.85(1H, d, J=15.80 Hz, H-7α), 3.62(1H, d, J=15.80 Hz, H-7β), 3.19(1H, m, H-10α), 2.75(1H, m, H-10β), 1.19(1H, m, H-13α), 1.38(1H, m, H-13β), 1.50(1H, m, H-13γ), 1.70(1H, m, H-13δ), 1.32(1H, m, H-13ε), 1.42(1H, m, H-13ζ), 1.46(1H, m, H-14α), 1.56(1H, m, H-14β), 4.90(1H, m, H-15), 1.12(3H, d, J=6.33 Hz, H-16); ¹³C NMR(δ, CD₃OD): 159.5(C-1), 137.2(C-2), 121.0(C-3), 112.3(C-4), 161.2(C-5), 102.8(C-6), 40.5(C-7), 172.8(C-8), 209.8(C-9), 48.4(C-10), 27.8(C-11), 23.9(C-12), 24.9(C-13), 33.0(C-14), 73.8(C-15), 20.5(C-16) 与文献^[2]对照确定其结构为 curvularin

化合物II:黄色颗粒状结晶,mp 258℃~260℃, FeCl₃反应阳性,盐酸镁粉反应显黄色 EIMS给出分子离子峰为 286 其 IR谱、¹H NMR谱显示与山柰酚标准品一致 混合熔点不下降,故确定其结构为山柰酚。

化合物III:淡黄色针晶,mp 286℃~288℃, FeCl₃反应阳性,盐酸镁粉反应显黄色 IR(KBr) cm⁻¹: 3400(-OH), 3080(=C-H), 1650(α,β-不饱和酮), 1610, 1570, 1650(苯环) EIMS给出分子离子峰为 254 ¹H NMR谱在 δ7.68~8.18处显示有一个单取代苯环; δ6.30(1H, d, J=3.56 Hz),

6.59(1H, d, J=3.56 Hz)为间位偶合的两个芳氢,分别为黄酮的6位和8位; δ6.59(1H, s)为黄酮的3位氢; δ10.84, 12.96处有两个酚羟基,分别为5位和7位羟基 根据以上分析,确定其结构为5,7-二羟基黄酮。

化合物IV:白色针晶,mp 140℃~142℃,其 IR, EIMS, ¹H NMR与β-谷甾醇标准品一致,混合熔点不下降。

化合物V:白色粉末状结晶,mp 288℃~289℃, IR(KBr) cm⁻¹: 3450(-OH), 2960, 2950, 2870, 1470, 1380, 1105, 1080, 1020(葡萄糖特征吸收) 其 IR, EIMS, ¹H NMR与胡萝卜苷标准品一致,混合熔点不下降。

4 讨论

国外学者曾从 *Curvularia lunata*, *Penicillium sterckii* 等真菌中分得细胞毒性成分 curvularin, 其对 HeLa 细胞具有细胞毒作用 (ED₅₀=2×10⁻⁴ mol/L^[2-5])。经文献检索,该类成分是我们首次在国内报道 可能所采集的糙叶败酱药材被某种真菌感染,而这种真菌代谢产生了 curvularin 如果确定是真菌感染,这是何种真菌,这种真菌是否还会代谢产生活性更强的 curvularin 结构类似物,这个问题还有待于进一步研究

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Robeson D J, Strobel G A. The identification of a major phytotoxic component from *Alternaria macrospora* as α,β-dehydrocurvularin [J]. J Nat Prod, 1985, 48(1): 139-141.
- [3] Rout N, Nanda B K, Gangopadhyaya S. Experimental phlebotomycosis and mycotoxicosis by *Curvularia lunata* in albino rats [J]. Indian J Pathol Microbiol, 1989, 32(1): 1-6.
- [4] Honakova K, Betina V. Cytotoxic activity of macrocyclic metabolites from fungi [J]. Neoplasma, 1977, 24(1): 21-27.
- [5] Robeson D J, Strobel G A. The identification of a major phytotoxic component from *Alternaria macrospora* as α,β-dehydrocurvularin [J]. J Nat Prod, 1985, 48(1): 139-141.

重要通知

为了便于国际交流,本刊决定从2003年第1期起,文内的图题、表题、图注、表注及文后的参考文献一律用中、英文两种文字表示 请投稿时按以上要求撰写

《中草药》杂志编辑部