

化合物X:白色粒状结晶,相对分子质量为256,分子式 $C_{16}H_{32}O_2$ 。 ^1H-NMR δ : 2.34 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-2), 1.64 (2H, m), 1.25~1.31 (多个H), 0.89 (3H, m, H-16); $^{13}C-NMR$ δ : 180.5 (C-1), 34.1, 31.9, 24.7, 29.1, 29.7, 22.7, 14.1 为长链脂肪碳的信号。 ^1H-NMR 和 $^{13}C-NMR$ 数据同文献报道基本一致^[7],故鉴定为软脂酸(palmitic acid)。

参考文献:

[1] 凌云,何板作,鲍燕燕,等.浮萍的化学成分研究[J].中草药,1999,30(2):88.

- [2] 石心红,陈华贺,孔令义.沙棘化学成分的研究[J].中国药理学杂志,2007,42(4):252-255.
- [3] 杨念云,段金康,李萍,等.金钱草中黄酮类化合物的分离与结构鉴定[J].中国药理学杂志,2006,41(21):1621-1624.
- [4] 韩冰,沈彤,鞠建华,等.黑岭淫羊藿化学成分的研究[J].中国药理学杂志,2002,37(10):740-742.
- [5] 易进海,颜贤忠,罗泽洲,等.藏药独一味根化学成分的研究[J].药学学报,1990,26(1):37-41.
- [6] 唐萍,吴海燕.中药川赤芍的化学成分研究[J].中药材,2005,28(9):775-777.
- [7] 徐向军,左玲霞,祁伟宏,等.皇冠果籽化学成分分离提取[J].化工时刊,2006,20(9):45-47.

荊柃的化学成分研究

陆亚男,徐正仁,柴兴云,任宏燕,屠鹏飞*

(北京大学药学院 天然药物学系,北京 100083)

摘要:目的 对荊柃*Scolopia chinensis*的化学成分进行研究。方法 采用多种色谱方法进行分离,通过NMR等波谱方法结合其他化学方法鉴定化合物的结构。结果 从荊柃中分离得到9个化合物,分别为木栓酮(I)、正三十一烷(II)、正三十一碳醇(III)、阿魏酸二十八酯(IV)、香草酸(V)、对羟基苯甲酸(VI)、二十八烷醇(VII)、 β -谷甾醇(VIII)、胡萝卜苷(IX)。结论 化合物I~IX均为首次从该属植物中分离得到。

关键词:荊柃大风子科;阿魏酸二十八酯

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2008)11-1624-03

荊柃*Scolopia chinensis* (Lour.) Clos 又名红狗牙、有勒鸡刺等,为大风子科(Flacourtiaceae)荊柃属植物。在我国主要分布于福建、广东、广西等地。具有活血祛瘀,消肿止痛的功效,主治跌打损伤,骨折,痈肿,乳汁不通,风湿骨痛^[1]。到目前为止,尚没有关于该植物化学成分的研究报道。为研究荊柃的化学成分,寻找新的活性天然产物,笔者对荊柃进行了化学成分的研究。从荊柃茎的乙醇提取物中分离得到9个化合物,运用化学和波谱学方法鉴定为木栓酮(I)、正三十一烷(II)、正三十一碳醇(III)、阿魏酸二十八酯(IV)、香草酸(V)、对羟基苯甲酸(VI)、二十八烷醇(VII)、 β -谷甾醇(VIII)、胡萝卜苷(IX)。除化合物I外,均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

X-4型显微熔点测定仪;OFR300型核磁共振仪(TMS内标);HP-1100型液相色谱-质谱仪(LC/DAD/MSD System, ESI Mode);Sephadex LH-20(Pharmacia公司生产),薄层色谱及柱色谱硅

胶(青岛海洋化工厂生产);其他试剂均为分析纯。

荊柃干燥茎采自广西南宁市,经广西药材公司张超良鉴定为大风子科荊柃属植物荊柃*S. chinensis* (Lour.) Clos。凭证标本存放于北京大学中医药现代研究中心标本室。

2 提取与分离

荊柃茎57.8 kg,用80%乙醇回流提取2次,每次2 h,提取液减压回收乙醇并浓缩得总浸膏。将浸膏分布于水中,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,石油醚部分(67 g)上硅胶柱色谱,依次以石油醚-醋酸乙酯(9:1,5:1,1:1)洗脱,得到8个流份(Fr.1~8)。从Fr.4中析出白色结晶,得到化合物I(110 mg);Fr.4(4 g)经硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(10:1)洗脱,得化合物II(10 mg);Fr.1(3 g)上硅胶柱,以石油醚-醋酸乙酯(15:1)洗脱,得到化合物III(210 mg);Fr.5(4.2 g)上硅胶柱,以石油醚-氯仿-醋酸乙酯(10:1:1)洗脱,得化合物IV(38 mg)。

醋酸乙酯部分(248 g)进行硅胶柱色谱分离,以

收稿日期:2008-04-14

作者简介:陆亚男(1976-),女,吉林通化人,北京大学药学院博士研究生,研究方向为天然活性成分与新药研究。

E-mail: yananlu76@gmail.com

*通讯作者 屠鹏飞 Tel: (010)82802750 E-mail: pengfeitu@vip.163.com

石油醚-丙酮(5:1,1:1,1:5)洗脱,得到10个流份(Fr.1~10)。Fr.2(2 g)经硅胶柱色谱分离,正己烷-醋酸乙酯(1:1)洗脱,得化合物Ⅸ(185 mg)。Fr.5(17 g)经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(10:1)洗脱,得化合物Ⅹ(142 mg)。

Fr.3(40 g)经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(15:1)洗脱得到7个流份(Fr.A~G),Fr.C(3 g)经两次硅胶柱色谱分离,分别以氯仿-甲醇(100:1)、正己烷-丙酮(5:1)洗脱,得到化合物Ⅴ(11 mg)。Fr.D(3 g)经两次硅胶柱色谱分离,分别以氯仿-甲醇(30:1)、正己烷-丙酮(3:1)洗脱,得到化合物Ⅵ(22 mg)。Fr.G(1.2 g)经硅胶柱色谱分离,以氯仿-丙酮(5:1)洗脱,得到化合物Ⅶ(7 mg)。

3 结构鉴定

化合物Ⅰ:无色针晶,Liebermann-Burchard反应阳性,mp 261~263℃(氯仿-甲醇),分子式: $C_{30}H_{50}O$ 。 1H -NMR($CDCl_3$, 300 MHz) δ :2.38(1H, ddd, $J=15.0, 5.4, 2.0$ Hz, H-2a), 2.30(1H, dd, $J=12.8, 5.7$ Hz, H-2b), 2.24(1H, q, $J=6.4$ Hz, H-4), 1.96(1H, m, H-1a), 1.68(1H, m, H-1b), 1.18(3H, s, H-28), 1.05(3H, s, H-27), 1.01(3H, s, H-26), 1.00(3H, s, H-29), 0.95(3H, s, H-30), 0.94(3H, s, H-22), 0.88(3H, d, $J=6.5$ Hz, H-23), 0.87(3H, s, H-25), 0.73(3H, s, H-24); ^{13}C -NMR($CDCl_3$, 75 MHz) δ :213.2(C-3), 59.5(C-10), 58.2(C-4), 53.1(C-8), 42.8(C-18), 42.1(C-5), 41.5(C-2), 41.3(C-6), 39.7(C-13), 39.2(C-22), 38.3(C-14), 37.4(C-9), 36.0(C-16), 35.6(C-11), 35.3(C-19), 35.0(C-30), 32.8(C-15), 32.4(C-21), 32.1(C-28), 31.8(C-29), 30.5(C-12), 30.0(C-17), 28.2(C-20), 22.3(C-1), 20.2(C-26), 18.7(C-27), 18.2(C-7), 17.9(C-25), 14.6(C-24), 6.8(C-23)。EI-MS m/z (%):426(M^+ , 31), 411($M^+ - CH_3$, 9), 341(4), 302(15), 273(25), 218(22), 205(27), 69(100)。以上光谱数据与已知化合物木栓酮的光谱数据一致^[2],因此确定为木栓酮(friedelin)。

化合物Ⅱ:白色蜡状固体,mp 65~67℃,其IR、EI-MS和 1H -NMR数据与文献报道的正三十一烷(hentriacontane)^[3]一致。

化合物Ⅲ:白色无定形粉末,mp 35~37℃,易溶于氯仿。其IR、EI-MS和 1H -NMR数据与文献报道的正三十一碳醇(1-hentriacontanol)^[4]一致。

化合物Ⅳ:白色无定形粉末(甲醇),mp 72~73℃。 1H -NMR($CDCl_3$, 300 MHz) δ :7.60(1H, d,

$J=16$ Hz, H-2'), 7.07(1H, dd, $J=8.0, 1.6$ Hz, H-6), 7.04(1H, d, $J=1.6$ Hz, H-2), 6.9(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 6.28(1H, d, $J=16$ Hz, H-1'), 4.19(2H, t, $J=7.5$ Hz, H-1''), 3.93(3H, s, OCH_3), 1.25(52H, m, $CH_2 \times 26$), 0.88(3H, t, $J=6.8$ Hz, CH_3 -28)。EI-MS m/z :586(M^+), 559, 376, 195, 194, 177, 97, 57。以上数据与文献报道^[5]对照一致,鉴定为阿魏酸二十八酯(octacosyl ferulate)。

化合物Ⅴ:白色针晶(丙酮),溴甲酚绿反应阳性,FeCl₃显色反应呈阳性,易溶于丙酮,10%硫酸-乙醇显色为棕黄色。 1H -NMR(CD_3COCD_3 , 300 MHz) δ :3.90(3H, s, $-OCH_3$), 6.90(1H, s, H-5), 7.56(1H, s, H-2), 7.59(1H, s, H-6)。 ^{13}C -NMR(CD_3COCD_3 , 75 MHz) δ :167.3(C=O), 152.0(C-4), 148.0(C-3), 124.8(C-6), 123.0(C-1), 115.5(C-2), 113.4(C-5), 56.3($-OCH_3$)。以上数据与文献报道的3-甲氧基-4-羟基苯甲酸碳谱数据^[6]一致,鉴定其为3-甲氧基-4-羟基苯甲酸,即香草酸(vanillic acid)。

化合物Ⅵ:淡黄色粉末,不易溶于氯仿,易溶于丙酮。 1H -NMR(CD_3COCD_3 , 300 MHz) δ :6.91(2H, d), 7.91(2H, d),经与对羟基苯甲酸对照品共薄层色谱,Rf值及斑点颜色一致,确定该化合物为对羟基苯甲酸(*p*-hydroxybenzoic)。

化合物Ⅶ:无色鳞片状结晶(氯仿-甲醇),mp 77~78℃; 1H -NMR($CDCl_3$, 300 MHz) δ :3.64(2H, m, $J=6.8$ Hz, H-1), 0.88(3H, t, $J=6.8$ Hz, H-28)。 ^{13}C -NMR($CDCl_3$, 75 MHz) δ :63.1(C-1), 31.9(C-2), 29.6, 29.5, 29.4(多个), 25.7(C-3), 22.7(C-27), 14.1(C-28)。EI-MS m/z :392($M - H_2O$), 364, 336, 56,为以相差14递减的 $[C_nH_{2n}]^+$ 系列烃基碎片离子,鉴定为二十八烷醇^[7](octacosanol)。

化合物Ⅷ:无色长针晶,易溶于氯仿、乙醚等小极性溶剂。香草醛-浓硫酸显紫色。与 β -谷甾醇对照品共薄层色谱,Rf值及斑点显色一致,确定该化合物为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物Ⅹ:白色粉末,Molish反应阳性,Liebermann-Burchard反应阳性。与胡萝卜苷对照品共薄层色谱,Rf值及斑点显色一致,确定该化合物为胡萝卜苷(daucosterol)。

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]. 第5册. 上海:上海科学技术出版社,1999.
- [2] 刘净,谢韬,魏秀丽,等. 冬凌草化学成分的研究[J]. 中国天然药物,2004,2(5):276-279.

- [3] 马挺军, 李 军, 屠鹏飞, 等. 土贝母的化学成分研究 [J]. 西北植物学报, 2005, 25(6): 1163-1165.
- [4] 张雷红, 殷志琦, 叶文才, 等. 海金沙草化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(19): 1522-1524.
- [5] Jean W, Augustin E, Nkengfack Z, et al. A new prenylated isoflavone and long chain esters from two *Erythrina* species [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(6): 1425-1429.
- [6] Sadtler Standard Carbon ^{13}C -NMR Spectra [S]. 1976.
- [7] 浮光苗, 余伯阳, 朱丹妮. 月腺大戟化学成分的分离 [J]. 中国药科大学学报, 2003, 34(4): 377-379.

花木蓝根的化学成分研究

苏艳芳^{1*}, 邱利芝^{1,2}, 吕 敏¹, 李春正¹, 郭丽萍¹, 吴 迪¹

(1. 天津大学药学院, 天津 300072; 2. 天津医学高等专科学校, 天津 300222)

摘 要:目的 研究木蓝山豆根的主要来源植物之一花木蓝 *Indigofera kirilowii* 根的化学成分。方法 运用溶剂萃取、硅胶柱色谱、重结晶等分离纯化, 根据理化性质、NMR 谱数据及与对照品共薄层色谱鉴定化合物的结构。结果 从花木蓝根中分离鉴定了 13 个化合物: cibarian (I)、hetranthin A (II)、3-硝基丙酰基- β -D-葡萄糖吡喃糖 (III)、6-氧-丙酰基-2,3-二-氧-(3-硝基丙酰基)- α -D-葡萄糖吡喃糖 (IV)、2,3,4,6-四-氧-(3-硝基丙酰基)- α -D-葡萄糖吡喃糖 (V)、coronarin (VI)、corollin (VII)、3-硝基丙酸 (3-nitropropionic acid, VIII)、豆甾醇-3-氧-葡萄糖苷 (stigmaterol-3-O-glucopyranoside, IX)、胡萝卜苷 (daucosterol, X)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, XI)、羽扇豆醇 (lupeol, XII)、白桦脂酸 (betulinic acid, XIII)。结论 所有化合物均为首次从花木蓝根中分离得到, 其中化合物 I ~ V、VIII、IX、XIII 为首次从花木蓝中分离得到。化合物 I、II ~ VIII 可能为引起花木蓝根毒性的成分。

关键词: 花木蓝; 黄酮; 3-硝基丙酰基葡萄糖类; 三萜; 甾醇

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)11-1626-03

木蓝属 *Indigofera* L. 系豆科蝶形花亚科中的一个属, 我国产 80 种 8 变种^[1], 多种植物有药用记载, 其中花木蓝 *I. kirilowii* Maxim. ex Palibin、苏木蓝 *I. carlesii* Craib、宜昌木蓝 *I. decoa* Lindl. var. *ichangensis* Y. Y. Fang et C. Z. Zheng、多花木蓝 *I. amblyantha* Craib 是“木蓝山豆根”的主要来源植物^[2], 在陕西、河南、湖北、山西等省作为中药山豆根的代用品应用, 具清热解暑、消肿利喉之功效。在临床使用中, 有报道以木蓝山豆根代替山豆根使用后, 部分病人在服药后几天内出现以神经系统为主的中毒症状, 严重者导致死亡^[2]。

为明确木蓝山豆根的化学、毒性成分, 笔者对木蓝属两种植物苏木蓝、花木蓝的化学成分进行了较系统的研究^[3~5]。本文报道从花木蓝根分离鉴定的 13 个化合物: cibarian 即食物黄芩素, 1,6-二-氧-(3-硝基丙酰基)- β -D-葡萄糖吡喃糖 (I)、hetranthin A 即 (2S)-3',4'-二羟基-7-甲氧基二氢黄酮 (II)、3-硝基丙酰基- β -D-葡萄糖吡喃糖 (III)、6-氧-丙酰基-2,3-二-氧-(3-硝基丙酰基)- α -D-葡萄糖吡喃糖 [6-O-acryloyl-2,3-di-O-(3-nitropropanoyl)- α -D-glucopyranose, IV]、2,3,4,6-四-氧-(3-硝基丙酰基)- α -D-葡萄糖吡喃糖 [2,3,4,6-tetra-O-(3-nitropropanoyl)- α -D-glucopyranose, V]、corona-

rian 即 2,6-二-氧-(3-硝基丙酰基)- α -D-葡萄糖吡喃糖 (VI)、corollin 即 2,3,6-三-氧-(3-硝基丙酰基)- α -D-葡萄糖吡喃糖 (VII)、3-硝基丙酸 (3-nitropropionic acid, VIII)、豆甾醇-3-氧-葡萄糖苷 (stigmaterol-3-O-glucopyranoside, IX)、胡萝卜苷 (daucosterol, X)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, XI)、羽扇豆醇 (lupeol, XII)、白桦脂酸 (betulinic acid, XIII)。以上化合物均为首次从花木蓝根中分离得到。另外, 由于 3-硝基丙酰基葡萄糖类化合物的 NMR 谱图数据报道多以氘代丙酮作为溶剂, 化合物 I 在氘代丙酮中的氢谱数据未见文献报道, 因此本实验运用 ^1H - ^1H COSY 对其氢谱数据进行了归属。

1 仪器与试剂

核磁共振谱用 Varian INOVA 500 FT 核磁共振仪测定; 柱色谱用硅胶、薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品; 所用试剂均为分析纯。花木蓝 *I. kirilowii* Maxim. ex Palibin 根于 2004 年 9 月采自天津蓟县, 并经天津中医药大学黄石渠教授鉴定, 植物标本保存于天津大学药学院。

2 提取与分离

花木蓝根 14.7 kg, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 然后用 60% 乙醇回流提取 2 h。95% 和 60% 乙醇提取液合并后浓缩至无乙醇味, 加适量水混悬, 水