

接骨草化学成分研究

李胜华, 李爱民, 伍贤进*

怀化学院 生命科学系, 民族药用植物资源研究与利用湖南省重点实验室, 湖南 怀化 418008

摘要: 目的 分离鉴定侗药接骨草 *Sambucus chinensis* 的化学成分。方法 经薄层色谱、硅胶柱色谱、凝胶柱色谱和制备高效液相色谱进行分离纯化, 通过理化数据测定、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 等谱学技术进行结构鉴定。结果 从接骨草中分离出 13 个化合物, 分别为 β -谷甾醇 (1)、胡萝卜苷 (2)、绿原酸 (3)、木犀草素 (4)、槲皮素 (5)、东莨菪素 (6)、落叶松脂醇 (7)、 α -香树脂醇 (8)、山柰酚 (9)、单棕榈酸甘油酯 (10)、豆甾醇 (11)、熊果酸 (12)、齐墩果酸 (13)。结论 所有化合物均为首次从该植物中得到。

关键词: 接骨草; 木犀草素; 东莨菪素; 山柰酚; 熊果酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)08-1502-03

Chemical constituents in *Sambucus chinensis*

LI Sheng-hua, LI Ai-min, WU Xian-jin

Key Laboratory of Hunan Province for Study and Utilization of Ethnic Medicinal Plant Resources, Department of Life Sciences, Huaihua University, Huaihua 418008, China

Key words: *Sambucus chinensis* Lindl.; luteolin; scopoletin; kaempferol; ursolic acid

接骨草 *Sambucus chinensis* Lindl., 又名陆英, 忍冬科接骨木属的直立草本或亚灌木, 茎有八条棱, 所以又称八棱麻。伞房花序散开, 花间有不育花变成的黄色杯状腺体^[1]。本实验对接骨草的化学成分进行提取和鉴定, 从接骨草中分离得到 13 个化合物, 分别为 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 1)、胡萝卜苷 (daucosterol, 2)、绿原酸 (chlorogenic acid, 3)、木犀草素 (luteolin, 4)、槲皮素 (quercetin, 5)、东莨菪素 (scopoletin, 6)、落叶松脂醇 (larisiresinol, 7)、 α -香树脂醇 (α -amyrin, 8)、山柰酚 (kaempferol, 9)、单棕榈酸甘油酯 (monopalmitin, 10)、豆甾醇 (stigmasterol, 11)、熊果酸 (ursolic acid, 12)、齐墩果酸 (oleanolic acid, 13), 所有化合物均为首次从该植物中得到。

1 仪器和材料

超声波循环提取仪 (北京恒祥隆有限公司); Sephadex LH-20 (美国 Amersham Pharmacia Biotech 公司); XRC—1 型显微熔点仪, 核磁共振波谱仪 (Valian Inova 500 MHz); VG Auto Spec—3000 质谱

仪; 柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 聚酰胺薄膜为浙江黄岩四青生化材料厂产品, 柱色谱聚酰胺为中国人民解放军 83305 部队 701 厂产品; 其他化学试剂均为分析纯。

植物样品采集于湖南省怀化学院校园内, 经怀化学院伍贤进教授鉴定为 *Sambucus chinensis* Lindl.。

2 提取与分离

干燥接骨木全草 20 kg 烘干粉碎过 100 目筛, 用 80% 乙醇溶液浸泡 24 h, 利用超声波循环提取辅助提取 45 min 后减压浓缩得浸膏 1 640 g, 混悬于水中, 分别用氯仿、醋酸乙酯进行萃取, 回收溶剂后得到氯仿部分 86 g, 醋酸乙酯部分 1 130 g。氯仿部分经过反复硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱) 并结合 Sephadex LH-20 柱色谱最终得到化合物 1 (16.5 mg)、2 (24.8 mg)、3 (60.6 mg)、4 (23.3 mg), 醋酸乙酯部分用硅胶柱色谱进行分离, 氯仿-甲醇 (100:1~1:1) 梯度洗脱, 合并相同流份, 再经硅胶柱色谱、聚酰胺柱色谱反复分离及重结晶得化合物 5 (16.5 mg)、6 (48.3 mg)、7 (9.8 mg)、

收稿日期: 2010-12-18

基金项目: 湖南省科技计划重点项目 (2009FJ2008); 湖南省教育厅资助项目 (10C1062)

作者简介: 李胜华 (1978—), 男, 硕士, 主要从事生物活性成分的检测与分离。Tel: (0745)2851037 E-mail: lishenghua110@126.com

*通讯作者 伍贤进

8 (13.5 mg)、**9** (53.2 mg)、**10** (14.6 mg)、**11** (24.6 mg)、**12** (14.7 mg) 和 **13** (26.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶 (二氯甲烷-甲醇), mp 138~140 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, 推测为甾体类物质, TLC 检测, 与 β -谷甾醇有相同的 R_f 值, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **1** 为 β -谷甾醇。

化合物 **2**: 白色无定形粉末 (甲醇), 经 TLC 与对照品胡萝卜苷对照, 其 R_f 值完全一致, 混合熔点不下降。故鉴定化合物 **2** 为胡萝卜苷。

化合物 **3**: 淡黄绿色粉末。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 244, 307, 329。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 1.9~2.3 (4H, m, H-2, 6), 3.72 (1H, dd, J = 3.2, 8.4 Hz, H-4), 4.16 (1H, m, H-5), 5.33 (1H, dd, J = 4.8, 8.8 Hz, H-3), 6.25 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-2'), 6.77 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-8'), 6.94 (1H, dd, J = 2.0, 8.4 Hz, H-9'), 7.04 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-5'), 7.55 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-3'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 76.2 (C-1), 38.2 (C-2), 73.5 (C-3), 72.0 (C-4), 71.3 (C-5), 38.8 (C-6), 177.1 (C-7), 168.6 (C-1'), 115.3 (C-2'), 147.1 (C-3'), 127.8 (C-4'), 115.2 (C-5'), 149.5 (C-6'), 146.8 (C-7'), 116.5 (C-8'), 123.0 (C-9')。波谱数据与文献一致^[2], 故鉴定化合物 **3** 为绿原酸。

化合物 **4**: 黄色针晶 (甲醇), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 349, 253。盐酸-镁粉反应呈阳性, TLC 以 5% AlCl₃-乙醇溶液紫外灯下显黄色荧光, Molish 反应呈阴性, 提示该化合物可能为黄酮苷元类化合物。FAB-MS m/z : 287 [M+H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.9 7 (1H, br s, 5-OH), 10.79 (1H, br s, 7-OH), 9.93 (1H, s, 4'-OH), 9.43 (1H, s, 3'-OH), 7.41 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 7.38 (1H, s, H-2'), 6.98 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.66 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.7 (C-4), 164.1 (C-2), 163.9 (C-7), 161.5 (C-5), 157.3 (C-9), 149.7 (C-4'), 145.6 (C-3'), 121.5 (C-1'), 119.6 (C-6'), 116.0 (C-5'), 113.2 (C-2'), 103.6 (C-10), 102.7 (C-3), 98.9 (C-6), 93.9 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **4** 为木犀草素。

化合物 **5**: 黄色粉末, mp 306~308 °C, TLC 展开后紫外灯 (254 nm) 下有荧光, 以浓 H₂SO₄ 显黄色; 酸-镁粉反应呈紫红色, 在紫外灯呈黄色荧光,

以 AlCl₃ 荧光变成黄绿色。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 12.50 (1 H, s, 5-OH), 6.37 (1 H, d, J = 2.0 H z, H-6), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.25 (2H, s, H-2', 6'), 其数据与文献报道一致^[4], 故确定化合物 **5** 为槲皮素。

化合物 **6**: 无色针晶 (丙酮), mp 185~186 °C。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.59 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 6.28 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 6.92 (1H, s, H-5), 6.85 (1H, s, H-8), 6.14 (1H, br s, 7-OH), 3.95 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 161.4 (C-2), 113.4 (C-3), 143.2 (C-4), 149.7 (C-6), 103.2 (C-5), 150.2 (C-7), 107.5 (C-8), 144.0 (C-9), 111.5 (C-10), 56.4 (C-11)。波谱数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **6** 为东莨菪素。

化合物 **7**: 透明的无定形固体。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.92 (1H, br s, H-2'), 6.81 (1H, br s, H-2), 6.62~6.78 (4H, overlap, H-Ar), 4.77 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-7'), 4.00 (1 H, dd, J = 6.7, 8.0 Hz, H-9 β), 3.84 (3H, s, -OCH₃), 3.85 (3H, s, -OCH₃), 3.63~3.75 (3H, m, H-9 α , 9' α , 9' β), 2.95 (1H, dd, J = 4.7, 13.5 Hz, H-7 β), 2.74 (1H, m, H-8), 2.50 (1H, dd, J = 13.0, 11.5 Hz, H-7 α), 2.40 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 149.0 (C-3), 149.0 (C-3'), 147.1 (C-4'), 145.9 (C-4), 135.8 (C-1), 133.6 (C-1'), 122.2 (C-6), 119.9 (C-6'), 116.3 (C-5), 116.1 (C-5'), 113.5 (C-2), 110.8 (C-2'), 84.1 (C-7'), 73.6 (C-9), 60.5 (C-9'), 56.5 (C-3, 3'OCH₃), 54.1 (C-8'), 43.9 (C-8), 33.7 (C-7)。以上数据与文献一致^[6], 故鉴定化合物 **7** 为落叶松脂醇。

化合物 **8**: 白色针状结晶 (甲醇), mp 175~177 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 提示该化合物可能是三萜类化合物, ¹H-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 5.13 (1H, m, C-12), 3.64 (1H, m, C-3), 1.25 (3H, s, CH₃), 1.07 (3H, s, CH₃), 1.01 (3H, d, J = 8.0 CH₃), 0.99 (3H, s, CH₃), 0.97 (3H, d, J = 5.2, CH₃), 0.95 (3H, s, CH₃), 0.80 (3H, s, CH₃), 0.79 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 38.78 (C-1), 27.27 (C-2), 79.06 (C-3), 38.78 (C-4), 55.19 (C-5), 18.36 (C-6), 32.94 (C-7), 40.15 (C-8), 47.72 (C-9), 36.9 (C-10), 23.26 (C-11), 124.42 (C-12), 139.59 (C-13), 41.53 (C-14), 28.74 (C-15), 26.62 (C-16), 33.4 (C-17), 59.08 (C-18), 39.61 (C-19), 39.67 (C-20), 31.25 (C-21), 41.53 (C-22), 28.1 (C-23), 15.67 (C-24),

15.67 (C-25), 16.86 (C-26), 23.37 (C-27), 28.1 (C-28), 17.46 (C-29), 21.39 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **8** 为 α -香树脂醇。

化合物 **9**: 白色针晶 (甲醇), mp 136~137 °C。TLC 上 10% H₂SO₄-乙醇溶液显紫红色, ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 8.09 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 177.7 (C-4), 165.9 (C-7), 163.2 (C-5), 160.9 (C-9), 158.6 (C-4'), 148.3 (C-2), 137.4 (C-3), 131.0 (C-2', 6'), 124.0 (C-1'), 116.6 (C-3', 5'), 104.9 (C-10), 99.6 (C-6), 94.7 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **9** 为山柰酚。

化合物 **10**: 白色片晶 (氯仿-甲醇), mp 75~76 °C。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 4.20 (1H, dd, J = 4.5, 11.5 Hz, H-1a), 4.14 (1H, dd, J = 4.5, 11.5 Hz, H-1b), 3.90 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, m, H-3a), 3.60 (1H, m, H-3b), 2.34 (1H, t, J = 7.0 Hz, H-2'), 1.62 (2H, m, J = 7.0 Hz, H-3'), 1.20~1.30 (24 H, m, H-4'~15'), 0.88 (3H, t, J = 7.0 Hz, H-16', 长链末端甲基), 2.60 (1H, s, -OH), 2.22 (1H, s, -OH); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 65.2 (C-1), 70.3 (C-2), 63.4 (C-3), 174.3 (C-1'), 34.2 (C-2'), 24.9 (C-3'), 29.1 (C-4'), 31.9 (C-14'), 22.7 (C-15'), 14.1 (C-16'), 29.2~29.6 (C-5'~13'), 以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **10** 为单棕榈酸甘油酯。

化合物 **11**: 无色片状晶体 (丙酮), mp 168~169 °C。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.34 (1H, br d, J = 4.5 Hz, H-6), 5.16 (1H, dd, J = 8.5, 15.0 Hz, H-22), 5.03 (1H, dd, J = 8.5, 15.0 Hz, H-23), 3.52 (1H, m, H-3a), 0.91 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-21), 0.92 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-29), 0.88 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-26), 0.85 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-27), 0.81 (3H, s, H-19), 0.69 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 31.8 (C-1), 32.1 (C-2), 72.0 (C-3), 40.0 (C-4), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 32.1 (C-7), 32.1 (C-8), 50.4 (C-9), 36.7 (C-10), 21.3 (C-11), 39.9 (C-12), 42.5 (C-13), 56.2 (C-14), 24.6 (C-15), 29.1 (C-16), 57.0 (C-17), 12.3 (C-18), 19.6 (C-19), 40.7 (C-20), 21.3 (C-21), 138.5 (C-22), 129.5 (C-23), 51.3 (C-24), 32.1 (C-25), 19.2 (C-26), 21.3 (C-27), 25.6 (C-28), 12.3 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **11** 为豆甾醇。

化合物 **12**: 白色晶体 (丙酮), mp 229.5~231.8 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 5.14 (1H, t, J = 3.6 Hz, H-12), 3.20 (1H, dd, J = 12.0, 5.0 Hz, H-3), 3.53 (q, J = 9.3 Hz, CH₂OH), 1.26 (3H, s, 29-CH₃), 1.10 (3H, s, 27-CH₃), 1.02 (3H, s, 23 β -CH₃), 1.01 (3H, s, 24 α -CH₃), 1.00 (3H, s, 30-CH₃), 0.95 (3H, s, 26-CH₃), 0.93 (3H, s, 25-CH₃); ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 38.88 (C-1), 27.2 (C-2), 79.04 (C-3), 38.64 (C-4), 55.26 (C-5), 18.38 (C-6), 32.8 (C-7), 39.45 (C-8), 47.79 (C-9), 46.54 (C-10), 23.39 (C-11), 125.10 (C-12), 138.80 (C-13), 42.12 (C-14), 26.08 (C-15), 23.43 (C-16), 36.95 (C-17), 54.11 (C-18), 39.42 (C-19), 39.47 (C-20), 35.21 (C-21), 30.67 (C-22), 28.13 (C-23), 15.61 (C-24), 15.70 (C-25), 16.82 (C-26), 23.42 (C-27), 69.93 (C-28, CH₂OH), 17.34 (C-29), 21.29 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **12** 为熊果酸。

化合物 **13**: 白色针晶, mp 305~306 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; 与齐墩果酸对照品混合熔点不下降, 并且 IR、TLC 的 R_f 值均一致^[12], 故鉴定化合物 **13** 为齐墩果酸。

参考文献

- [1] 滕荣伟, 周志宏, 王德祖. 白花刺参中的咖啡酰基奎宁酸类成分 [J]. 波谱学杂志, 2002, 19(2): 167-174.
- [2] 陈智仙, 高文远, 刘岱琳, 等. 大血藤的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2010, 41(6): 867-870.
- [3] 沈晓丹, 王冰, 刘春宇, 等. 蓝萼香茶菜的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2009, 40(12): 1883-1885.
- [4] 吴威, 王春枝, 李夏, 等. 珍珠菜抗肿瘤有效部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(1): 38-41.
- [5] 高广春, 陶曙红, 漆淑华, 等. 山石榴的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2010, 41(4): 539-541.
- [6] 邵帅, 严铭铭, 毕胜男, 等. 小飞蓬化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2009, 44(14): 1053-1055.
- [7] 田菁, 赵毅民, 栾新慧. 马鞭草的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(2): 247-249.
- [8] 张颖, 孔令义. 佛手化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2006, 8(6): 16-17.
- [9] 刘学杰, 仲英, 王姣. 线叶菊的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 874-876.
- [10] 吴立军, 相婷, 侯柏玲, 等. 女贞子化学成分的研究 [J]. 植物学报, 1998, 40(1): 83-87.
- [11] 来国防, 朱向东, 罗士德, 等. 野拔子化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(5): 661-664.
- [12] 丁秀娟, 陈重, 李夏, 等. 白头翁化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(12): 1953-1954.