

实验研究

楮实子的化学成分研究

熊山^{1,2}, 陈玉武^{1,3}, 叶祖光¹

(1. 中药复方新药开发国家工程研究中心, 北京 100075; 2. 贵阳中医学院药学系, 贵州 贵阳 550002;

3. 中日友好医院临床医学研究所, 北京 100029)

摘要:目的 对桑科构树属植物构树的果实——楮实子的化学成分进行研究。方法 采用柱色谱法进行分离、精制, 通过理化性质和波谱分析方法鉴定化合物的结构。结果 从楮实子 95% 乙醇冷浸物中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为胡萝卜苷棕榈酸酯 (I)、胡萝卜苷 (II)、苯丙氨酸 (III)、色氨酸 (IV)、壬二酸 (V)、β-谷甾醇 (VI)、蔗糖 (VII)。结论 化合物 I、III、IV 和 V 均首次在楮实子中分得。

关键词:楮实子; 胡萝卜苷棕榈酸酯; 苯丙氨酸; 色氨酸

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1674-5515(2009)01-0034-03

Chemical constituents from fruit of *Broussonetia papyrifera*XIONG Shan^{1,2}, CHEN Yu-wu^{1,3}, YE Zu-guang¹

(1. State Research Center for Research and development of Traditional Chinese Medicine Multi-ingredient Drugs, Beijing 100076, China; 2. Department of Pharmacy, Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550002, China; 3. Institute of Clinical Medicine, China-Japan Friendship Hospital, Beijing 100029, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the fruit of *Broussonetia papyrifera* (L.) Vent. **Methods** Compounds were isolated and purified by silica column chromatography, and the structures were identified by physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Seven compounds, daucosterol palmitate (I), daucosterol (II), phenylalanine (III), tryptophane (IV), azelaic acid (V), β-sitosterol (VI), and sucrose (VII) were isolated and identified. **Conclusion** Compound I, III, IV, and V are isolated from the fruit of *B. papyrifera* for the first time.

Key words: fruit of *Broussonetia papyrifera* (L.) Vent.; daucosterol palmitate; phenylalanine; tryptophane

楮实子为桑科植物构树 *Broussonetia papyrifera* (L.) Vent. 的干燥成熟果实, 秋季果实成熟时采收, 洗净, 晒干, 除去灰白色膜状宿萼及杂质^[1]。其始载于《名医别录》, 列为上品, 性味甘、寒, 无毒, 《中国药典》各版均有记载。全国大部分地区有分布, 主产于河南、湖北、湖南、山西、甘肃等省。楮实子具有补肾清肝、明目、利尿的功效, 多用于腰膝酸软、虚劳骨蒸、头晕目眩、目生翳膜、水肿胀满等症^[2]。目前关于楮实子化学成分的报道很少, 为了阐明其主要化学成分, 研究了其 95% 乙醇提取物中的化学成分, 从中分离得到了 7 个化合物, 分别鉴定为胡萝卜

苷棕榈酸酯 (daucosterol palmitate, I)、胡萝卜苷 (daucosterol, II)、苯丙氨酸 (phenylalanine, III)、色氨酸 (tryptophane, IV)、壬二酸 (azelaic acid, V)、β-谷甾醇 (β-sitosterol, VI)、蔗糖 (sucrose, VII)。

1 仪器与材料

Quattro microTM API 型质谱仪 (Waters 公司); INOVA—500 型核磁共振仪 (Varian 公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); ZS-101 型大孔吸附树脂 (天津兆士科技发展有限公司); 粗孔 (zcx-II) 柱色谱硅胶 (100~200 目)、GF254 硅胶薄层板 (青岛海洋化工厂); 实验试剂均为分析纯。

楮实子药材购自中国药材集团公司,经中国科学院中药研究所胡士林研究员鉴定为桑科植物构树 *Broussonetia papyrifera* (L.) Vent. 的干燥成熟果实。

2 提取与分离

楮实子 9.5 kg 粉碎后用石油醚脱脂,待药材晾干后,用 95% 乙醇冷浸提取 5 次,每次 24 h,合并,浓缩,滤过析出的沉淀物,滤液浓缩至无醇味,所得浸膏用水混悬,依次用石油醚、氯仿和醋酸乙酯萃取,分别得到沉淀物部位 9.242 g、石油醚部位 45.969 g、氯仿部位 9.75 g、醋酸乙酯部位 5.180 g、母液 8.827 g。沉淀物经硅胶柱色谱分离,以氯仿-丙酮 (7:3) 洗脱得化合物 I (529.9 mg) 和 II (983.3 mg);石油醚部位经硅胶柱色谱分离,以石油醚-氯仿 (1:1) 洗脱得化合物 VI (21 mg);醋酸乙酯部位经硅胶柱色谱分离,以醋酸乙酯-乙醇-水 (20:2:1) 洗脱得化合物 V (15 mg);母液经大孔吸附树脂柱吸附,流出液浓缩至小体积,加入少量甲醇溶液,析出结晶,经 Sephadex LH-20 精制得化合物 VII (12 mg),再以 95% 乙醇洗脱树脂柱,洗脱液浓缩后经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇-水 (12:8:1) 洗脱, Sephadex LH-20 精制得到化合物 III (47.6 mg) 和 IV (51.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:白色粉末(乙醚-醋酸乙酯),¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.36 (1H, s, H-6), 4.38 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-1'), 0.68。 ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 37.27 (C-1), 29.54 (C-2), 79.56 (C-3), 38.91 (C-4), 140.28 (C-5), 122.16 (C-6), 31.87 (C-7), 31.93 (C-8), 50.18 (C-9), 36.73 (C-10), 21.08 (C-11), 39.76 (C-12), 42.33 (C-13), 56.76 (C-14), 24.29 (C-15), 28.24 (C-16), 56.09 (C-17), 11.85 (C-18), 19.34 (C-19), 36.14 (C-20), 19.03 (C-21), 33.95 (C-22), 26.11 (C-23), 45.84 (C-24), 29.19 (C-25), 18.79 (C-26), 19.81 (C-27), 23.07 (C-28), 11.97 (C-29), 101.19 (C-1'), 73.59 (C-2'), 75.96 (C-3'), 70.08 (C-4'), 73.96 (C-5'), 63.17 (C-6'), 174.67 (C-1''), 34.23 (C-2''), 24.95 (C-3''), 29.18~29.71 (C-4''~C-14''), 22.68 (C-15''), 14.11 (C-16'')。以上数据与文献[3]一致,故化合物 I 鉴定为胡萝卜苷棕榈酸酯

化合物 II:白色粉末(甲醇),难溶于一般有机溶剂,易溶于氯仿-甲醇的混合溶剂及吡啶。Liebermann-burchard 反应阳性, Molish 反应阳性。TLC 检测:经醋酸乙酯-甲醇 (8:2) 展开, Rf 值为 0.68 (16 °C, 40% RH);经氯仿-甲醇 (9:1) 展开, Rf 值为 0.28 (16 °C, 40% RH),与胡萝卜苷对照品所呈斑点 Rf 值均一致,故化合物 II 鉴定为胡萝卜苷。

化合物 III:白色粉末(甲醇), ESI-MS *m/z*: 166.2 [M+1]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.31 (2H, d, *J*=7.5 Hz, H-5, 9), 7.26 (2H, t, *J*=7.5 Hz, H-6, 8), 7.23 (1H, t, H-7), 3.84 (1H, t, *J*=5.5, 7.0 Hz, CH), 3.12 (1H, dd, *J*=5.5, 14.5 Hz, CH₂), 2.98 (1H, dd, *J*=7.5, 14.0 Hz, CH₂)。 ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 170.14 (COOH), 136.04 (C-4), 129.40 (C-5, 9), 128.44 (C-6, 8), 126.84 (C-7), 54.17 (CH), 36.32 (CH₂)。以上数据与文献[4]一致,故化合物 III 鉴定为苯丙氨酸。

化合物 IV:淡黄色粉末(甲醇), ESI-MS *m/z*: 205.2 [M+1]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.01 (1H, s, NH), 7.55 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-4), 7.34 (1H, d, *J*=8.0 Hz, H-7), 7.23 (1H, s, H-2), 7.04 (1H, t, *J*=7.5 Hz, H-6), 6.95 (1H, t, *J*=7.5 Hz, H-5), 3.48 (1H, dd, *J*=4.0, 8.5 Hz, CH), 3.31 (1H, dd, *J*=4.0, 15.5 Hz, CH₂), 2.98 (1H, dd, *J*=9.0, 15.5 Hz, CH₂)。 ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 170.36 (COOH), 136.33 (C-8), 127.28 (C-9), 124.10 (C-5), 120.81 (C-4), 118.35 (C-2), 118.21 (C-6), 111.35 (C-3), 109.56 (C-7), 54.73 (CH), 27.11 (CH₂)。以上数据与文献[5]一致,故化合物 IV 鉴定为色氨酸。

化合物 V:白色针状结晶(醋酸乙酯), ESI-MS *m/z*: 187.3 [M-1]⁻。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 2.28 (2H, t), 1.60 (2H, t), 1.35 (3H, s)。 ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 177.66, 34.89, 30.05, 26.01。以上数据与文献[6]一致,故化合物 V 鉴定为壬二酸。

化合物 VI:白色针状结晶(氯仿), Liebermann-burchard 反应阳性。TLC 检测:经氯仿展开, Rf 值为 0.16;石油醚-丙酮 (5:1) 展开, Rf 值为 0.34,与 β-谷甾醇对照品所呈斑点 Rf 值均一致。故化合

物Ⅵ鉴定β-谷甾醇。

化合物Ⅶ:白色楔形结晶(甲醇),ESI-MS m/z : 365. 2[M+Na]⁺, 341. 4[M-1]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5. 16 (1H, d, *J*=3. 5 Hz, Fru H-1), 4. 46 (1H, d, *J*=8. 5 Hz, Glu H-1′)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 91. 73 (Glu C-1), 71. 62 (Glu C-2), 72. 86 (Glu C-3), 69. 84 (Glu C-4), 72. 79 (Glu C-5), 60. 48 (Glu C-6), 62. 04 (Fru C-1′), 104. 02 (Fru C-2′), 77. 03 (Fru C-3′), 74. 28 (Fru C-4′), 82. 55 (Fru C-5′), 62. 12 (Fru C-6′)。以上数据与文献[7]一致,故化合物Ⅶ鉴定为蔗糖。

参考文献

- [1] 中国药典[S].一部.2005.
- [2] 刘林娜,周新蓓,欧阳荣. 楮实子中掺混品的鉴别[J]. 湖南中医学院学报, 2004, 24(3): 16-18.
- [3] 董学,王国荣,姚庆强. 三棱的化学成分[J]. 药学学报, 2008, 43(1): 63-66.
- [4] 段林,方玉春,朱伟明,等. 海仙人掌 *Cavernularia* sp. 的化学成分研究[J]. 中国海洋药物, 2006, 25(4): 22-25.
- [5] 袁玲,吉鹏飞,王爱国,等. 洋葱籽化学成分的研究[J]. 中药材, 2008, 31(2): 222-223.
- [6] 谢红刚,张宏武,张江,等. 羊耳菊的化学成分[J]. 中国天然药物, 2007, 5(3): 193-195.
- [7] 张才煜,张本刚,杨秀伟. 独活化学成分的研究[J]. 解放军药学报, 2007, 23(4): 241-245.

(收稿日期 2008-10-31)

荆三棱化学成分研究(I)

张铁军,王丽莉

(天津药物研究院 中药现代研究部,天津 300193)

摘要:目的 对荆三棱 *Scirpus yagara* 根茎进行化学成分研究。方法 利用硅胶柱色谱、反相 ODS 柱色谱等方法分离和精制,通过理化性质和波谱分析等方法对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果 分离得到 7 个化合物,分别鉴定为白桦脂醇(I)、木犀草素(II)、槲皮素(III)、白藜芦醇(IV)、白皮杉醇(V)、荆三棱素 A(VI)和荆三棱素 B(VII)。结论 化合物 II 和 III 为首次从该种植物中分离得到。

关键词 荆三棱 莎草科 芪类

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:1674-5515(2009)01-0036-03

Study on the chemical constituents of *Scirpus yagara*

ZHANG Tie-jun WANG Li-li

(Tianjin Institute of Pharmaceutical Research, Department of Traditional Medicine Modern Research, Tianjin 300193, China)

Abstracts: Objective To study the chemical constituents of *Scirpus yagara*. **Methods** Column chromatography on silica gel and RP-ODS were used to repeatedly separated and purified, and the compounds were identified by spectral methods. **Results** Seven compounds were obtained from the EtOAc fraction. On the basis of NMR spectrum, they were identified as betulin (I), luteolin (II), quercetin (III), reveratrol (IV), piceatanol (V), scirpusin A (VI), and scirpusin B (VII). **Conclusion** Compounds II and III were isolated from *Scirpus yagara* for the first time.

Key words: *Scirpus yagara* Ohwi.; Cyperaceae; stilene

荆三棱 *Scirpus yagara* Ohwi. 为莎草科蘆草属植物,主要分布于黄河流域、长江下游及东北地区。该植物通常生长在海拔较低的沼泽或浅水区,其根茎入药,具有破血行气、消积止痛的功效,临床上用于治疗气血凝滞、肋下胀痛、妇科经闭及跌打损伤等

症。有研究报道,荆三棱中富含芪类成分^[1-2],包括白藜芦醇及其低聚物。芪类化合物具有广泛的药理活性,目前已报道的有降脂、保肝、扩张毛细血管、改善微循环、扩张冠状血管及降压、抗变态反应、抑制血小板凝集和抗肿瘤等作用^[3]。为了寻找高活性的芪