

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. 为莎草科藎草属植物,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

类成分,本实验对荆三棱醋酸乙酯提取物进行系统的化学成分研究,从中分离得到7个化合物,分别为白桦脂醇(betulin, I)、木犀草素(luteolin, II)、槲皮素(quercetin, III)、白藜芦醇(reveratrol, IV)、白皮杉醇(piceatanol, V)、荆三棱素 A(scirpusin A, VI)和荆三棱素 B(VII),其中化合物 II 和 III 为首次从荆三棱中分离得到的两个黄酮类化合物。

1 仪器和材料

JNM-LA400 核磁共振仪(JEOL, UK); JMS-700T 质谱仪(JEOL, UK); ODS 为 Cosmosil 75(2.0 i. d. × 12 cm)反相柱色谱;实验所用试剂均为分析纯。

实验用药材采自天津,由天津药物研究院张铁军研究员鉴定为莎草科蔗草属植物荆三棱 *Scirpus yagara* Ohwi. 的根茎。

2 提取和分离

取荆三棱根茎 8 kg,粉碎后用醋酸乙酯室温浸提 3 次,合并提取液,减压回收醋酸乙酯后得残留物 107 g。取其中 98 g 经硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯进行梯度洗脱(100:0→0:100),将各流份合并后共得到 14 个部(Fr. 1~14)。Fr. 3(16 g)出现大量白色物质,经重结晶后得化合物 I (15 g); Fr. 5(2.4 g)经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇(4:1)进行洗脱,得化合物 IV (40 mg)和 V (330 mg); Fr. 7 (2.7 g)经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇(4:1)进行洗脱,将各流份合并后共得到 7 个部位(subFr. 1~7)。subFr. 3(41 mg)经反相 ODS 色谱,以甲醇-水(1:1)洗脱后得化合物 II (6 mg)和 III (2 mg); subFr. 6(623 mg)经反相 ODS 色谱分离,以甲醇-水(1:2)洗脱后得化合物 VI (6 mg); Fr. 8(3.0 g)经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇(9:1→5:1)进行梯度洗脱,将各流份合并后共得到 8 个部位(subFr. 1'~8')。subFr. 8'经反相 ODS 色谱分离,以甲醇-水(1:2)洗脱后得化合物 VII (52.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:白色针状结晶(CHCl₃)。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 4.68 (1H, d, *J*=2.2 Hz, Ha-30), 4.58 (1H, dd, *J*=1.5 and 2.2 Hz, Hb-30), 3.79 (1H, dd, *J*=1.5 and 10.8 Hz, Ha-28), 3.33 (1H, d, *J*=10.8 Hz, Hb-28), 3.18 (1H, dd, *J*=5.2 and 11.5 Hz, H-3), 0.76 (3H, s, CH₃-24), 0.83 (3H, s, CH₃-25), 0.97 (3H, s,

CH₃-23), 0.98 (3H, s, CH₃-26), 1.02 (3H, s, CH₃-27), 1.68 (3H, s, CH₃-30); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 150.5 (C-20), 109.7 (C-30), 78.9 (C-3), 60.5 (C-28), 55.3 (C-5), 50.4 (C-9), 48.8 (C-19), 47.8 (C-17, 18), 42.7 (C-14), 40.9 (C-4), 38.7 (C-1), 37.3 (C-10), 37.2 (C-13), 34.2 (C-7), 33.9 (C-22), 29.8 (C-21), 27.9 (C-23), 27.4 (C-2), 27.0 (C-15), 25.2 (C-12), 20.8 (C-11), 19.1 (C-29), 18.3 (C-6), 16.1 (C-25), 15.9 (C-26), 15.3 (C-24), 14.7 (C-27)。该化合物的波谱数据同白桦脂醇^[4]基本一致,故鉴定该化合物为白桦脂醇。

化合物 II:淡黄色无定形粉末。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 7.46 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 7.19 (1H, dd, *J*=1.8 and 8.3 Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, *J*=8.3 Hz, H-5'), 6.57 (1H, s, H-3), 6.20 (1H, d, *J*=1.5 Hz, H-8), 6.02 (1H, d, *J*=1.5 Hz, H-6)。该化合物的氢谱数据同木犀草素^[5]基本一致,故鉴定该化合物为木犀草素。

化合物 III:淡黄色无定形粉末。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 7.82 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 7.69 (1H, dd, *J*=2.0 and 8.5 Hz, H-6'), 6.99 (1H, d, *J*=8.3 Hz, H-5'), 6.52 (1H, d, *J*=1.4 Hz, H-8), 6.62 (1H, d, *J*=1.4 Hz, H-6)。该化合物的氢谱数据同槲皮素^[6]基本一致,故鉴定该化合物为槲皮素。

化合物 IV:白色片状结晶(丙酮)。FABMS (*m/z*): 227[M-H]⁻。¹H-NMR (acetone, 400 MHz) δ: 7.41 (2H, d, *J*=6.6 Hz, H-2', 6'), 7.01 (1H, d, *J*=16.3 Hz, H_α), 6.88 (1H, d, *J*=16.6 Hz, H_β), 6.84 (2H, d, *J*=6.6 Hz, H-3', 5'), 6.54 (2H, d, *J*=2.2 Hz, H-2, 6), 6.27 (1H, t, *J*=2.2 Hz, H-4); ¹³C-NMR (acetone, 100 MHz) δ: 159.4 (C-3, 5), 158.0 (C-4'), 140.8 (C-1), 129.9 (C-1'), 129.0 (C-β), 128.6 (C-2', 6'), 126.8 (C-α), 116.3 (C-3', 5'), 105.6 (C-2, 6), 102.5 (C-4)。该化合物的波谱数据同白藜芦醇^[7]基本一致,故鉴定该化合物为白藜芦醇。

化合物 V:白色片状结晶(丙酮)。FABMS (*m/z*): 243[M-H]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 6.97 (1H, d, *J*=16.3 Hz, H_α), 6.88 (1H, d, *J*=16.3 Hz, H_β), 6.83 (1H, d, *J*=2.2 and 8.3 Hz, H-6'), 6.74 (2H, d, *J*=1.8 Hz, H-2, 6),

6.73 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5'), 6.43 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-5'), 6.16 (1H, t, $J=1.8$ Hz, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 159.5 (C-3, 5), 146.4 (C-3'), 141.1 (C-1, 4'), 131.1 (C-1'), 129.7 (C- β), 126.9 (C- α), 120.1 (C-6'), 116.4 (C-5'), 113.8 (C-2'), 105.8 (C-2, 6), 102.6 (C-4)。该化合物的波谱数据同已知化合物白皮杉醇^[4]基本一致,故鉴定该化合物为白皮杉醇。

化合物 VI: 淡黄棕色粉末。FABMS (m/z): 469 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 7.07 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-2'a, 6'a), 6.84 (1H, d, $J=16.4$ Hz, H-8a), 6.76 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-2b), 6.75 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2a), 6.74 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5b), 6.67 (2H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'b, 6'b), 6.65 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3'a, 5'a), 6.62 (1H, dd, $J=2.0$ and 7.8 Hz, H-6b), 6.57 (1H, d, $J=16.4$ Hz, H-7a), 6.29 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-4a), 6.21 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-4'b), 5.35 (1H, d, $J=6.4$ Hz, H-7b), 4.40 (1H, d, $J=6.4$ Hz, H-8b); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 159.8 (C-3'b, 5'b), 159.5 (C-3a), 158.1 (C-4'a), 147.4 (C-4b), 146.3 (C-5b), 146.2 (C-1'b), 136.8 (C-1a), 134.7 (C-1b), 130.3 (C-1'a), 130.2 (C-8a), 128.7 (C-2'a, 6'a), 123.6 (C-7a), 120.0 (C-6a), 118.5 (C-6b), 116.3 (C-3'a, 5'a), 116.2 (C-5b), 113.7 (C-2b), 107.4 (C-2'b, 6'b), 104.3 (C-2a), 102.1 (C-4'b), 94.7 (C-7b), 58.1 (C-8b)。该化合物的波谱数据同已知化合物荆三棱素 A^[1]基本一致,故鉴定该化合物为荆三棱素 A。

化合物 VII: 淡黄棕色粉末。FABMS (m/z): 485 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 6.77 (1H, d, $J=16.4$ Hz, H-8a), 6.76 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2b), 6.74 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5b), 6.70 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-4a), 6.65 (1H, dd,

$J=2.0$ and 8.0 Hz, H-6b), 6.64 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'a), 6.62 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-2a), 6.58 (1H, dd, $J=2.2$ and 8.5 Hz, H-6'a), 6.54 (1H, d, $J=16.4$ Hz, H-7a), 6.26 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'a), 6.18 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-4'b), 6.16 (2H, d, $J=2.2$ Hz, H-2'b, 6'b), 5.15 (1H, d, $J=5.9$ Hz, H-7b), 4.34 (1H, d, $J=5.9$ Hz, H-8b); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 162.8 (C-5a), 159.9 (C-3'b, 5'b), 159.7 (C-3a), 147.7 (C-1'b), 146.6 (C-3b), 146.5 (C-4b), 146.4 (C-3'a), 146.3 (C-4'a), 137.0 (C-1a), 135.0 (C-1'a), 131.0 (C-1b), 130.9 (C-8a), 123.7 (C-7a), 120.0 (C-6'a), 119.8 (C-6a), 118.5 (C-6b), 116.4 (C-5b), 116.3 (C-5'a), 114.1 (C-2'a), 113.7 (C-2b), 107.4 (C-2'b, 6'b), 104.5 (C-2a), 102.3 (C-4'b), 96.8 (C-4a), 94.9 (C-7b), 58.1 (C-8b)。该化合物的波谱数据同荆三棱素 B^[1]基本一致,故鉴定该化合物为荆三棱素 B。

参考文献

- [1] Nakajima K, Taguchi H, Endo T, *et al.* The constituents of *Scirpus fluviatilis* (Torr.) A. Gray. 1. The structures of two new hydroxystibene dimmers, scirpesin A and B [J]. Chem Pharm Bull, 1978, 26(10): 3050-3057.
- [2] 康 昆, 时育红, 张鹏飞, 等. 荆三棱化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20: 639-649.
- [3] 陈 莉, 陈坚波. 萜类化合物的药理研究综述[J]. 广东药学, 2005, 15(3): 84-87.
- [4] Sholichin M, Yamasaki K, Kasai R, *et al.* ^{13}C nuclear magnetic resonance of lupine-type triterpenes, lupeol, betulin and betulinic acid [J]. Chem Pharm Bull, 1980, 28 (3): 1006-1008.
- [5] 龚慕辛, 宋甘培. 海州香薷化学成分的研究[J]. 中草药, 1998, 29(4): 227-228.
- [6] 黄洪波, 包文芳, 杨芳芳, 等. 灯盏花的化学成分研究[J]. 沈阳药科大学学报, 2001, 18(4): 266-267.
- [7] 刘晓秋, 吴立军, 宋桂芬, 等. 虎杖的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 1999, 6(16)增刊: 17-20.

植物产品专利题录及专利号

- 含大黄素、芦荟大黄素、大黄根酸、大黄素甲醚及其糖苷等的桂皮种子提取物用于调节肠蠕动 JP 2008070473 A
- 抑制二肽基胺酶-IV 活性、降低血糖水平的葎苈、欧夏至草和糯稻提取物 US 20080075792 A1
- 含葎苈粉和姜提取物粉等改善循环不良的健康食品 JP 2008017813-A
- 用珊瑚菜、白花前胡、防风和滨海前胡组方促进血流和脂肪

代谢 JP 2008100952 A

- 用含当归、芍药、蛇床根茎、地黄根等提取物的皮肤外用剂改善皮肤纹理, 预防皮肤粗糙和脱发 JP 2008094739 A
- 含有姜黄、南非钩麻和旋果蚊子草提取物的药物治疗风湿性关节炎和骨关节炎 ES 2298087 A1
- 含远志提取物、柿子提取物、丹参提取物、熊果苷等的外用剂和食品预防皱纹、皮肤松弛和衰老 JP 2008105983 A

(赵 鑫摘)