

薤白的化学成分研究

康小东, 吴学芹, 张 鹏*

天津中医药大学 中医药研究院 天津市现代中药重点实验室, 天津 300193

摘要: 目的 研究薤白 70%乙醇提取物的化学成分。方法 采用反复硅胶柱色谱、凝胶柱色谱法进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 分离鉴定了 6 个化合物, 分别为 β -谷甾醇 (1)、胡萝卜苷 (2)、胡萝卜苷十一烷酸酯 (3)、腺苷 (4)、琥珀酸 (5)、紫丁香苷 (6)。结论 其中化合物 3 为首次从百合科植物中分离得到。

关键词: 薤白; 小根蒜; 胡萝卜苷十一烷酸酯; 紫丁香苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-5515(2012)02-0097-03

Chemical constituents in *Allii Macrostemonis Bulbus*

KANG Xiao-dong, WU Xue-qin, ZHANG Peng

Tianjin State Key Laboratory of Modern Chinese Medicine, Institute of Traditional Chinese Medicine, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from 70% ethanol extract of *Allii Macrostemonis Bulbus*. **Methods** The compounds were isolated by repeated column chromatogram on silica gel and Sephadex LH-20. Physicochemical characteristics and spectroscopic evidences were employed for the structure identification. **Results** Six compounds were isolated and identified as β -sitosterol (1), daucosterol (2), sitosteryl-6'-*O*-undecane- β -*D*-glucoside (3), adenosine (4), succinic acid (5), and syringin (6). **Conclusion** Compound 3 is isolated from Liliaceae family for the first time.

Key words: *Allii Macrostemonis Bulbus*; *Allium macrostemon* Bge.; sitosteryl-6'-*O*-undecane- β -*D*-glucoside; syringin

薤白是一味传统的中药,始载于《神农本草经》,为百合科植物小根蒜 *Allium macrostemon* Bge.或薤 *A. chinense* G. Don 的干燥鳞茎,味辛、苦,性温,归心、肺、胃、大肠经,有通阳散结、行气导滞之功效,用于胸痹心痛、脘腹痞满胀痛、泻痢后重^[1]。薤白中已分离得到挥发油^[2]、皂苷^[3-4]、含氮化合物^[5]等多种成分。本研究对小根蒜 70%乙醇提取物正丁醇层、醋酸乙酯层和石油醚层的化学成分进行了研究,分离鉴定了 6 个化合物,分别为 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 1)、胡萝卜苷 (daucosterol, 2)、胡萝卜苷十一烷酸酯 (sitosteryl-6'-*O*-undecane- β -*D*-glucoside, 3)、腺苷 (adenosine, 4)、琥珀酸 (succinic acid, 5)、紫丁香苷 (syringin, 6),其中化合物 3 为首次从百合科植物中分离得到。

1 仪器与材料

ZF—20D 暗箱式紫外分析仪(上海顾村电光仪器厂)。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱由 Bruker AVIII 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。Agilent 1260 制备型高效液相色谱仪。

Sephadex LH-20 凝胶为 GE Healthcare 公司生产。键合硅胶 ODS-A-HG (50 μ m) 为 YMC 公司产品。D₁₀₁ 大孔吸附树脂由天津海光化工有限公司提供。薄层色谱用硅胶 GF254 (化学纯) 和色谱柱用硅胶 (200~300 目) 由青岛海洋化工厂生产。

提取用乙醇为天津市酒精厂提供。萃取及分离用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、甲醇等均由天津市风船化学试剂科技有限公司提供,均为分析纯试剂。高效液相用色谱甲醇由天津市大茂化学试剂厂生产,纯水为 Milli-Q 纯水机制备。

薤白药材购于药材市场,由天津中医药大学中

收稿日期: 2012-03-14

基金项目: 科技部 973 计划研究专项 (2011CB512008)

作者简介: 康小东 (1983—), 男, 山西省柳林县人, 药物分析专业硕士研究生, 2008 年毕业于河南科技大学制药工程专业, 研究方向为中药有效成分的提取、分离及结构鉴定。Tel: 15222899560 E-mail: kxd830209@163.com

*通讯作者 张 鹏 (1979—), 女, 副研究员, 研究方向为中药有效成分的提取、分离及结构鉴定。E-mail: zhp8270@sina.com

药学院李天祥副教授鉴定为百合科植物小根蒜 *Allium macrostemon* Bge. 的干燥鳞茎, 标本保存在天津中医药大学滨海实验室化学与分析部。

2 提取与分离

取薤白药材 9 kg, 用 8 倍量 70% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 减压回收溶剂, 得到浸膏。浸膏用适量水分散, 依次用等体积的石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次, 分别得到水层 23.2 g、石油醚层 25.6 g、氯仿层 4.7 g、醋酸乙酯层 11.7 g、正丁醇层 94.1 g。正丁醇层用硅胶柱色谱进一步分离, 二氯甲烷-甲醇溶剂系统梯度洗脱, 得到化合物 **6** (15 mg)、**2** (50 mg)、**4** (10 mg)。醋酸乙酯层分别用硅胶柱色谱石油醚-丙酮洗脱和凝胶柱色谱二氯甲烷-甲醇梯度洗脱, 得到化合物 **1** (45 mg)、**5** (20 mg)。石油醚层分别用胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱)、凝胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇梯度洗脱)及硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇梯度洗脱)分离, 得到化合物 **3** (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针状结晶(氯仿)。10% 硫酸乙醇溶液显色呈紫红色斑点。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 谱中, 高场区显示 6 个甲基信号, δ 0.66 (3H, s, H-18)、0.99 (3H, s, H-19)、0.79~0.84 (9H, H-26、27、29)、0.90 (3H, d, $J=4.4$ Hz, H-21); 低场区 δ 5.32 (1H, brd, $J=4.0$ Hz, H-6) 为烯氢质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 谱中, 碳信号主要集中在高场区, 低场区碳信号只有两个 δ 141.0 (C-5) 及 δ 121.9 (C-6) 为两个烯碳信号; δ 12.2 (C-18)、19.6 (C-19)、19.3 (C-21)、19.0 (C-26)、20.0 (C-27)、12.1 (C-29) 为 6 个甲基碳信号。该化合物与 β -谷甾醇对照品共薄层色谱, Rf 值及显色情况均相同, 且波谱数据与文献报道^[6]基本一致, 故鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 **2**: 白色粉末, 10% 硫酸乙醇溶液显色呈紫红色斑点。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyridine- d_5) 谱中, 高场区显示 6 个甲基信号, δ 0.69 (3H, s, H-18)、0.97 (3H, s, H-19)、0.86~0.94 (9H, H-26、27、29)、1.04 (3H, d, $J=8.0$ Hz, H-21), 低场区 δ 5.38 (1H, brd, $J=3.2$ Hz, H-6) 为 1 个烯氢质子信号, δ 5.07 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1') 为糖端基质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Pyridine- d_5) 谱中, 低场区 δ 141.3 (C-5)、122.3 (C-6) 为两个烯碳信号; 糖端基碳信号 δ 103.0 (C-1') 及糖上其他

碳信号 δ 75.7 (C-2')、78.8 (C-3')、72.1 (C-4')、78.5 (C-5')、63.3 (C-6')。该化合物与胡萝卜苷对照品共薄层色谱, Rf 值及显色情况均相同, 且 NMR 数据与文献报道^[7]基本一致, 故鉴定为胡萝卜苷。

化合物 **3**: 白色无定形固体, 10% 硫酸乙醇溶液显色呈紫红色斑点。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 谱中, 高场区显示 6 个甲基信号, δ 0.63 (3H, s, H-18)、1.00 (3H, s, H-19)、0.80~0.93 (12H, H-21、26、27、29); 低场区 δ 5.36 (1H, brd, $J=2.4$ Hz, H-6) 为 1 个烯氢信号, δ 4.37 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1') 为糖端基质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 谱中, 低场区 δ 174.5 (C-1') 为羰基碳信号, δ 140.6 (C-5)、122.3 (C-6) 为两个烯碳信号; δ 101.5 (C-1') 为糖端基碳信号, 糖上其他碳信号 δ 73.6 (C-2')、74.0 (C-3')、70.6 (C-4')、76.4 (C-5')、63.8 (C-6'); 与化合物 **2** 的 NMR 谱相比, 多出了 δ 174.5 (羰基碳信号)、29.6~30.0 (亚甲基碳信号) 及 δ 1.23 (CH_2) 等一些脂肪酸特征氢碳信号, 其 NMR 数据与文献报道的胡萝卜苷-6'-棕榈酸酯^[8]非常相似, 推测该化合物中可能为胡萝卜苷母核上连有脂肪酸片段的结构。

将该化合物点样在硅胶板上, 浓氨水中熏 24 h 后, 与胡萝卜苷及该化合物本身共薄层色谱进行分析, 发现该化合物除了自身斑点外, 另出现与胡萝卜苷 Rf 值和显色反应均一致的斑点, 因此确定该化合物为胡萝卜苷脂肪酸酯。

取少量该化合物约 5 mg, 用 5 mL 甲醇溶解于鸡心瓶中, 再加入 2 mol/L NaOH 溶液 5 mL, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下水浴回流 2 h; 减压蒸干溶剂; 加入 20 mL 水, 用浓盐酸调节 pH 7; 再用 3 倍量醋酸乙酯萃取 3 次; 合并醋酸乙酯层, 回收溶剂, 最后用甲醇溶解, 进行 GC-MS 分析, 给出十一烷酸的结构, 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ 判断该化合物为胡萝卜苷 6' 位与十一烷酸形成的酯, 此外, 与参考文献报道的波谱数据^[9]基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为胡萝卜苷十一烷酸酯。

化合物 **4**: 无色针状结晶(甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 谱中, 低场区共给出了 2 个芳香质子信号 δ 8.34 (1H, s, H-8)、8.14 (1H, s, H-2), 推测为芳香氮杂环上的氢, δ 5.88 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-1') 为糖端基质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 谱中, 低场区给出了 5 个碳信号 δ 156.2 (C-6)、152.4 (C-2)、149.1 (C-4)、139.9 (C-8)、119.4 (C-5); 糖端基碳信号 δ 87.9 (C-1') 及糖上

其他碳信号 δ 73.4 (C-2'), 70.7 (C-3'), 85.9 (C-4'), 61.7 (C-5'), 以上数据与文献报道的腺苷数据^[10]基本一致, 所以鉴定为腺苷。

化合物 5: 白色片状结晶(甲醇)。¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) 谱中, 只给出了 2 个碳信号, δ 176.3 (C-1、4) 为羧基碳信号, δ 30.0 (C-2、3) 为亚甲基碳信号, 高场区碳信号强度远大于低场区碳信号, 推测可能为对称结构, 结合文献报道的数据^[11], 鉴定为琥珀酸。

化合物 6: 白色结晶(甲醇)。10%硫酸乙醇溶液显色呈蓝紫色斑点, 紫外灯 254 nm 下为暗斑。¹H-NMR(400 MHz, Pyridine-*d*₅) 谱中, 高场区 δ 3.78 (6H, s, OCH₃-6、8), 为对称的-OCH₃ 峰, δ 5.80 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, H-1') 为糖端基质子信号, δ 4.30~4.37 (6H, m, H-2'~6') 给出了 6 个氢信号, 推测为糖上的质子信号, 低场区 δ 6.89 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-3) 与 6.63 (1H, dt, *J* = 16、4.8 Hz, H-2) 相互耦合, 根据其偶合常数可判断为反式烯键上的氢信号, δ 6.90 (2H, s, H-5、9) 为苯环上对称的 2 个氢信号。¹³C-NMR (100 MHz, Pyridine-*d*₅) 谱中, 低场区 δ 153.8 (C-2、6) 为苯环上 2 个对称碳信号, δ 133.7 (C-7)、129.3 (C-8) 为烯键碳信号, δ 104.9 (C-1') 为糖端基质子信号, δ 76.0 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.6 (C-5'), 62.7 (C-6') 为糖上其他的碳信号, δ 56.3 (C-OCH₃×2) 为对称甲氧基信号。以上数据与文献报道^[12-13]基本一致, 故鉴定为紫丁香苷。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 林琳, 蒋合众, 罗丽勤, 等. 薤白挥发油成分的超临界 CO₂ 萃取及 GC-MS 分析 [J]. 分析试验室, 2008, 27(1): 115-118.
- [3] Peng J P, Yao X S, Kobayashi H, *et al.* Novel furostanol glycosides from *Allium macrostemon* [J]. *Planta Med*, 1995, 61(1): 58-61.
- [4] Peng J P, Yao X S, Tezuka Y, *et al.* Furostanol glycosides from bulbs of *Allium chinense* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(1): 283-285.
- [5] 彭军鹏, 乔艳秋, 姚新生. 得自小根蒜及薤白种的几种含氮化合物 [J]. 中国药物化学杂志, 1995, 5(2): 134-139.
- [6] 李丽梅, 李维林, 郭巧生, 等. 白背三七化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(1): 118-119.
- [7] 朱小迪, 李永慈, 王建忠, 等. 黄心卫矛化学成分的分离与鉴定 [J]. 中成药, 2011, 33(12): 107-110.
- [8] 崔锡强, 陈若芸. 滇桑茎皮中化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(3): 352-355.
- [9] Al-Qudah M A, Abu Zarga M H. Chemical constituents of *Sisymbrium irio* L. from Jordan [J]. *Nat Prod Res*, 2010, 24(5): 448-456.
- [10] 刘志国, 吉双, 张予川, 等. 脱脂亚麻子的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(3): 198-200.
- [11] 杨中林, 韦英杰, 叶文才. 异叶南星的化学成分研究 [J]. 中成药, 2003, 25(3): 228-229.
- [12] 王文永, 赵仕丞, 刘东新. 山海螺化学成分研究 [J]. 中药材, 2011, 34(4): 553-555.
- [13] 许睿, 高幼衡, 魏志雄, 等. 救必应化学成分研究(I) [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2389-2393.