

蜘蛛香的化学成分研究

许 婧, 刘翠周, 桂丽萍, 郭 萍, 郭远强*

南开大学, 天津 300071

摘 要 目的: 研究蜘蛛香 *Valeriana jatamansi* 的化学成分。方法: 通过各种色谱手段 (Silica gel、ODS、HPLC) 对蜘蛛香甲醇提取物进行分离纯化, 通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等波谱技术确定化合物的结构。结果: 分离并鉴定了 4 个含氯元素的环烯醚萜类化合物, 分别为 rupesin B (1)、chlorovaltrate (2)、volvaltrates B (3)、1,5-dihydroxy-3,8-epoxyvalechlorine A (4)。结论: 化合物 1~3 为首次从植物蜘蛛香中分离得到。

关键词 蜘蛛香; 化学成分; 环烯醚萜

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-6376 (2010) 02-0132-03

Studies on chemical constituents of *Valeriana jatamansi*

XU Jing, LIU Cui-zhou, GUI Li-ping, GUO Ping, GUO Yuan-qiang*

Nankai University, Tianjin 300071, China

Abstract **Objective:** To investigate the chemical constituents from the seeds of *Valeriana jatamansi*. **Methods:** The compounds were isolated by chromatography and identified on the basis of physico-chemical constants and spectral analysis. **Results:** Four iridoid compounds were isolated and their structures were identified as rupesi B (1), chlorovaltrate (2), volvaltrates B (3), 1,5-dihydroxy-3,8-epoxyvalechlorine A (4). **Conclusion:** Compounds 1—3 are isolated from this plant for the first time.

Key words *Valeriana jatamansi* Jones; chemical constituents; iridoids

蜘蛛香为败酱科缬草属植物蜘蛛香 *Valeriana jatamansi* Jones. 的根茎。其药性辛、微苦, 温。可用于理气和中、散寒除湿、活血消肿, 主治脘腹胀痛、呕吐泄泻、小儿疳积、风寒湿痹、脚气水肿、月经不调、跌打损伤、疮疖^[1]。蜘蛛香根和根茎中主要含有挥发油、倍半萜以及环烯醚萜类化合物, 现代药理研究表明蜘蛛香有中枢神经系统抑制以及抗肿瘤作用^[1]。为进一步阐释蜘蛛香的化学物质基础, 本课题组对蜘蛛香的化学成分进行了研究, 从其甲醇提取物的石油醚萃取部分及醋酸乙酯萃取部分分离得到了 4 个化合物, 通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等波谱技术确定化合物的结构, 分别鉴定为 rupesin B (1)、chlorovaltrate (2)、volvaltrates B (3)、1,5-dihydroxy-3,8-epoxyvalechlorine A (4), 其中化合物 1~3 为首次从植物蜘蛛香中分离得到。

1 仪器与材料

核磁共振光谱用 Bruker AV—400 核磁共振仪测定 (TMS 内标); 熔点用 X—4 显微熔点测定仪测定; ESI-MS 用 Agilent-LC-MSD-Trap-SL 质谱仪测定; HPLC 为北京创新通恒科技有限公司生产; 液相色谱柱为日本 YMC 公司生产的 YMC-pack J'sphere ODS M80 (20 mm×250 mm) 色谱柱; 薄层色谱硅胶及柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产; 所用试剂均为分析纯。

蜘蛛香药材于 2009 年 4 月购于安徽亳州神龙药业有限公司, 经南开大学药学院郭远强副教授鉴定为植物蜘蛛香 *Valeriana jatamansi* Jones. 的根茎。标本 (No.20090405) 存放于南开大学药学院天然药物化学实验室。

2 提取与分离

蜘蛛香根茎 15.0 kg, 以 95% 甲醇室温冷浸提取 3 次, 每次 48 h, 提取液合并减压浓缩至无醇味,

收稿日期: 2010-02-20

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (30801432)

作者简介: 郭远强, 南开大学药学院副教授, 主要从事天然药物化学研究。Tel: (022) 23502595, E-mail: victgyq@nankai.edu.cn

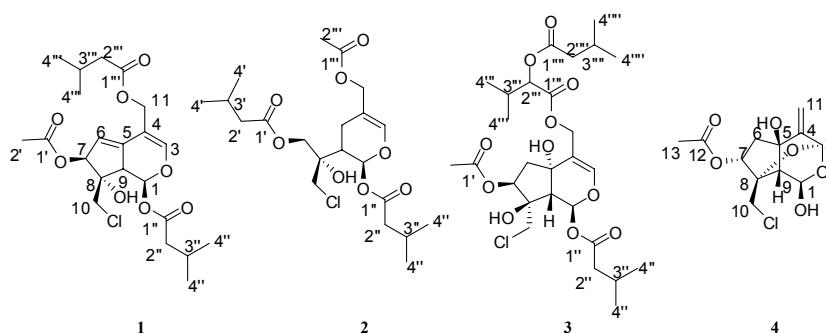


图1 化合物1~4的结构式

Fig.1 Structures of compounds 1—4

得甲醇浸膏 1 100 g。将浸膏分散于 1 200 mL 水中，依次用石油醚、醋酸乙酯萃取。其中石油醚萃取物 (300 g) 进行硅胶柱色谱，以石油醚-丙酮梯度洗脱 (100 : 0~1 : 1) 得到 10 个部分 (Fr. A~Fr. J)，Fr. C 经反复硅胶柱色谱以及半制备 HPLC 纯化，以甲醇-水为流动相洗脱得到化合物 **2**、**4**；Fr. H 经反复硅胶柱色谱以及半制备 HPLC 纯化，得到化合物 **3**，醋酸乙酯萃取部分经反复硅胶柱色谱以及 HPLC 纯化，得到化合物 **1**。

3 结构鉴定

化合物 **1**：无色油状 (二氯甲烷)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.20 (1H, d, $J=9.9$ Hz, H-1), 6.63 (1H, s, H-3), 5.69 (1H, t, H-6), 5.42 (1H, d, $J=2.8$ Hz, H-7), 2.89 (1H, dd, $J=2.4, 9.9$ Hz, H-9), 3.93 (1H, d, $J=11.2$ Hz, H-10), 3.73 (1H, d, $J=11.2$ Hz, H-10), 4.65 (1H, d, $J=12.4$ Hz, H-11), 4.58 (1H, d, $J=12.4$ Hz, H-11), 2.13 (3H, s, H-2'), 2.25 (2H, m, H-2''), 2.11 (1H, m, H-3''), 0.96 (6H, d, $J=6.6$ Hz, H-4''), 2.12 (2H, m, H-2'''), 2.11 (1H, m, H-3'''), 0.96 (6H, d, $J=6.6$ Hz, H-4'''). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 92.4 (C-1), 148.1 (C-3), 108.9 (C-4), 139.6 (C-5), 117.3 (C-6), 83.5 (C-7), 80.4 (C-8), 49.5 (C-9), 48.6 (C-10), 60.4 (C-11), 173.1 (C-1'), 20.9 (C-2'), 171.0 (C-1''), 43.6 (C-2''), 25.9 (C-3''), 22.5 (C-4''), 22.5 (C-4''), 170.0 (C-1'''), 43.4 (C-2'''), 25.9 (C-3'''), 22.5 (C-4'''), 22.5 (C-4'''). 以上数据与文献中报道的 rupesin B 一致^[2]，鉴定该化合物为 rupesin B。

化合物 **2**：无色油状 (二氯甲烷)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.23 (1H, d, $J=9.9$ Hz, H-1), 6.67 (1H, s, H-3), 5.76 (1H, t, H-6), 5.43 (1H, d, $J=2.8$ Hz, H-7), 2.94 (1H, dd, $J=2.5, 10.0$ Hz, H-9), 3.98 (1H,

d, $J=11.2$ Hz, H-10), 3.78 (1H, d, $J=11.2$ Hz, H-10), 4.62 (1H, d, $J=12.4$ Hz, H-11), 4.69 (1H, d, $J=12.4$ Hz, H-11), 2.17 (2H, m, H-2'), 2.67 (1H, m, H-3'), 0.99 (6H, d, $J=6.6$ Hz, H-4'), 2.29 (2H, m, H-2''), 2.08 (1H, m, H-3''), 0.94 (6H, d, $J=6.8$ Hz, H-4''), 2.02 (3H, s, H-2'''). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 92.4 (C-1), 148.0 (C-3), 108.6 (C-4), 139.3 (C-5), 117.4 (C-6), 83.1 (C-7), 80.3 (C-8), 49.3 (C-9), 48.4 (C-10), 61.0 (C-11), 172.1 (C-1'), 43.5 (C-2'), 25.7 (C-3'), 22.4 (C-4'), 22.4 (C-4'), 170.7 (C-1''), 43.2 (C-2''), 25.8 (C-3''), 22.3 (C-4''), 22.3 (C-4''), 171.2 (C-1'''), 20.9 (C-2'''). 以上数据与文献中报道的 chlorovaltrate 一致^[3,4]，鉴定该化合物为 chlorovaltrate。

化合物 **3**：无色油状 (二氯甲烷)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.56 (1H, d, $J=9.9$ Hz, H-1), 6.60 (1H, s, H-3), 2.07 (1H, m, H-6), 2.60 (1H, dd, $J=13.6, 6.1$ Hz, H-6), 4.97 (1H, t, $J=7.0$ Hz, H-7), 2.71 (1H, s, H-9), 3.67 (1H, d, $J=11.5$ Hz, H-10), 3.73 (1H, d, $J=11.5$ Hz, H-10), 4.67 (1H, d, $J=12.4$ Hz, H-11), 4.90 (1H, d, $J=12.4$ Hz, H-11), 2.09 (3H, s, H-2'), 2.24 (2H, m, H-2''), 2.07 (1H, m, H-3''), 0.96 (6H, d, $J=6.6$ Hz, H-4''), 4.77 (1H, d, $J=4.8$ Hz, H-2'''), 2.22 (1H, m, H-3'''), 1.00 (6H, d, $J=6.6$ Hz, H-4'''), 2.24 (2H, m, H-2'''), 2.07 (1H, m, H-3'''), 0.95 (6H, d, $J=6.6$ Hz, H-4'''). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 89.3 (C-1), 144.7 (C-3), 112.8 (C-4), 70.1 (C-5), 40.7 (C-6), 79.7 (C-7), 70.1 (C-8), 54.1 (C-9), 49.7 (C-10), 61.9 (C-11), 170.6 (C-1'), 20.8 (C-2'), 173.2 (C-1''), 43.0 (C-2''), 25.6 (C-3''), 22.3 (C-4''), 22.3 (C-4''), 169.9 (C-1'''), 76.7 (C-2'''), 29.8 (C-3'''),

17.3(C-4'''),18.6(C-4'''),170.7(C-1'''),43.0(C-2'''),25.7(C-3'''),22.4(C-4'''),22.4(C-4''').以上数据与文献中报道的 volvaltrates B 一致^[5], 鉴定该化合物为 volvaltrates B。

化合物 4: 无色油状(二氯甲烷)。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 5.60 (1H, d, J = 3.2 Hz, H-1), 5.30 (1H, s, H-3), 2.59 (1H, dd, J = 14.3, 7.3 Hz, H-6), 2.03 (1H, dd, J = 14.3, 2.6 Hz, H-6), 4.95 (1H, dd, J = 2.6, 7.3 Hz, H-7), 2.64 (1H, d, J = 3.2 Hz, H-9), 5.38 (1H, s, H-10), 5.12 (1H, s, H-10), 3.78 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-11), 3.73 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-11), 2.08 (3H, s, H-13)。¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 90.5 (C-1), 94.1 (C-3), 151.6 (C-4), 77.4 (C-5), 46.5 (C-6), 74.6 (C-7), 82.5 (C-8), 46.6 (C-9), 45.5 (C-10), 108.3 (C-11), 169.6 (C-12), 21.0 (C-13)。以上数据与文献中报道的 1, 5-dihydroxy-3, 8-epoxyvalechlorine A 一致^[6], 鉴定该化合物为 1, 5-

dihydroxy-3,8-epoxyvalechlorine A。

参考文献:

- [1] 南京中医药大学. 中药大辞典(第二版)(下册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社. 2006.
- [2] Yang X P, Li E W, Zhang Q, *et al.* Five new iridoids from *Patrinia rupestris*[J]. *Chem Biod*, 2006, 3: 762-770.
- [3] Finner E, David S, Thies P W. Über die Wirkstoffesdes Baldrians[J]. *Planta Med*, 1984, 50, 4-6.
- [4] Thies P W, Finner E, David S, Über die Wirkstoffesdes Baldrians X IV. Konstitue Zuordnung der Acyloxysubstituenten in Valepotriaten via C¹³-NMR-Spektroskopie [J]. *Planta Med*, 1981, 41:15-20.
- [5] Wang P C, Hu J M, Ran X H, *et al.* Iridoids and Sesquiterpenoids from the Roots of *Valeriana officinalis* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72:1682-1685.
- [6] Wang R, Xiao D, Bian Y H, *et al.* Minor Iridoids from the Roots of *Valeriana wallichii*[J]. *J Nat Prod*, 2008, 71: 1254-1257.