

牛心朴子草化学成分的研究()

内蒙古工业大学化工系(呼和浩特 010062)

高俊* 姚宇澄 于学舜

南开大学元素有机化学研究所

安天英** 李广仁 黄润秋

前已报道了牛心朴子草挥发性成分与化学成分的研究^[1]。现将牛心朴子草 *Cynanchum komarovii* A.L. Iljinski 醇浸膏溶解的氯仿相先用 Na_2CO_3 水溶液萃取,后用柠檬酸水溶液萃取,分别处理 2 个水相与已被萃取过的氯仿相,又分得 3 个化合物。分别鉴定为: 3, 5-二甲氧基-4-羟基肉桂酸、3, 5-二甲氧基-4-羟基肉桂酸甲酯和反-十八碳烯-9-酸乙酯,皆为从牛心朴子草中首次分得。

1 仪器和试剂

PHMK 显微熔点测定仪(温度计未校正); Brucker Ac-P200 核磁共振仪; 薄层色谱、柱层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品; 其余试剂均为化学纯。

2 提取和分离

取内蒙古巴彦淖尔盟杭锦旗后旗地区采集的牛心朴子草,经晾干粉碎后用工业酒精冷浸 3 次,减压回收溶剂后,得牛心朴子草醇浸膏。取浸膏溶解的氯仿相先用 5% Na_2CO_3 水溶液萃取 3 次,水相用 5% HCl 中和到 $\text{pH} 3 \sim 4$,用乙酸乙酯萃取该酸性水相, Na_2SO_4 干燥乙酸乙酯相后,减压回收溶剂并制样,上 Sephadex LH-20 柱层析。在洗脱剂为 $\text{CHCl}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ (1 : 3) 的中间部位是浅黄色溶液。减压回收溶剂后得黄色固体,经甲醇重结晶后得黄棕色针晶。经薄层色谱检查: 展开剂 $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1), 碘蒸气缸中显示桔红色斑点, R_f 值 0.52。

以上经 5% Na_2CO_3 萃取过的牛心朴子草醇浸膏溶解的氯仿相,再用 5% 柠檬酸水溶液萃取 3 次,水相用浓氨水中和达 $\text{pH} 8 \sim 9$ 后,用氯仿萃取该碱性水相, Na_2SO_4 干燥氯仿相后,减压回收溶剂并制样,上 Sephadex LH-20 柱层析。洗脱剂为 $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ (1 : 1) 的最后流份,经减压回收溶剂后制样,再次上硅胶柱层析,在洗脱剂 $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ (10 : 2 : 1) 的流份,得奶油色固体,甲醇重结晶后得奶油色针晶,经薄层色谱检查: 展开剂 $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ (5 : 1 : 1), 碘蒸气缸中显示桔红色斑点, R_f 值 0.67。

经上述 2 种水溶液萃取过的氯仿相减压回收溶剂制样,上硅胶柱层析,在洗脱剂石油醚-乙酸乙酯 (6 : 1) 的部位为黄色溶液,减压回收溶剂得黄色油状物。经薄层色谱检查: 展开剂为石油醚-乙酸乙酯 (1 : 12), 在紫外分析仪 314 nm 下显示荧光斑点, R_f 值 0.55。

3 鉴定

晶: 黄色针晶(甲醇重结晶), $\text{mp } 203 \sim 205$ 。¹HNMR (DMSO-d_6) δ : 3.88 (6H, s, 2O-CH_3), 6.89 (2H, s, 2O-H), 6.35 (1H, d, $J = 16$ Hz, $\text{C}=\text{C}^{\text{COO}^-}$), 7.51 (1H, d, $J = 16$ Hz, $\text{C}=\text{C}^{\text{COO}^-}$), 9.00 (2H, br, COOH, OH)。以上数据与文献^[2]的¹H NMR 值相符,确定晶为 3, 5-二甲氧基-4-羟基肉桂酸,分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。

晶: 奶油色针晶(甲醇重结晶), $\text{mp } 88 \sim 90$, 文献值 $89 \sim 90$ 。¹HNMR (CDCl_3) δ : 3.89 (6H, s, 2O-CH_3), 3.77 (3H, s, $-\text{C}(\text{OCH}_3)$), 3.47 (1H, s, $-\text{OH}$), 6.74 (2H, s, 2O-H), 6.88 (1H, d, $J = 16$ Hz, $\text{C}=\text{C}^{\text{COO}^-}$), 7.57 (1H, d, $J = 16$ Hz, $\text{C}=\text{C}^{\text{COO}^-}$)。对晶、晶的氢谱,经内标 H-D 交换,对照比较特征质子化学位移,确定晶是晶的甲酯,即 3, 5-二甲氧基-4-羟基肉桂酸甲酯,分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ 。

油状物: 浅黄色油状物, $\text{bp } 185 \sim 187$ 。¹H NMR (CDCl_3) δ : 5.34 (2H, m, 2H_f), 4.10 (2H, q, 2H_e), 1.81 $\sim$ 2.32 (4H, m, 4H_d), 1.22 $\sim$ 1.30 (25H, m, H_c 与 H_b), 0.85 (3H, t, H_a)。其图谱与标准图谱^[3]对照,确定为反-十八碳烯-9-酸乙酯,分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$ 。

参考文献

- 1 姚宇澄,等. 中草药, 1997(增刊): 51; 52
- 2 The Aldrich Library of NMR Spectra (Eddition), vol 2: 182A
- 3 Sadtler Research Laboratories. NMR. vol1 ~ 3: 1560

(1999-03-02 收稿)

* 高俊男, 1982 年毕业于内蒙古工学院化工系, 获工学学士学位。现在内蒙古工业大学化工系工作, 副教授。多年来主要研究方向为牛心朴子草有效组分化学结构的研究和抗植物病毒活性的化学组分研究, 获内蒙古化学工业科技进步一等奖一项, 发表论文 20 余篇。

** 97 级研究生

国家自然科学基金 No. 29862003 和内蒙古自然科学基金 No. 98107 资助项目