

· 化学成分 ·

地骨皮的化学成分研究

魏秀丽, 梁敬钰*

(中国药科大学 天然药化教研室, 江苏 南京 210009)

摘要:目的 研究地骨皮(枸杞 *Lycium chinense* 根皮)的化学成分。方法 利用各种色谱技术进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和光谱数据进行结构鉴定。结果 分离得到 5 个化合物, 分别为: 香草酸(vanillic acid, I)、芹菜素(apigenin, II)、蒙花苷(linarin, III)、紫丁香酸葡萄糖苷(glucosyringic acid, IV)及地骨皮苷甲(digupigan A, V)。结论 化合物V为新化合物, 化合物II~IV均为首次从地骨皮中分得。

关键词: 地骨皮; 酚苷; 黄酮

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)07-0580-02

Chemical studies on root bark of *Lycium chinense*

WEI Xiu-Li, LIANG Jing-Yu

(Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

Abstract Object To study the chemical constituents of the root bark of *Lycium chinense* Mill. **Methods** Various chromatographic techniques were used to separate and purify the constituents. Their structures were elucidated on the physico-chemical properties and spectral data. **Results** Five compounds were isolated from the root bark of *L. chinense* and identified as vanillic acid (I), apigenin (II), linarin (III), glucosyringic acid (IV) and digupigan A (V). **Conclusion** Digupigan A is a new compound. Except vanillic acid, others were isolated from this plant for the first time.

Key words the root bark of *Lycium chinense* Mill.; phenolic glycoside; flavone

地骨皮为茄科(Solanaceae)植物枸杞 *Lycium chinense* Mill. 的干燥根皮, 为常用中药, 具有凉血除蒸, 清肺降火之功效, 用于阴虚潮热、骨蒸盗汗、肺热咳嗽、咳血、内热消渴等症。在“九五”国家科技攻关课题《地骨皮质量标准规范化研究》工作中, 为深入了解地骨皮的化学成分, 制定比较客观的质量标准, 本文对地骨皮的化学成分进行了系统研究, 前文^[1]已报道从地骨皮中分离得到东莨菪素、东莨菪苷等 5 种成分, 本文继续报道从中分得的另外 5 种成分, 他们是: 香草酸(vanillic acid, I)、芹菜素(apigenin, II)、蒙花苷(linarin, III)、紫丁香酸葡萄糖苷(glucosyringic acid, IV)及地骨皮苷甲(digupigan A, V) 其中, 化合物V为一新化合物, II~IV为从地骨皮中首次分得。化合物V的结构式见图 1

1 实验部分

1.1 仪器、试剂及药材: 熔点用双目镜视显微熔点

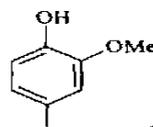


图 1 化合物V的
化学结构式
Fig. 1 Structure
of comp-
ound V

测定仪测定(未校正); IR用 Nicolet Comptet 40型红外光谱仪测定(KBr压片); NMR谱用 Bruker ACF-300和 ACF-500核磁共振仪测定(TMS为内标); EI-MS用 VG型质谱仪测定, ESI-MS用 HP1100LC/API/MSD System 所用薄层色谱、柱色谱硅胶、硅胶 GF₂₅₄及高效 GF₂₅₄薄层板均为烟台化学研究所生产; 试剂均为分析纯, 淮阴化学试剂厂生产。药材经中国药科大学标本馆宋学华老师鉴定为枸杞 *L. chinense* Mill. 的根皮。

1.2 提取: 地骨皮饮片 10 kg, 95% 乙醇回流提取, 减压回收溶剂得乙醇提取物, 用热水分散, 再用乙酸乙酯萃取, 得水溶性部分和乙酸乙酯部分。乙酸乙酯

* 收稿日期: 2002-11-18

基金项目: “九五”国家攻关重点项目(99-929-01-31)

作者简介: 魏秀丽(1977-), 女, 江苏连云港人, 中国药科大学 2001级天然药化专业博士生

Tel (025) 5391248 E-mail xlwei1919@ hotmail.com

部分回收溶剂,所得浸膏(124 g)经硅胶柱色谱,以二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇依次洗脱,得二氯甲烷洗脱部分(20 g)和乙酸乙酯洗脱部分(40 g) 水溶性部分用大孔树脂分离,得 10% 乙醇洗脱部分(20 g) 1.3 分离纯化:上述乙酸乙酯洗脱部分经硅胶(200~ 300 目)柱色谱,石油醚-乙酸乙酯洗脱,分别得化合物I(40 mg)和II(20 mg) 将 10% 乙醇部分蒸干,水拌样后经硅胶(200~ 300 目)柱色谱,氯仿-甲醇洗脱,分别得化合物III(15 mg),IV(20 mg)和V(15 mg)。

2 结构鉴定

化合物I:白色针晶,mp 210 °C~ 212 °C(甲醇)。在薄层色谱,紫外灯 312 nm 下可见紫色斑斑,香草醛-浓硫酸加热显紫红色,FeCl₃ 喷雾显黑色。与香草酸红外标准谱^[2],¹H NMR 和¹³C NMR 数据基本一致。故将化合物I 鉴定为香草酸。

化合物II:黄色粉末,mp 186 °C~ 187 °C(石油醚-乙酸乙酯)。易溶甲醇,丙酮 IR,¹H NMR 数据与已知化合物芹菜素^[3]相同故鉴定为芹菜素。

化合物III:白色针晶,mp 219 °C~ 220 °C(甲醇) (-)ESI-MS *m/z* 359[M- H]⁻,相对分子质量为 360,结合氢谱、碳谱,推测化合物分子式为 C₁₅H₂₀O₁₀ IR,¹H NMR 数据与文献^[4]中葡萄糖紫丁香酸基本一致,故鉴定为葡萄糖紫丁香酸。

化合物IV:白色粉末,mp 217 °C~ 219 °C(甲醇)。溶于甲醇,难溶于氯仿、乙酸乙酯。具有典型的黄酮苷类反应:盐酸-镁粉浅红色,Mollish 反应阳性;紫外在 269 和 324 处显典型的黄酮类吸收峰。与已知化合物蒙花苷,即 acacetin-7-rutinoside 相比较红外与氢谱^[5]完全一致,与对照品相比 TLC Rf 值相同,混合熔点不下降,故鉴定为蒙花苷。

化合物V:白色无定型粉末,溶于甲醇,不溶于低极性溶剂 (-)ESI-MS *m/z* 433[M- H]⁻、469[M+ Cl]⁻,(+)ESI-MS 457[M+ Na]⁺,其相对分子质量为 434,结合氢谱、碳谱推测分子式为 C₁₈H₂₆O₁₂ IR_{ν_{max}}^{KBr} cm⁻¹: 3 479(游离羟基),3 383(缩合羟基)及 1 070(C-O)提示可能含糖,1 618,1 514 提示苯环存在。由氢谱 δ6.65(1H, d, *J*= 8.61 Hz, H-6),6.63(1H, d, *J*= 2.52 Hz, H-3),6.50(1H, dd, *J*= 2.59, 8.60 Hz, H-5)一组氢推测化合物为 1, 2, 4-三取代的苯,8.46(1H, s),3.73(3H, s)及 δ5.2~ 2.9 处两个糖信号推测 3 个取代基分别为羟基、甲氧基及糖基。为了进一步确定取代基连接的位次及糖的连接情况,应用 HMBC 及 HMQC 谱技术进行确定。

由 HMBC 142.08(C-1)与 8.46(1H, s, 1-OH),6.65(1H, d, *J*= 8.6 Hz, H-6),6.50(1H, dd, H-5)相偶合,而 148.47(C-2)与 8.46(1H, s, 1-OH),6.63(1H, d, H-3),3.73(3H, s, 2-OC₃H₃)相偶合,151.35(C-4)与 6.63(H-3),6.50(H-5)及 4.64(葡萄糖 H-1)相偶合,故推出 3 个取代基的连接顺序为 1 位结合羟基,2 位结合甲氧基,4 位羟基结合糖。下面将确定糖的类型及连接情况:将化合物酸水解,HPTLC 检出葡萄糖和木糖;氢谱中两个端基氢出现在 4.64(1H, d, *J*= 7.62 Hz,葡萄糖 H-1),4.17(1H, d, *J*= 7.53 Hz,木糖 H-1),HMBC 中 4.64,葡萄糖 H-1 与苯环 151.35(C-4)相关,4.17(木糖 H-1)与葡萄糖(C-6)相关,故推测化合物为 methoxyhydroquinone-4-O-β-D-xylopyranosyl(1→6)-O-β-D-glucopyranoside,命名为地骨皮苷甲(digupigan A) 氢谱及碳谱数据见表 1。

表 1 化合物V 氢谱、碳谱数据(500 MHz, DMSO-d₆)

Table 1 Data of compound V's ¹H NMR and ¹³C NMR (500 MHz, DMSO-d₆)

碳位	¹³ C NMR	¹ H NMR δ	HMBC(H→C)
1	142.08		
2	148.47		
3	103.25	6.63(d, <i>J</i> = 2.52)	1, 2, 4, 5
4	151.35		
5	108.81	6.50(dd, <i>J</i> = 2.59, 8.60)	1, 3, 4, 6
6	116.05	6.65(d, <i>J</i> = 8.61)	1, 2, 4, 5
1-OH		8.46(s)	1, 2, 6
2-OC ₃ H ₃	56.28	3.73(s)	2
1'	102.32	4.64(d, <i>J</i> = 7.62)	4, 5'
2'	74.01	3.17(m)	3'
3'	77.17	3.27(m)	2', 4'
4'	70.54	3.12(m)	5', 6'
5'	75.87	3.46(m)	1', 6'
6'	69.26	3.94(m), 3.58(m)	4', 5', 1''
1''	104.68	4.17(d, <i>J</i> = 7.53)	5', 2'', 5''
2''	73.91	2.94(m)	1'', 3''
3''	77.17	3.07(m)	2''
4''	70.24	3.27(m)	5''
5''	66.26	3.67(m), 2.94(m)	1'', 3'', 4''

References

[1] Wei X L, Liang J Y. Chemical study on the root bark of *Lycium chinense* Mill. [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2002, 33(4): 271-273.
 [2] Sadtler Research Laboratories, Inc. IR 8217 k; HNMR 9077m; CARBON-13 1211c
 [3] Wagner H, Chart V M. ¹³C NMR-sterk tren naturlig vorkom-mender flavonoide [J]. *Tetrahedron Lett*, 1976, (21): 1799-1802.
 [4] Sano K, Sanada S, Ida Y, et al. Studies on the constituents of the bark of *Kalopanax pictus* Nakai [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(4): 865-870.
 [5] Park J C, Lee J H, Choi J S. A flavone diglycoside from *Cirsium japonicum* var *ussuriense* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(1): 261-262.