

# 宽苞十大功劳茎中非生物碱的研究

纪秀红,田景民,斐茂伟,阎玉凝,李家实\*

(北京中医药大学中药学院,北京 100102)

小檗科十大功劳属植物,在我国约有 40余种,主要分布在南方各地,以西南地区为主。本属植物绝大多数入药,有清热解毒、消炎止痛、燥湿泻火、清肝明目之功效,民间应用历史悠久。该属植物为多年生小灌木,资源丰富,产量大,很多品种还没有被研究和充分地开发利用。十大功劳属植物具有广泛的药理活性,对于本属植物的化学成分过去报道的主要是生物碱类,具有抗菌、消炎、抗病毒<sup>[1-3]</sup>、抗癌<sup>[4]</sup>、抗心律失常<sup>[5,6]</sup>、降血糖<sup>[7]</sup>等作用,而且,冬青叶十大功劳 *Mahonia aquifolium* Nutt. 的总提取物治疗牛皮癣疗效确切,受到国内外广泛的关注<sup>[8]</sup>。国内外学者对该属植物中的生物碱成分研究报道较多,而对其他类型的化学成分研究报道较少。鉴于宽苞十大功劳 *M. eurybracteata* Takeda资源丰富,目前尚未见研究报道,故作者选定该植物并对其非生物碱成分进行了研究。本文报道从宽苞十大功劳茎的乙醇提取物中分离出 9个非生物碱化合物,根据波谱分析鉴定为咖啡酸十六烷酯(I)、丁香苷(II)、2-羟基-3-甲基-4H-吡喃-4-酮(III)、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸(IV)、2,6-二甲氧基苯醌(V)、3-羟基-4-甲氧基苯甲酸(VI)、 $\beta$ -谷甾醇(VII)、胡萝卜苷(VIII)和蔗糖(IX)。

## 1 材料和仪器

宽苞十大功劳采自四川峨嵋山,由中国科学院植物研究所应俊生研究鉴定为宽苞十大功劳 *M. eurybracteata* Takeda,标本存放在北京中医药大学中药鉴定实验室。Boetius PHMK 05型熔点测定仪(未校正); Nicolet 20SXB Fourier 变换红外光谱仪; JEOL JNM-300型及 Bruker AVANCE DRX-500型核磁共振仪(TMS内标); ZAB-HS和 APEX II型质谱仪。薄层色谱和柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20为 Pharmacia公司生产。AB-8大孔吸附树脂为天津南开大学化工厂生产。所用试剂均为分析纯。

## 2 提取和分离

宽苞十大功劳 25 kg,粉碎,用 95% 工业乙醇浸泡后,回流提取 5次,每次 2.5 h。提取液滤过,减压回收乙醇得稠膏(1.67 kg)。稠膏用 60~100目硅拌样后,分别用有机溶剂洗脱得石油醚部分(35 g)、氯仿部分(190 g)、醋酸乙酯部分(370 g)和甲醇洗脱部分(820 g)。从石油醚部分分离得到化合物I和II;氯仿部分分离得到化合物I、III、IV~VI;醋酸乙酯部分分离得到化合物III、VII;甲醇部分分离得到化合物VIII、IX。

## 3 鉴定

化合物I:白色针状结晶(石油醚-氯仿), mp 136°C~138°C。Liebermann-Burchard反应阳性,示为甾类化合物。与 $\beta$ -谷甾醇对照品对照,混合熔点不下降,硅胶薄层色谱 Rf值完全一致。<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR数据与文献报道<sup>[9]</sup>基本一致,故确定为 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

化合物II:黄色针状结晶(石油醚), EI-MS *m/z*: 168(*M*<sup>+</sup>), 153, 138, 125, 80, 69(100), 53; <sup>1</sup>H-NMR(*C*<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) $\delta$  5.39(2H, s, 3,5-H), 2.79(6H, s, 2 $\times$  OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(*C*<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) $\delta$  186.2(4-C=O), 175, 7(1-C=O), 157.5(C-2,6), 107.1(C-3,5), 55.2(OCH<sub>3</sub>)。EI-MS图检索谱库,给出可能结构为 2,6-dimethoxybenzoquinone, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR的测定结果支持这个结构。故确定为 2,6-二甲氧基苯醌(2,6-dimethoxybenzoquinone)。

化合物III:白色粉末(甲醇), mp 286°C~289°C。Liebermann-Burchard反应阳性, Molish反应阳性,示为甾类化合物。与胡萝卜苷对照品对照,混合熔点不下降,共薄层色谱 Rf值完全一致。<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR数据与文献报道一致,故确定为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物IV:无色白色粉末(氯仿), mp 103°C~104°C。EI-MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR光谱与文献<sup>[10]</sup>对照,确定为咖啡酸十六烷酯(caffeic acid n-hexadecyl ester)。

\* 收稿日期: 2002-11-21

作者简介: 纪秀红(1970-),女,山东高唐人,北京中医药大学中药系博士毕业,现为加拿大魁北克大学博士后,主要从事天然产物的研究。E-mail: jixiuhong@sina.com

化合物V: 白色柱状结晶(氯仿-甲醇), 180℃ 升华 EI-MS *m/z*: 168( $M^+$ ), 153( $M^+ - CH_3$ ), 125, 97;  $^1H-NMR(CDCl_3) \delta$  7.72(1H, dd,  $J= 8, 2$  Hz, H-6), 7.59(1H, d,  $J= 2$  Hz, H-2), 6.97(1H, d,  $J= 8$  Hz, H-5), 3.97(3H, s, OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C-NMR(CDCl_3) \delta$  169.5(C=O), 150.8(C-4), 146.3(C-3), 125.2(C-6), 121.1(C-1), 114.2(C-2), 112.2(C-5), 56.2(OCH<sub>3</sub>)。EI-MS图检索谱库得结构可能是 3-羟基-4-甲氧基苯甲酸(3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid),  $^1H-NMR$ ,  $^{13}C-NMR$ 的测定结果支持这个结构。从而确定为 3-羟基-4-甲氧基苯甲酸(3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid)。

化合物VI: 柱状结晶(氯仿-甲醇), 103℃~105℃ 升华。IR, MS,  $^1H-NMR$ ,  $^{13}C-NMR$ 数据和文献<sup>[11]</sup>一致。故确定为 2-羟基-3-甲基-4H-吡喃-4-酮(2-hydroxy-3-methyl-4H-pyran-4-one)。

化合物VII: 白色针状结晶(氯仿-甲醇), 137℃~140℃ 升华 EI-MS *m/z*: 198( $M^+$ ), 183, 168, 153, 127, 109;  $^1H-NMR(CDCl_3) \delta$  7.40(2H, s), 3.97(6H, s, OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C-NMR(CDCl_3) \delta$  171.6(C=O), 146.7(C-3, 5), 140.1(C-1), 120.1(C-4), 107.4(C-2, 6), 56.5(OCH<sub>3</sub>)。EI-MS图检索谱库, 给出可能结构为 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸,  $^1H-NMR$ ,  $^{13}C-NMR$ 的测定结果支持这个结构。故确定为 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸(4-hydroxy-3,5-dimethoxy-benzoic acid)。

化合物VIII: 为白色方晶(甲醇), mp 168℃~170℃。Molish反应阳性, 薄层色谱及纸色谱 R<sub>f</sub>值同蔗糖对照品完全一致, 且二者混合熔点不下降。其红外光谱与蔗糖对照品完全一致。确定为蔗糖(sucrose)。

化合物IX: 白色针状结晶(甲醇), mp 186℃~189℃。EI-MS *m/z*: 210( $M^+ - Glc$ ), 194, 182, 167, 154;  $^1H-NMR(CD_3OD) \delta$  6.74(1H, d,  $J= 16.0$  Hz, H-1', trans), 6.94(SH, s, H-3, 5), 6.51(1H, dt,  $J= 16.0, 5.5$  Hz, H-2'), 5.06(1H, d,  $J= 7.5$  Hz, H-1, Glc), 4.41(2H, dd,  $J= 5.5, 1.5$  Hz, H-3'), 4.05(6H, s, 2x OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C-NMR(CD_3OD) \delta$  154.4(C-2, 6), 135.4(C-4), 136.1(C-1), 131.1(C-1'), 130.2

(C-2'), 105.7(1-C-Glc), 105.5(C-3, 5), 78.4(C-5-Glc), 77.9(C-3-Glc), 75.8(C-2-Glc), 71.5(C-4-Glc), 63.6(C-3'), 62.7(6C-Glc), 57.2(OCH<sub>3</sub>)。  $^{13}C-NMR(CD_3OD) \delta$  105.7, 78.4, 77.9, 75.9, 71.5, 62.7示有葡萄糖存在;  $^1H-NMR(CD_3OD) \delta$  5.06, d,  $J= 7.5$  Hz示为β构型, 6.74(1H, d,  $J= 16.0$  Hz), 6.51(1H, ddd,  $J= 16.0, 5.5, 5.5$  Hz)示为有反式双键。  $^1H-NMR$ ,  $^{13}C-NMR$ 数据与文献<sup>[12,13]</sup>对照, 确定为丁香苷(syringin)。

References

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Editorial Committee of Flora of Zhejiang. *Flora of Zhejiang* (浙江植物志) [M]. Hangzhou: Zhejiang Science and Technology Publishing House, 1992.
- [3] McCutcheon A, Ellis S, Hancock R, et al. Antifungal screening of medicinal-plants of British-Columbian native peoples [J]. *J Ethnopharmacol*, 1994, 44(3): 157.
- [4] Lin J G, Chung J G, Wu L T, et al. Effects of berberine on arylamine N-acetyltransferase activity in human colon tumor cells [J]. *Am J Chin Med*, 1999, 27(2): 265.
- [5] Huang W Y. Effects of berberine on experimental ventricular arrhythmia [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 1990, 25(6): 335-337.
- [6] Zhang M H. Pharmacology and clinic of heart of berberine [J]. *Shaanxi Pharm J* (陕西医学杂志), 1989, 18(11): 60.
- [7] Chen Q M. Studies on effects of lowering blood glucose of rhizoma coptidis and berberine [J]. *Acta Pharm Sin* (药理学学报), 1986, 21(6): 401.
- [8] Wiesenauer M, Ludtke R. *Mahonia aquifolium* in patients with Psoriasis vulgaris: an intraindividual study [J]. *Phytomedicine*, 1996, 3(3): 231.
- [9] Koizumi N, Fujimoto Y, Takeshita T, et al. Carbon-13 nuclear magnetic resonance of 24-substituted steroids [J]. *Chem Pharm Bull*, 1979, 27(1): 38.
- [10] Yu Z, Zhong J J, Li Y. Silybin alcohol derivatives and other constituents from *Ligularia nelumbifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(4): 1149.
- [11] Borris R P, Seifert K, John S, et al. 2-[6'-(O-trans-cinnamoyl)-β-D-glucopyranosyloxy]-3-methyl-4H-pyran-4-one, a new acylated pyrone glucoside from *Silene vulgaris* (Caryophyllaceae) [J]. *Helv Chim Acta*, 1982, 65: 2481.
- [12] Masteru O, Yasuyuki I, Thoru I, et al. Five new monoterpene glycosides and other compounds from *Fructus Foeniculi* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(2): 337.
- [13] Sugiyama M, Nagayama E, Kikuchi M. Lignan and phenylpropanoid glycosides from *Osmanthus asiaticus* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(5): 1215.

公司地址: 南京高新技术开发区 031幢  
生产基地: 南京浦口区永丰街 128号  
销售热线: 025-8738775 8738776  
公司网址: www.sanlemicrowave.com

邮编: 210061  
邮编: 210044  
传真: 025-8738786  
E-mail: mwave@sanlemicrowave.com