

确定化合物Ⅵ为木犀草素-7-O- β D-葡萄糖苷。

化合物Ⅶ: 黄色粉末, 高分辨质谱给出准分子离子峰 (HR-ESI-MS) m/z 689.2061 $[M+1]^+$, 671.2003 $[M+H-H_2O]^+$, 从而确定分子式为 $C_{33}H_{36}O_{16}$, 不饱和度 16。 1H -NMR (400 MHz, $DM-SO-d_6$) 和 ^{13}C -NMR 表明化合物Ⅶ的分子中存在一个葡萄糖基 ($-OGlu$); δ 100.1 (C-1'), 77.3 (C-3'), 76.4 (C-5'), 73.1 (C-2'), 69.6 (C-4'), 60.6 (C-6') 以及 δ_H 5.04 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1') 和一个愈创木基甘油基: δ 146.9 (C-3), 145.3 (C-4), 133.0 (C-1), 119.1 (C-6), 114.6 (C-5), 111.0 (C-2), 86.9 (C-8), 71.6 (C-7), 60.5 (C-9), 以及 δ_H 6.94 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.77 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6), 6.68 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5)。除了这两个取代基外, 其余部分 δ_H 12.83 (1H, s, 5-OH), 7.35 (2H, s, H-2', 6'), 6.92 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 以及 δ 182.2 (C-4), 163.5 (C-2), 163.1 (C-7), 161.0 (C-5), 156.9 (C-9), 152.9 (C-3', 5'), 140.1 (C-4), 105.4 (C-10), 105.0 (C-3), 104.4 (C-2', 6') 与化合物Ⅳ和Ⅴ非常相似。上述结果表明化合物Ⅶ是一个愈创木基甘油基苜蓿素苷。进一步做化合物Ⅶ的 HMBC 实验, 通过 H-1' 和 C-7, 以及 H-8 和 C-4 之间的相关峰, 确定葡萄糖和愈创木基甘油基的取代

位置。为此, 化合物Ⅶ的结构被确定为苜蓿素-4'-O- β 愈创木基甘油基-7-O- β D-葡萄糖苷。结构确定后发现该化合物已被报道, 其 NMR 波谱数据与文献数据^[8]一致, 也进一步确定了化合物Ⅶ的结构推论。

References:

- [1] The Northwest Plateau Institute of Biology Edita. *Tebatan Medicine Records* (藏药志) [M]. Xining: Qinghai People's Publishing House, 1991.
- [2] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academicae Sinicae Edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 27. Beijing: Science Press, 1979.
- [3] Agrawal P K. *Carbon-13-NMR of Flavonoids* [M]. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1989.
- [4] Du X, Shi Y P, Li Y. Isolation and structural elucidation of flavones from flower of *Paulownia tomentosa* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35(3): 245-247.
- [5] He A M, Wang M S. Flavonoids from *Sedum sammentosum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1997, 28(9): 517-522.
- [6] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Fascicle 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [7] Yang X D, Zhao J F. Flavonoids from *Lagotis yunnanensis* W. W. Smith [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35(3): 257-259.
- [8] Mohamed B, Nigel C. Flavonolignans from *Hyparrhenia hirta* Vitchb [J]. *Phytochemistry*, 2002, 60: 515-520.

天葵子化学成分研究

苏艳芳^{1*}, 蓝华英¹, 张贞霞^{1,2}, 郭成云¹, 果德安^{3*}

(1. 天津大学药学院, 天津 300072; 2. 西安通信学院, 陕西 西安 710106; 3. 北京大学药学院, 北京 100083)

摘要: 目的 研究天葵子的化学成分。方法 运用溶剂萃取、正相和反相硅胶柱色谱、重结晶等方法分离纯化, 并根据波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从天葵子中分离并鉴定了 7 个化合物, 分别为唐松草酚定 (I)、对羟基苯乙醇 (II)、正丁基- α D-呋喃果糖苷 (III)、正丁基- β D-吡喃果糖苷 (IV)、果糖 (V)、 β -谷甾醇 (VI)、胡萝卜苷 (VII)。结论 化合物 I ~ III 为首次从毛茛科耬斗菜族植物中分离得到, 化合物 V 为首次从天葵属植物中分离得到。

关键词: 毛茛科; 天葵子; 唐松草酚定

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)01-0027-03

Chemical constituents of *Semlaquilegia adoxoides*

SU Yan-fang¹, LAN Hua-ying¹, ZHANG Zhen-xia^{1,2}, GUO Cheng-yun¹, GUO De-an³

(1. College of Pharmaceuticals and Biotechnology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Xi'an Communication College, Xi'an 710106, China; 3. School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100083, China)

Key words: Ranunculaceae; *Semlaquilegia adoxoides* (DC.) Makino; thalifendine

* 收稿日期: 2005-04-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30200024)

* 通讯作者 苏艳芳 Tel: (022)27402885 Fax: (022)27892025 E-mail: yfsuphd@yahoo.com

天葵子系毛茛科天葵属植物天葵 *Samolus laquearia* (DC.) Makino 的干燥块根, 别称紫背天葵根、千年老鼠屎(《纲目拾遗》)等, 为《中国药典》(2005 年版)收载的中药品种。天葵子味甘、苦, 性寒, 有小毒; 具清热解毒, 消肿散结之功效; 用于瘰疬、脓肿、疔疮、跌打损伤、毒蛇咬伤等症^[1]。现代药理实验表明, 天葵子对金黄色葡萄球菌等有抑制作用; 临床上用天葵子或其复方治疗急性软组织损伤及骨关节结核、急性乳腺炎、子宫肌瘤、原发性肝癌、胃癌等。虽然天葵子作为较常用的传统中药, 亦为《中国药典》历版收载, 但其化学成分和活性成分尚不明确。因此笔者对天葵子的化学成分进行了较为系统的研究^[2, 3]。从天葵子乙醇提取物中分离并鉴定了 7 个化合物。

化合物 I: 黄色针状结晶(甲醇), Wagner 反应呈阳性。综合分析化合物 I 的 ¹H-NMR、¹³C-NMR 和 DEPT 谱, 提示该化合物属于典型的小檗碱类生物碱, 其结构中含有一个甲氧基、一个亚甲二氧基; HMBC 谱中, 甲氧基的单峰质子信号(4.16, s, 3H)与 C-9 的远程相关表明甲氧基连接在 9 位碳原子上, 而亚甲二氧基的单峰质子信号(6.09, s, 2H)与 C-2、C-3 的远程相关表明亚甲二氧基连接在 2、3 位碳原子上。利用 HSQC 谱、¹H-¹H COSY 谱和 HMBC 谱, 把化合物 I 的氢谱中化学位移值为 7.79(1H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.88(1H, d, *J* = 8.8 Hz)的两处双峰质子信号, 分别归属为 11 位碳原子和 12 位碳原子连接的氢。根据以上分析, 并结合文献^[4-6], 确定化合物 I 为唐松草酚定, 结构见图 1。化合物 I 的 ¹³C-NMR 谱数据未见报道, 文献中亦未见报道其 5、6 质子的 ¹H-NMR 谱数据, 而且 11、12 位质子信号的归属有误。因此作者对化合物 I 的 NMR 谱进行了深入研究, 运用 DEPT、HSQC、¹H-¹H COSY、HMBC 等核磁共振波谱技术, 对化合物 I 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据进行了更正和归属, 见表 1, 其 HMBC 谱中显示的碳氢远程相关关系见图 2。

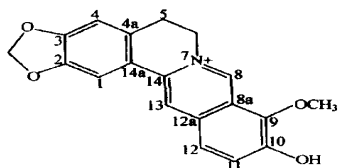


图 1 化合物 I 的结构

Fig. 1 Structure of compound I

表 1 化合物 I 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱(CDCl₃) 数据归属
Table 1 Assignments of ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectral data of compound I (CDCl₃)

编号	¹³ C	¹ H	
		实测值	文献值
1	106.5	7.63 (1H, s)	7.64 (s)
2	150.0	—	—
3	152.1	—	—
4	109.4	6.95 (1H, s)	6.95 (s)
4a	131.8	—	—
5	28.2	3.24 (2H, t, <i>J</i> = 6.4 Hz)	未见报道
6	57.1	4.91 (2H, t, <i>J</i> = 6.4 Hz)	未见报道
7	—	—	—
8	145.2	9.65 (1H, s)	9.63 (s)
8a	124.1	—	—
9	143.2	—	—
10	150.8	—	—
11	132.4	7.79 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz)	7.89 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz)
12	124.7	7.88 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz)	7.76 (d, <i>J</i> = 8.9 Hz)
12a	135.3	—	—
13	121.7	8.65 (1H, s)	8.65 (s)
14	139.3	—	—
14a	122.0	—	—
9-CH ₃	62.3	4.16 (3H, s)	4.15 (s)
-OCH ₂ O-	103.6	6.09 (2H, s)	6.10 (s)

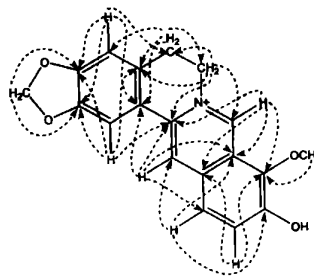


图 2 化合物 I 的 HMBC 相关

Fig. 2 HMBC correlations of compound I

1 仪器与试剂

红外光谱用 Hitachi 270-30 红外光谱仪测定; 核磁共振谱用 Bruker AV 400 和 Varian Mercury-300 型磁共振仪测定; 质谱用 VG ZAB- HS 质谱仪测定; 柱色谱用硅胶、薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品, 试剂均为分析纯。天葵子 *S. adoxoides* (DC.) Makino 于 2001 年 7 月购自安徽省亳州市药材总公司, 采集地点为安徽巢湖, 并经笔者鉴定, 样品及标本保存于天津大学药学院。

2 提取与分离

天葵子 19.7 kg, 粉碎后用 3 倍量 95% 乙醇加热回流提取 3 次(每次 2 h), 合并提取液, 减压浓缩得浸膏约 5500 g。乙醇浸膏加适量蒸馏水混悬, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 分别回收各萃取溶剂得石油醚萃取物 58 g、氯仿萃取物 70 g、

醋酸乙酯萃取物 55 g 和正丁醇萃取物 701 g。95% 乙醇提取后的药渣继续用 60% 工业乙醇加热回流提取 2 次(每次 2 h), 提取液减压浓缩所得浸膏用适量蒸馏水溶成混悬液, 依次用醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂得正丁醇萃取物 200 g, 与 95% 乙醇提取所得正丁醇萃取物合并。石油醚萃取物 58 g 用 CHCl_3 溶解拌样后经硅胶柱色谱, 用石油醚-醋酸乙酯 98 : 2、95 : 5、90 : 10、85 : 15、80 : 20 进行梯度洗脱, 每 500 mL 接收一个流份, 共得到 36 个流份: 流份 28~30 用丙酮重结晶, 得到化合物 VI。氯仿萃取物 45 g 用丙酮溶解拌样后经硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇 98 : 2、97 : 3、95 : 5、90 : 10、80 : 20、70 : 30 进行梯度洗脱, 每 500 mL 一个流份, 共得到 84 个流份: 流份 19~27 再经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮 (7 : 3) 洗脱, 所得流份 10~12 经反复硅胶柱色谱, 然后经 ODS 柱色谱纯化, 得到化合物 II; 流份 45 用丙酮处理, 得到化合物 VII。正丁醇萃取物 900 g 用蒸馏水溶解, 滤过后经大孔树脂 D-101 柱色谱, 依次用水、30% 乙醇、50% 乙醇、70% 乙醇及 95% 乙醇各约 20 L 洗脱, 洗脱液分别浓缩后得水洗脱物 609 g、30% 乙醇洗脱物 66 g、50% 乙醇洗脱物 42 g、70% 乙醇洗脱物 15 g、95% 乙醇洗脱物 5 g。取 30% 乙醇洗脱物 42 g, 甲醇溶解拌样后经硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇 90 : 10、85 : 15、80 : 20、70 : 30 各 4 L 梯度洗脱, 每 500 mL 收集一个流份, 共得到 50 个流份: 流份 8~10 所析出的结晶用甲醇处理, 得到化合物 IV, 母液经反复硅胶柱色谱处理纯化后, 得到化合物 III; 流份 15、16 用甲醇重结晶, 得到化合物 I; 流份 22~24 经反复硅胶柱层析色谱, 得到化合物 V。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色针状结晶(甲醇), 其 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据见表 1, 鉴定化合物 I 为唐松草酚定(thalifendine)。

化合物 II: 淡粉色针状结晶(甲醇), $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据与文献对照^[7], 鉴定化合物 II 为对羟基苯乙醇(*p*-hydroxybenzyl ethanol)。

化合物 III: 无色无定形固体(甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 3.60 (2H, overlapped, H-1), 1.53 (2H, m, H-2), 1.39 (2H, m, H-3), 0.92 (3H, t, J = 7.4 Hz, H-4), 4.05 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-3), 3.49~3.92 (6H, overlapped, H-1', 4', 6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): 61.6 (C-1), 33.2 (C-2), 20.3 (C-3), 14.2 (C-4), 61.9 (C-1), 108.7 (C-2), 83.1 (C-3), 78.4 (C-4), 83.8 (C-5), 62.6 (C-6)。以上数据与文献

对照^[8], 鉴定化合物 III 为正丁基- α -D-呋喃果糖苷(*n*-butyl- α -D-fructofuranoside)。

化合物 IV: 无色无定形固体(甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 3.50 (2H, m, H-1), 1.56 (2H, m, H-2), 1.40 (2H, m, H-3), 0.93 (3H, t, J = 7.4 Hz, H-4), 3.90 (1H, d, J = 10.2 Hz, H-3), 3.62~3.84 (6H, overlapped, H-1', 4', 6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): 61.2 (C-1), 33.3 (C-2), 20.5 (C-3), 14.3 (C-4), 63.5 (C-1), 101.6 (C-2), 70.6 (C-3), 71.5 (C-4), 71.1 (C-5), 65.2 (C-6)。以上数据与文献对照^[8], 鉴定化合物 IV 为正丁基- β -D-吡喃果糖苷(*n*-butyl- β -D-fructopyranoside)。

化合物 V: 白色粉末(甲醇), 与果糖对照品共薄层色谱, 3 种溶剂系统展开, 硫酸显色, 显色行为和 R_f 值均相同。综合以上实验结果, 鉴定化合物 V 为果糖(fructose)。

化合物 VI: 白色针状结晶(丙酮), 与 β 谷甾醇 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 谱数据一致, 而且与 β 谷甾醇对照品共薄层色谱, 3 种溶剂系统展开, 硫酸和磷钼酸显色, 显色行为和 R_f 值均相同^[9], 综合以上实验结果, 鉴定化合物 VI 为 β 谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物 VII: 白色粉末(丙酮), 与胡萝卜苷氢谱数据一致^[9], 因此鉴定化合物 VII 为胡萝卜苷(daucosterol)。

References

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academicae Sinicae Edit. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 27. Beijing: Science Press, 1979.
- [2] Su Y F, Zhang Z X, Guo C Y. A new nitroethylphenolic glycoside from *Samia quilegia adoxoides* [J]. *Fitoterapia*, 2004, 75(3-4): 420-422.
- [3] Su Y F, Zhang Z X, Guo C Y, et al. A novel cyanogenic glycoside from *Samia quilegia adoxoides* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2005, 7(2): 171-174.
- [4] Siwon J, Verpoorte R, Essen G F A, et al. Studies on Indonesian medicinal plants III: the alkaloids of *Coscinium fenestratum* [J]. *Planta Med*, 1980, 38(1): 24-32.
- [5] Kim S H, Lee S J, Lee J H, et al. Antimicrobial activity of 9-O-acyl- and 9-O-alkylberberubine derivatives [J]. *Planta Med*, 2002, 68: 277-281.
- [6] Chia Y C, Chang F R, Li C M, et al. Protoberberine alkaloids from *Fissistigma balansae* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(2): 367-369.
- [7] Li L Y, Deng Z W, Li J, et al. Chemical constituents from Chinese marine sponge *Cinachyrella australiensis* [J]. *J Peking Univ: Health Sci* (北京大学学报: 医学版), 2004, 36(1): 12-17.
- [8] Zhang C Z, Xu X Z, Li C. Fructosides from *Cynanorium songaricum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(3): 975-976.
- [9] Su Y F, Zhang X X, Yang J, et al. Studies on chemical constituents of *Indigofera carlesii* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35(6): 608-611.