

## 玉米须的化学成分研究

徐 燕, 梁敬钰\*

(中国药科大学 天然药化教研室, 江苏 南京 210009)

玉米须是禾本科玉蜀黍属植物玉米 *Zea mays* L. 的花柱和柱头。是我国传统的中药材,《中国药典》1977 年收载。民间常用于药茶、药膳中,作为糖尿病、高血压的辅助治疗药物。医家认为玉米须味甘、淡,性平。不仅入阳明胃经,而且归肾、肝、胆经。功能利水消肿、清肝利胆。目前临床上广泛用于高血压、肝炎、胆道结石、鼻炎、糖尿病及哮喘等多种疾病的治疗。现代药理研究也证实玉米须有利尿、降血压、降血糖、抗癌、抑菌、增强免疫功能等作用。

玉米须含多种对人体有益的化学成分,其主要成分:挥发性生物碱、黄酮、尿囊素、肌醇、甾醇、多糖等<sup>[2]</sup>。我国大江南北均广泛栽培玉米,因此玉米须的资源十分丰富,而且大多作为废弃物;国内外对玉米须药理作用、临床应用研究较多,但对其化学成分的研究较少。为进一步开发利用该植物资源,探索玉米须生物活性的物质基础,本研究对玉米须的化学成分进行了研究,从其脂溶部位分离得到 9 个化合物,分别为:乌索酸(I)、无羁萜酮(II)、赤杨酮(III)、豆甾-4-烯-3 $\beta$ ,6 $\beta$ -二醇(IV)、豆甾-4,22-二烯-3 $\beta$ ,6 $\beta$ -二醇(V)、豆甾-5-烯-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -二醇(VI)、豆甾-5,22-二烯-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -二醇(VII)、 $\beta$ -谷甾醇-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(VIII)、豆甾醇-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(IX)。该 9 个化合物均为首次从玉米须中分得。

### 1 实验部分

1.1 仪器、试剂及药材:熔点用 X-4 型双目镜视显微熔点测定仪测定(未校正);NMR 谱用 Bruker ACF-500 核磁共振仪测定(TMS 为内标);ESI-MS 用 HP 1100 LC/API/MSD System。D101 型大孔树脂(天津农药厂),所用薄层色谱、柱色谱硅胶、硅胶 GF254 及高效 GF254 薄层色谱均为烟台化学研究所生产;Sephadex-LH-20 柱色谱材料为 Pharmacia 公司产品;试剂均为分析纯。玉米须于 2003 年 9 月购自安徽亳州,经中国药科大学标本馆宋学华副教授鉴定为玉米 *Z. mays* L. 的花柱和柱头。标本现存于中国药科大学天然药化教研室。

1.2 提取和分离:玉米须 10 kg,80%乙醇回流提取,减压回收溶剂得乙醇提取物,用热水分散,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。石油醚部分得浸膏 140 g,醋酸乙酯部分得浸膏 55 g,正丁醇部分得浸膏 150 g。石油醚部分浸膏经硅胶柱(石油醚:醋酸乙酯系统梯度洗脱),Sephadex-LH-20 柱(氯仿:甲醇洗脱)反复柱色谱得化合物 I (20 mg)、II (15 mg)、III (12 mg)、IV 和 V (20 mg)、VI 和 VII (16 mg)、VIII 和 IX (15 mg)。

### 2 结构鉴定

化合物 I:白色针状结晶(石油醚-醋酸乙酯),mp 264~266 °C,溶于氯仿-甲醇混合溶剂,Liebermann-burchard 反应呈阳性。化合物 I 的 ESI-MS、<sup>1</sup>H-NMR 与 <sup>13</sup>C-NMR 波谱数据与文献波谱数据一致<sup>[2]</sup>,故鉴定为乌索酸(ursolic acid)。

化合物 II:无色针状结晶(氯仿-甲醇),mp 259~261 °C。I<sub>2</sub> 显色,无荧光,无暗斑。化合物 II 的 ESI-MS、<sup>1</sup>H-NMR 与 <sup>13</sup>C-NMR 波谱数据与文献氢谱、碳谱数据一致<sup>[3]</sup>,故鉴定为无羁萜酮(friedelin)。

化合物 III:白色片状结晶(石油醚-醋酸乙酯),mp 270~272 °C。浓硫酸香草醛喷雾烘烤显紫红色。化合物 III 的 ESI-MS、<sup>1</sup>H-NMR 与 <sup>13</sup>C-NMR 波谱数据与文献氢谱、碳谱数据一致<sup>[4]</sup>,故鉴定为赤杨酮(glutinone)。

化合物 IV 和 V 的混合物:白色针晶(氯仿-甲醇),mp 240~242 °C,易溶于氯仿,浓硫酸香草醛喷雾烘烤显紫红色,I<sub>2</sub> 缸显色,无荧光,无暗斑。TLC 检测 3 个展开系统均为一个斑点。但从其 <sup>13</sup>C-NMR 谱上可明显看出该粉末为 2 个化合物的混合物。化合物 IV 和 V 波谱数据归属如下。

化合物 IV 的分子式为 C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>,其 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4.21 (1H, brs, H-3), 5.52 (1H, brs, H-4), 4.16 (1H, brs, H-6), 0.92 (3H, d, J = 6.4 Hz, CH<sub>3</sub>-21), 1.26 (3H, s, CH<sub>3</sub>-19), 0.71

收稿日期:2005-10-25

作者简介:徐 燕(1969-),女,中国药科大学 2003 级博士研究生。E-mail:wuyantea@163.com

\* 通讯作者 梁敬钰 Tel:(025)85391289 Fax:(025)83353855 E-mail:jyliang@public1.ptt.cn

(3H, s, CH<sub>3</sub>-18)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 36.9 (C-1), 29.3 (C-2), 74.3 (C-3), 128.7 (C-4), 68.1 (C-5), 39.9 (C-6), 30.3 (C-7), 54.3 (C-8), 36.8 (C-9), 20.9 (C-10), 147.7 (C-11), 39.2 (C-12), 42.6 (C-13), 56.2 (C-14), 24.2 (C-15), 28.2 (C-16), 56.1 (C-17), 12.1 (C-18), 21.5 (C-19), 36.2 (C-20), 18.7 (C-21), 34.0 (C-22), 26.2 (C-23), 45.9 (C-24), 29.2 (C-25), 19.8 (C-26), 19.1 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。化合物 IV 与文献一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定为豆甾-4-烯-3β, 6β-二醇 (stigmasta-4-en-3β, 6β-diol)。

化合物 V 的分子式为 C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>, 其 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.21 (1H, br, s, H-3), 5.52 (1H, br, s, H-4), 4.16 (1H, br, s, H-6), 5.15 (1H, q, J=15, 8.5 Hz, H-22), 5.02 (1H, q, J=15, 8.6 Hz, H-23), 1.01 (3H, d, J=6.6 Hz, CH<sub>3</sub>-21), 1.26 (3H, s, CH<sub>3</sub>-19), 0.73 (3H, s, CH<sub>3</sub>-18)。 <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 36.9 (C-1), 29.3 (C-2), 74.3 (C-3), 128.7 (C-4), 147.7 (C-5), 68.1 (C-6), 39.8 (C-7), 30.3 (C-8), 54.3 (C-9), 36.9 (C-10), 20.9 (C-11), 39.2 (C-12), 42.5 (C-13), 56.2 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.3 (C-17), 12.1 (C-18), 21.5 (C-19), 40.5 (C-20), 21.2 (C-21), 138.3 (C-22), 129.4 (C-23), 51.3 (C-24), 31.9 (C-25), 19.0 (C-26), 21.1 (C-27), 25.4 (C-28), 12.2 (C-29)。化合物 V 与文献波谱数据一致<sup>[5,6]</sup>, 故鉴定为豆甾-4, 22-二烯-3β, 6β-二醇 (stigmasta-4, 22-diene-3β, 6β-diol)。

化合物 VI 和 VII 的混合物: 白色片状结晶 (氯仿-甲醇), mp 220~222 °C, 易溶于氯仿, 浓硫酸香草醛喷雾烘烤显蓝色, I<sub>2</sub> 缸显色, 有荧 TLC 检测 3 个展开系统均为一个斑点。但从其 <sup>13</sup>C-NMR 谱上可明显看出该粉末为 2 个化合物的混合物。化合物 VI 和 VII 的波谱数据归属如下。

化合物 VI 的分子式为 C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>, 其 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.58 (1H, m, H-3), 5.60 (1H, d, J=5.0 Hz, H-6), 3.85 (1H, m, H-7), 0.94 (3H, d, J=6.5 Hz, CH<sub>3</sub>-21), 0.99 (3H, s, CH<sub>3</sub>-19), 0.70 (3H, s, CH<sub>3</sub>-18)。 <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 37.0 (C-1), 31.4 (C-2), 71.4 (C-3), 42.0 (C-4), 146.2 (C-5), 123.9 (C-6), 65.3 (C-7), 37.5 (C-8), 42.3 (C-9), 37.4 (C-10), 20.7 (C-11), 39.2 (C-12), 42.3 (C-13), 49.5 (C-14), 24.4 (C-15), 28.3 (C-16), 55.8 (C-17), 11.6 (C-18), 18.2 (C-19), 36.1

(C-20), 19.0 (C-21), 33.9 (C-22), 29.2 (C-23), 45.9 (C-24), 26.0 (C-25), 18.8 (C-26), 19.8 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。化合物 VI 与文献的波谱数据一致<sup>[7,8]</sup>, 故鉴定为豆甾-5-烯-3β, 7α-二醇 (stigmasta-5-en-3β, 7α-diol)。

化合物 VII 的分子式为 C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>, 其 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.58 (1H, m, H-3), 5.60 (1H, d, J=5.0 Hz, H-6), 3.85 (1H, m, H-7), 5.17 (1H, d, J=15, 8.5 Hz, H-22), 5.03 (1H, d, J=15, 8.7 Hz, H-23), 1.03 (3H, d, J=6.6 Hz, CH<sub>3</sub>-21), 0.99 (3H, s, CH<sub>3</sub>-19), 0.69 (3H, s, CH<sub>3</sub>-18)。 <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 37.0 (C-1), 31.4 (C-2), 71.4 (C-3), 42.0 (C-4), 146.2 (C-5), 123.9 (C-6), 65.3 (C-7), 37.5 (C-8), 42.3 (C-9), 37.4 (C-10), 20.7 (C-11), 39.1 (C-12), 42.3 (C-13), 49.3 (C-14), 24.3 (C-15), 28.8 (C-16), 55.8 (C-17), 11.8 (C-18), 18.2 (C-19), 40.5 (C-20), 21.2 (C-21), 138.2 (C-22), 129.4 (C-23), 51.2 (C-24), 31.9 (C-25), 19.0 (C-26), 21.0 (C-27), 25.4 (C-28), 12.3 (C-29)。化合物 VII 与文献的波谱数据一致<sup>[6,8]</sup>, 故鉴定为豆甾-5, 22-二烯-3β, 7α-二醇 (stigmasta-5, 22-diene-3β, 7α-diol)。

化合物 VIII 和 IX 的混合物: 白色粉末, mp >300 °C, 溶于氯仿-甲醇混合溶液, 浓硫酸香草醛喷雾烘烤显紫红色。TLC 检测 3 个展开系统均为一个斑点。但从其 <sup>13</sup>C-NMR 谱上可明显看出该粉末为 2 个化合物的混合物。化合物 VIII 和 IX 数据归属如下。

化合物 VIII 的分子式为 C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub>, 其 <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>N) δ: 5.03 (1H, d, J=7.7 Hz, 糖端基氢 H-1), 0.98 (3H, d, J=6.6 Hz, CH<sub>3</sub>-21), 0.93 (3H, s, CH<sub>3</sub>-19), 0.66 (3H, s, CH<sub>3</sub>-18)。 <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>N) δ: 37.6 (C-1), 28.6 (C-2), 78.7 (C-3), 39.4 (C-4), 141.0 (C-5), 121.9 (C-6), 32.2 (C-7), 32.1 (C-8), 50.5 (C-9), 37.0 (C-10), 21.3 (C-11), 40.1 (C-12), 42.6 (C-13), 56.9 (C-14), 24.6 (C-15), 26.5 (C-16), 56.4 (C-17), 12.2 (C-18), 20.0 (C-19), 36.4 (C-20), 19.1 (C-21), 34.3 (C-22), 23.5 (C-23), 46.2 (C-24), 30.3 (C-25), 12.0 (C-26), 29.5 (C-27), 19.5 (C-28), 19.3 (C-29), 102.7 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.9 (C-6')。化合物 VIII 与文献的波谱数据一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定为 β-谷甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (sitosterol-3-O-β-D-glucoside)。

化合物Ⅹ的分子式为 $C_{35}H_{58}O_6$ ，其 $^1H-NMR$  (500 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 5.22 (1H, q,  $J=15, 8.5$  Hz, H-22), 5.06 (1H, q,  $J=15, 8.7$  Hz, H-23), 5.03 (1H, d,  $J=7.7$  Hz, 糖端基氢 H-1'), 1.07 (3H, d,  $J=6.6$  Hz,  $CH_3$ -21), 0.93 (3H, s,  $CH_3$ -19), 0.67 (3H, s,  $CH_3$ -18)。  $^{13}C-NMR$  (125 MHz,  $C_5D_5N$ )  $\delta$ : 37.6 (C-1), 30.3 (C-2), 78.7 (C-3), 39.4 (C-4), 141.0 (C-5), 121.9 (C-6), 32.1 (C-7), 32.2 (C-8), 50.5 (C-9), 37.0 (C-10), 21.5 (C-11), 39.9 (C-12), 42.5 (C-13), 57.0 (C-14), 24.6 (C-15), 29.3 (C-16), 56.2 (C-17), 12.5 (C-18), 20.0 (C-19), 40.8 (C-20), 21.3 (C-21), 138.8 (C-22), 129.6 (C-23), 51.5 (C-24), 32.2 (C-25), 19.2 (C-26), 21.3 (C-27), 25.7 (C-28), 12.2 (C-29), 102.7 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.9 (C-6')。化合物Ⅹ与文献的波谱数据一致<sup>[10,11]</sup>，故鉴定为豆甾醇-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (stigmasterol-3-O- $\beta$ -D-glucoside)。

致谢：中国药科大学分析测试中心代测质谱、核磁共振光谱，中国药科大学中药标本馆宋学华副教授代为鉴定药材。

References:

[1] Joseph N N. Inhibition of *Aspergillus flavus* growth by silk

extracts of resistant and susceptible [J]. *Corn J Agric Food Chem*, 1996, 44: 1982-1983.

[2] Shshi B, Mahat O, Asis H P K. Review article number 98  $^{13}C-NMR$  spectra of pentacyclic triterpenoids-A compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1515-1575.

[3] Klass J, Tinto W F, Mclean S, et al. Friedelane triterpenoids from *Peritassa compta*; Complete  $^1H-NMR$  and  $^{13}C-NMR$  assignments by 2D NMR spectroscopy [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(11): 1626-1630.

[4] Akibisa T, Yamamoto K, Tamura T, et al. Triterpenoid ketones from *Lingnania chungii* McClure: Arborinone, friedelin and glutinone [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(3): 789-791.

[5] He A M, Hao H Y, Wang M S, et al. Sterols from *Sedum sarmentosum* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1997, 28(5): 271-274.

[6] Zhang J M, Chen Y Z. Studies on the chemical constituents of *Aster poliothamnus* Diels [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1997, 22(2): 103-104.

[7] Greca M D, Monaco P, Previtera L. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(6): 1430-1435.

[8] Chaurasia N, Wichtl M. Sterols and steryl glycosides from *Urtica dioica* [J]. *J Nat Prod*, 1987, 50(5): 881-885.

[9] Xie H H, Wei X Y, Wei B Y. Chemical components of Mongolian spirala (*Spiraea mongolica*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 25(11): 569-574.

[10] Yang P M, Luo S Q, Li H T. Studies on chemical constituents of *Synedrella nodiflora* L. Gaertn [J]. *Chin J Pharm* (中国医药工业杂志), 1994, 25(6): 252-255.

[11] Lou F C, Ma Q Y, Du F L. Phytochemical study of *Lysimachia foenumgraecum* L. [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1989, 20(1): 37-39.

## 无梗五加茎叶化学成分的研究

郭丽娜<sup>1</sup>, 吴立军<sup>2</sup>, 郭祥菊<sup>3</sup>, 董石春<sup>4</sup>

(1. 齐齐哈尔医学院医药研究所, 黑龙江 齐齐哈尔 161042; 2. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 3. 齐齐哈尔市中医院 药剂科, 黑龙江 齐齐哈尔 161006; 4. 齐齐哈尔市参鸽药业有限公司, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

无梗五加又称短梗五加，为五加科五加属植物无梗五加 *Acanthopanax sessiliflorus* (Rupr. et Maxim.) Seem.。分布于东北、华北等地区，东北地区资源丰富。无梗五加具有一定的药理活性，用无梗五加制成片剂用于治疗白细胞减少症及眩晕症均有显著疗效。无梗五加根皮叫五加皮，本草均有记载，具有镇痛、抗炎、调节免疫力等功效。同属植物刺五加具有人参样抗疲劳、抗衰老、调整免疫力等多种药理作用，其化学成分研究也较深入。但对无梗五加化学成分研究的报道相对较少，国内仅孔令义等<sup>[1]</sup>对

无梗五加的根进行了化学成分的研究，王广树等<sup>[2]</sup>对无梗五加的叶进行了化学成分的研究。而对其茎化学成分的研究则未见报道。为扩大药用资源，本实验对无梗五加茎叶的活血化瘀活性部位的化学成分进行了研究，分离并鉴定了 5 个化合物，分别为 3-羟基-5-甲氧基糠醛 (3-hydroxy-5-methoxy-furfural, I)、丁香树脂酚 (syringaresinol, II)、3,4-二羟基苯甲醛 (3,4-dihydroxybenzaldehyde, III)、咖啡酸 (IV) 和  $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, V)。

### 1 仪器与材料

收稿日期: 2005-12-15

作者简介: 郭丽娜 (1965-), 女, 黑龙江齐齐哈尔市人, 副主任药师, 硕士, 研究方向天然药物化学。

Tel: (0452)6720289 E-mail: gln65@126.com