中国沙棘果实化学成分的研究

郑瑞霞, 杨峻山*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094)

中国沙棘 *Hippophae rhamnoides* L. subsp. *sinensis* Rousi 为胡颓子科沙棘属的灌木或小乔木, 又名醋柳。主要分布在欧亚大陆东经 $2^{\circ} \sim 115^{\circ}$, 北纬 $27^{\circ} \sim 68.5^{\circ}$ 的广大地区。产于我国北部、西部、西南地区。沙棘性温、味酸涩, 入肝、胃、大肠经, 有活血散瘀、化痰宽胸、补脾健胃等功能。用于治疗跌打损伤、瘀血肿痛、胃痛、呼吸不畅、食欲不振等。原为我国的藏、蒙医常用药, 1977 年卫生部首次将该药正式收载于《中国药典》。对中国沙棘果实的化学成分的研究报道较少。为了充分利用药用资源, 寻找新的活性成分, 笔者对内蒙产的中国沙棘进行了系统研究。本实验从其果实中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为: 异鼠李素-7-O-鼠李糖-3-O-葡萄糖苷 (isorhamnetin-7-O-rhamnose-3-O-glucoside, I)、异鼠李素 (isorhamnetin, II)、槲皮素 (quercetin, III)、山柰酚 (kaempferol, IV)、芹菜素 (apigenin, V)、 2α -羟基乌苏酸 (2α -hydroxyursolic acid, VI)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, VII) 及胡萝卜苷 (daucosterol, VIII), 化合物 I 和 V ~ VIII 均为首次从该果实中分得。

1 仪器及材料

X4 型数显显微镜熔点测定仪 (温度计未校正); Peking-Elmer 983 G 型红外光谱仪 (KBr 压片); AutoSpec Ultima-TOF 型质谱仪; Inova-500 型核磁共振仪 (Varian 公司, 内标为 TMS); 色谱用硅胶 (100~200 目, 硅胶 H 等) 均为青岛海洋化工厂产品; 色谱用聚酰胺 (100~200 目) 为浙江台州路桥四甲生化塑料厂产品。所用试剂均为分析纯。中国沙棘果实由内蒙古宇航人有限公司提供, 并由中国科学院植物研究所覃海宁研究员鉴定为 *H. rhamnoides* L. subsp. *sinensis* Rousi。

2 提取与分离

从内蒙古宇航人有限公司得到沙棘黄酮约 25 g。沙棘黄酮提取工艺如下: 90%~95% 乙醇渗漉, 乙醚脱脂, 提取率为 10%。对沙棘总黄酮物质通过聚酰胺色谱柱分离, 以 CHCl_3 -MeOH (10 : 0~0 :

10) 梯度洗脱, 分成氯仿部分, 氯仿-甲醇 (95 : 5) 部分, 氯仿-甲醇 (9 : 1) 部分, 氯仿-甲醇 (8 : 2) 部分, 纯甲醇部分。并反复硅胶柱色谱分离, Sephaex LH-20 纯化, 得到化合物 I (15 mg)、II (200 mg)、III (90 mg)、IV (16 mg)、V (10 mg)、VI (9 mg)、VII (10 mg)、VIII (300 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 黄色粉末, mp 209~211 $^{\circ}\text{C}$, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ 。易溶于甲醇、水, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性, 薄层酸水解后与标准品对照显示有葡萄糖和鼠李糖。FABMS m/z : 623 $[\text{M}-\text{H}]^+$, 477 $[\text{M}-\text{H}-146]^+$, 315 $[\text{M}-\text{H}-146-162]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (表 1)、 $^{13}\text{C-NMR}$ (表 2) 数据与文献报道的异鼠李素-7-O-鼠李糖-3-O-葡萄糖苷对照一致^[1], 故将该化合物 I 确定为异鼠李素-7-O-鼠李糖-3-O-葡萄糖苷。

化合物 II: 黄色粉末, mp 259~261 $^{\circ}\text{C}$, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$ 。EI-MS m/z : 316 $[\text{M}^+]$; $^1\text{H-NMR}$ (表 1)、 $^{13}\text{C-NMR}$ (表 2) 数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 II 为异鼠李素。

化合物 III: 黄色粉末, mp 313~315 $^{\circ}\text{C}$ 。分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ 。紫外灯下显黄色荧光, 盐酸镁粉反应显红色, 喷三氯化铝后呈黄色荧光。以上理化性质及 $^1\text{H-NMR}$ (表 1) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (表 2) 光谱数据与文献报道数据一致^[3], 鉴定化合物为槲皮素。

化合物 IV: 黄色粉末, mp 267~269 $^{\circ}\text{C}$ 。分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 。盐酸镁粉反应显红色, 喷三氯化铝后呈黄色荧光。以上理化性质以及 $^1\text{H-NMR}$ (表 1) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (表 2) 数据与文献报道的山柰酚的光谱数据一致^[3], 故鉴定该化合物为山柰酚。

化合物 V: 黄色粉末, mp >300 $^{\circ}\text{C}$ 。盐酸镁粉反应显红色, 喷三氯化铝后呈黄色荧光。根据以上理化性质及 $^1\text{H-NMR}$ (表 1) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (表 2) 光谱数据, 与文献报道数据一致^[4], 鉴定化合物为芹菜素。

化合物 VI: 白色无定形粉末 (甲醇), mp 251~

收稿日期: 2005-12-26

作者简介: 郑瑞霞 (1980-), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然活性产物。Tel: (010) 62899739 E-mail: zhengruixia@yahoo.com.cn

* 通讯作者 杨峻山 Tel: (010) 62899707 E-mail: junshanyang@sina.com

表 1 化合物 I ~ V 的 ¹H-NMR 数据 (500 MHz, DMSO-d₆)
Table 1 ¹H-NMR Data of compounds I - V (500 MHz, DMSO-d₆)

碳位	I	II	III	IV	V
3		9.4 (s,OH)	9.34 (s,OH)	9.37 (s,OH)	6.75 (s)
5	12.5 (s,OH)	12.5 (s,OH)	12.5 (s,OH)	12.5 (s,OH)	12.9 (s,OH)
6	6.47 (d, 2.0 Hz)	6.18 (d, 2.0 Hz)	6.17 (d, 2 Hz)	6.17 (brs)	6.17 (d, 3.5 Hz)
7		10.8 (s,OH)	10.8 (s,OH)	10.8 (s,OH)	10.8 (s,OH)
8	6.84 (d, 2.0 Hz)	6.47 (d, 2.0 Hz)	6.39 (d, 2 Hz)	6.42 (brs)	6.49 (d, 3.5 Hz)
2'	7.95 (d, 1.5 Hz)	7.75 (d, 2.0 Hz)	7.66 (d, 2 Hz)	8.03 (d, 8.5 Hz)	8.03 (d, 8.5 Hz)
3'	9.70 (s,OH)	9.70 (s,OH)	9.28 (s,OH)	6.91 (d, 8.5 Hz)	6.90 (d, 8.5 Hz)
4'	3.83 (s, -OCH ₃)	3.83 (s, -OCH ₃)	10.76 (s,OH)	10.76 (s,OH)	10.4 (s,OH)
5'	6.92 (d, 8 Hz)	6.93 (d, 8.5 Hz)	6.87 (d, 8.5 Hz)	6.91 (d, 8.5 Hz)	6.90 (d, 8.5 Hz)
6'	7.63 (dd, 1.5, 8 Hz)	7.68 (d, 8.5, 2.0 Hz)	7.53 (d, 8.5, 2 Hz)	6.03 (d, 8.5 Hz)	10.4 (s,OH)
glu					
1	5.56 (d, 7.2 Hz)				
rha					
1	5.55				
6	1.0 (d, 7.0 Hz)				

表 2 化合物 I ~ V 的 ¹³C-NMR 数据 (125 MHz, DMSO-d₆)
Table 1 ¹³C-NMR Data of compounds I - V (125 MHz, DMSO-d₆)

碳位	I**	II	III	IV	V
2	156.0	147.3	146.7	146.4	164.1
3	133.3	135.8	135.6	135.7	102.8
4	177.6	175.8	175.7	175.8	181.7
5	160.9	160.6	156.1	156.2	157.3
6	99.3	98.2	98.0	98.1	98.8
7	161.6	163.9	163.6	163.7	163.7
8	94.5	93.6	93.3	93.4	93.9
9	157.0	156.1	160.4	160.4	161.4
10	105.6	103.0	103.0	102.9	103.7
1'	120.9	121.9	121.9	121.6	121.2
2'	113.4	115.5	115.0	129.5	128.4
3'	149.6	148.8	144.8	115.3	115.9
4'	146.9	146.6	147.8	159.4	161.1
5'	115.2	111.7	115.5	115.3	115.9
6'	122.3	121.7	119.9	129.5	128.4
-OCH ₃	55.7	55.7			

** 葡萄糖 100.7(C-1), 74.3(C-2), 76.4(C-3), 70.0(C-5), 77.5(C-6)

鼠李糖 98.3(C-1), 70.2(C-2), 71.6(C-3), 74.1(C-4), 69.8(C-5), 17.9(C-6)

** Glu 100.7(C-1), 74.3(C-2), 76.4(C-3), 70.0(C-5), 77.5(C-6)

Rha 98.3(C-1), 70.2(C-2), 71.6(C-3), 74.1(C-4), 69.8(C-5), 17.9(C-6)

254 °C (MeOH), 分子式 C₃₀H₄₈O₄。Liebermann-Burchard 反应阳性。EI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与

文献报道一致^[5], 鉴定为 2α-羟基乌苏酸。

化合物 VII: 白色针晶, mp 135~136 °C。分子式 C₂₉H₅₀O。易溶于氯仿, 溶于丙酮。Liebermann-Burchard 反应阳性, 提示其为不饱和甾醇类化合物。与已知物 β-谷甾醇对照, TLC 检测二者 R_f 值一致, 混合熔点不下降, 故鉴定为 β-谷甾醇。

化合物 VIII: 白色粉末, mp 287~288 °C。分子式 C₃₅H₆₂O₆。Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性, 提示该类化合物可能为甾体皂苷类化合物。与已知物胡萝卜苷对照, R_f 值相同, 混合熔点不下降。由以上结果确定此化合物为胡萝卜苷。

References:

[1] Yang X W, Jiang Y M, Li J S, et al. A new flavonol glucoside from aerial parts of manaplant *Alhagi (Alhagi pseudoalhagi)* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(12): 707-711.

[2] Yang L, Ye Q, Li J S, et al. Chemical components of the leaves of *Hippophae rhamnoides* L (沙棘) [J]. *Hippophae* (沙棘), 2004, 17(4): 28-29.

[3] Yu D Q, Yang J S. *The Handbook of Analysis Chemistry* (分析化学手册) [M]. 7th Section. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.

[4] Hildebert W, Vedantha M C. ¹³C-NMR-Spektren natürlich vorkommender flavonoide [J]. *Tetrahedron Lett*, 1976, 21: 1799-1802.

[5] Ju J H, Zhou L, Lin G, et al. Studies on constituents of triterpene acids from *Eriobotrya japonica* and their anti-inflammatory and antitussive effects [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2003, 38(10): 752-757.