

黄蜀葵花的脂溶性成分研究

陈刚, 张慧娟, 屠爱萍, 董俊兴

(军事医学科学院放射与辐射医学研究所, 北京 100850)

黄蜀葵为锦葵科秋葵属植物黄蜀葵 *Abelmoschus manihot* (L.) Medic. 的干燥花, 民间用于治疗疮肿毒、烧伤及水肿。《本草纲目》记载其具有清热解毒、利湿的功能。近年来, 随着对其有效成分和药理等研究的逐渐深入, 黄蜀葵潜在的开发价值越来越为人们所重视。黄蜀葵的脂溶性成分报道较少, 仅报道其主要含有黄酮类成分^[1,2]。现从其醋酸乙酯部分分离得到8个化合物, 分别鉴定为 α -菠甾醇(α -spinasterol, I)、豆甾醇(stigmasterol, II)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, III)、 β -谷甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷(β -sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside, IV)、咖啡酸(caffeic acid, V)、6-甲氧基-7-羟基香豆素(6-methoxyl-hydroxyl-coumarin, VI)、槲皮素(quercetin, VII)、异槲皮苷(isoquercetin, VIII), 其中化合物I、II、V、VI为首次从该植物中分得。

1 实验部分

1.1 材料与仪器: 黄蜀葵花购自河北安国药材市场, 由本所的马百平老师鉴定。熔点测定使用XT4双目镜视显微熔点仪(温度计未校正); 红外光谱用Perkin Elmer 983型; 紫外光谱用岛津260型紫外分光光度仪; 核磁共振以TMS为内标, 用JNM-ECA-400测定; 质谱为VG ZAB-500型质谱仪; 所用薄层色谱和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH-20为Pharmacia公司产品。显色剂为碘, 1%三氯化铝乙醇溶液和5%磷钼酸乙醇溶液。

1.2 提取与分离: 取黄蜀葵花10 kg, 经75%乙醇回流提取2次, 每次2 h, 减压回收乙醇得浸膏, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取10次, 回收溶剂, 得醋酸乙酯萃取物(340 g)。醋酸乙酯萃取物用薄层硅胶拌样后, 以 CHCl_3 -MeOH(99:1~80:20)洗脱系统正相洗脱后, 再分步利用薄层柱色谱和凝胶(Sephadex LH-20)柱色谱, 分离得到化合物I~VIII。

2 结构鉴定

化合物I~III: 无色针状晶体, Molish和Liebermann-Burchard反应均为阳性, $^1\text{H-NMR}$ 和

$^{13}\text{C-NMR}$ 提示为混合物, 且与文献报道^[3,4]的混合物形式鉴定的甾醇类化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据对照完全一致, 确定化合物I~III分别为 α -菠甾醇、豆甾醇和 β -谷甾醇。

化合物IV: 白色粉末, mp 283~286 °C, Liebermann-burchard反应和Molish反应均呈阳性, 其薄层色谱行为与胡萝卜苷完全一致, 其MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献值^[5]比较基本一致, 确定其为胡萝卜苷。

化合物V: 白色粉末, mp 224~226 °C, 分子式 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ)显示有一组反式烯氢质子: 6.2(1H, d, $J=15$ Hz), 7.3(1H, d, $J=15.6$ Hz)。还显示有一组ABX系统的芳香质子信号6.7(1H, d, $J=8.1$ Hz), 6.8(1H, dd, $J=1.8, 8.1$ Hz), 7.2(1H, d, $J=1.8$ Hz)及活泼氢的信号。根据以上数据推测该化合物为咖啡酸。经薄层色谱与标准品对照Rf值一致, 确定该化合物为咖啡酸。

化合物VI: 白色粉末, 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ)显示有一对相互耦合芳氢质子信号: 7.83(1H, d, $J=9.6$ Hz), 6.18(1H, d, $J=9.6$ Hz); 两个孤立芳香质子信号: 7.08(1H, s), 6.73(1H, s), 还有3.89(3H, s)的甲氧基信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ)中除55.8的甲氧基碳信号外, 还有164.1(C-2), 112.4(C-3), 147.1(C-4), 112.4(C-5), 146.1(C-6), 153.1(C-7), 103.9(C-8), 151.2(C-9), 109.8(C-10)的碳信号, 故推断该化合物为6-甲氧基-7-羟基香豆素, 与文献对照^[6], 确定该化合物为6-甲氧基-7-羟基香豆素。

化合物VII: 黄色粉末, mp 314~316 °C, 盐酸-镁粉反应呈阳性。分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO)中有6.18(1H, s, H-6), 6.41(1H, s, H-8), 6.87(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.61(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-6'), 7.70(1H, s, H-2')的质子信号; 将该化合物与对照品槲皮素共薄层色谱检查, 其Rf值相同, 确定其为槲皮素。

化合物VIII: 黄色粉末, mp 224~227 °C, 盐酸-镁

粉反应呈阳性, α -萘酚反应呈阳性。分子式 $C_{21}H_{20}O_{12}$, 1H -NMR (MeOH, δ): 6.18 (1H, d, $J=2$ Hz, H-6), 6.39 (1H, d, $J=2$ Hz, H-8), 7.58 (1H, d, $J=2$ Hz, H-2'), 6.83 (1H, d, $J=9$ Hz, H-5'), 7.59 (1H, d, $J=9$ Hz, H-6'), 5.46 (1H, d, $J=7$ Hz, G-1); ^{13}C -NMR (MeOH) δ : 157.2 (C-2), 134.4 (C-3), 178.4 (C-4), 161.7 (C-5), 99.6 (C-6), 164.6 (C-7), 94.7 (C-8), 157.4 (C-9), 105.2 (C-10), 122.8 (C-1'), 116.3 (C-2'), 145.3 (C-3'), 149.2 (C-4'), 117.2 (C-5'), 122.4 (C-6'), 102.2 (G-1), 75.1 (G-2), 77.2 (G-3), 70.4 (G-4), 77.8 (G-5), 61.8 (G-6)。以上数据与文献报道一致^[2], 确定该化合物为异槲皮苷。

References:

- [1] Wang X R, Wan Z Q, Li Y. Study on chemical components of *Abelmoschus manihot* L. Medic [J]. Acta Bot Sin, 1981, 23(3): 222-227.
- [2] Wang X R, Zhou Z Y, Du A Q, et al. Study on flavonoid of *Abelmoschus manihot* L. [J]. Chin J Nat Med, 2002, 2(2): 91-93.
- [3] Kojimah H, Sato N, Akiko H, et al. Sterol glucoside from *Prunella vulgaris* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(7): 2351-2355.
- [4] Lu J H, Huang Q A, Zhao Y Y, et al. Study on chemical components of *Buddleja lindleyana* Fort [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2001, 32(4): 296-298.
- [5] The Sadtler Standard Proton NMR Spectra [S]. 1597c.
- [6] Xiao Z H. Chemistry of Chinese Traditional Drugs (中草药化学) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1997.

巴戟天不同部位脂溶性成分的 GC-MS 分析

白成科, 张 媛, 马瑜娟, 王喆之

(陕西师范大学生命科学学院 教育部药用植物资源与天然药物化学重点实验室, 陕西 西安 710062)

巴戟天 *Morinda officinalis* How 又名鸡眼藤、三角藤和黑藤钻等, 为茜草科多年生攀援木质藤本植物, 生于山谷、溪边、山地疏林下或栽培, 主要分布在广东、广西、福建、江西和海南等地。巴戟天以干燥肉质根入药, 始载于《神农本草经》, 其性味甘、辛, 微温, 归肾、肝经, 主要用于补肾、强筋骨、祛风湿, 治阳痿遗精、宫冷不孕、风湿痹痛等^[1,2]。已报道的巴戟天的化学成分主要为蒽醌类^[3,4]、环烯醚萜苷类^[5]、有机酸、低聚糖^[3,6]、氨基酸及其他成分^[7]。近年来刘文炜等^[8]对巴戟天挥发性成分进行了研究, 但有关巴戟天根的脂溶性成分, 特别是根皮和根芯的脂溶性成分的对比研究尚未见详细报道。本实验采用 GC-MS 联用技术对巴戟天根皮和根芯的脂溶性成分进行了分析和鉴定, 旨在为巴戟天的开发利用提供参考依据。

1 材料与仪器

1.1 主要试剂: 氢氧化钾, 石油醚 (沸程 60~90 $^{\circ}C$)、甲醇、苯和丙酮均为分析纯, 水为超纯水。

1.2 实验材料: 干燥的巴戟天根购自西安市药材市场, 经陕西师范大学生命科学学院任毅教授鉴定为茜草科的巴戟天。将供试巴戟天根分为两部分: 一部分抽取根芯, 另一部分剥取根皮, 然后分别剪切为

0.5 cm 左右的小段备用。

1.3 主要仪器: 日本 Shimadzu 公司 QP2010 型气相色谱-质谱联用仪。

2 实验方法

2.1 巴戟天根皮和根芯脂溶性成分的提取: 30 $^{\circ}C$ 干燥至恒重的根皮和根芯材料分别粉碎后过 40 目筛, 准确称取各 20.00 g 置于索氏提取器中, 以石油醚为溶剂回流提取 8 h, 旋转蒸馏回收溶剂, 分别得到亮黄色具特殊气味的清亮油状液体 0.37 g 和 0.55 g, 得率分别为 1.9% 和 2.8%。

2.2 脂肪酸的甲酯化: 采用氢氧化钾-甲醇直接酯化法。分别取巴戟天根皮和根芯的提取物 50 mg 置于 20 mL 试管中, 加入 4 mL 苯-石油醚 (1:1) 混合溶剂使之溶解, 再加入 0.4 mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液 4 mL, 振荡混匀, 40 $^{\circ}C$ 恒温水浴 30 min, 再加入 10 mL 超纯水, 静置, 待分层清晰后取上清液, 丙酮稀释 10 倍后作为色谱分析试样。

2.3 GC-MS 分析条件: GC 条件 RTX-5MS 5% diphenyl-95% dimethyl polysiloxane 型弹性石英毛细管 (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm); 柱前压 99.8 kPa; 载气为高纯度氦气 (99.999%); 柱内载气流量 1.46 mL/min; 分流比为 20:1; 升温程序: 从 200 $^{\circ}C$

收稿日期: 2006-08-05

基金项目: 国家“十五”科技攻关项目 (2004BA701A35); 陕西师范大学博士启动基金 (999088)

作者简介: 白成科 (1976—), 男, 博士, 讲师, 目前主要从事中草药种质资源收集及其评价和天然成分方面的研究。 Tel: 13228015884

E-mail: baichengke@snnu.edu.cn

黄蜀葵花的脂溶性成分研究

作者：[陈刚](#)，[张慧娟](#)，[屠爱萍](#)，[董俊兴](#)
作者单位：[军事医学科学院放射与辐射医学研究所, 北京, 100850](#)
刊名：[中草药](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年，卷(期)：2007, 38 (6)
被引用次数：6次

参考文献(6条)

1. [Wang X R;Wan Z Q;Li Y](#) [Study on chemical components of Abelmoschus manihot L.Medic](#) 1981 (03)
2. [Wang X R;Zhou Z Y;Du A Q](#) [Study on flavonoid of Abelmoschus manihot L](#) 2002 (02)
3. [Kojimah H;Sato N;Akiko H](#) [Sterol glucoside from Prunella vulgaris](#)[外文期刊] 1990 (07)
4. [Lu J H;Huang Q A;Zhao Y Y](#) [Study on chemical components of Buddleja lindleyana Fort](#) 2001 (04)
5. [The Sadtler Stardard Proton NMR Spectra](#) 1597
6. [Xiao Z H](#) [中草药化学](#) 1997

本文读者也读过(10条)

1. [程钢](#), [黄赵刚](#), [吴健](#), [刘钢](#) [正交试验法优选黄蜀葵花总黄酮提取工艺](#)[期刊论文]-[实用临床医药杂志](#)2006, 10 (7)
2. [潘胜利](#) [秀色可餐:百花食谱之四十——黄葵花](#)[期刊论文]-[园林](#)2009 (6)
3. [陈立](#), [周义龙](#), [周玉](#), [董俊兴](#), [CHEN Li](#), [ZHOU Yi-long](#), [ZHOU Yu](#), [DONG Jun-xing](#) [石蝉草的脂溶性成分](#)[期刊论文]-[天然产物研究与开发](#)2008, 20 (2)
4. [丁小丽](#), [牛文苗](#), [刘飞飞](#), [DING Xiao-li](#), [NIU Wen-miao](#), [LIU Fei-fei](#) [侧柏叶子与种子脂肪酸的GC-MS比较分析研究](#)[期刊论文]-[现代生物医学进展](#)2008, 8 (1)
5. [高雷](#), [张平](#), [程钢](#), [GAO Lei](#), [ZHANG Ping](#), [CHENG Gang](#) [黄蜀葵花的研究进展](#)[期刊论文]-[安徽医药](#)2008, 12 (3)
6. [彭智群](#) [黄秋葵的保健价值](#)[期刊论文]-[吉林蔬菜](#)2004 (3)
7. [范荣](#), [肖日升](#), [许如意](#), [李劲松](#) [三亚市黄秋葵栽培技术初探](#)[期刊论文]-[现代园艺](#)2010 (1)
8. [王秀丽](#), [薛德钧](#) [超临界CO2技术萃取黑翅土白蚁中的脂溶性成分](#)[期刊论文]-[山东中医药大学学报](#)2004, 28 (6)
9. [吴淑杰](#) [红秋葵的引种栽培技术](#)[期刊论文]-[现代农村科技](#)2009 (18)
10. [刘晓源](#) [稀特蔬菜黄秋葵](#)[期刊论文]-[新农业](#)2008 (10)

引证文献(6条)

1. [曹小帅](#), [沙美](#), [欧阳强](#), [潘金火](#), [林萍](#) [黄蜀葵中4种黄酮类成分体内整合药动学研究](#)[期刊论文]-[中草药](#) 2010 (2)
2. [潘武](#), [蒋萌](#) [黄蜀葵花总黄酮对缺血性损伤保护作用的实验研究进展](#)[期刊论文]-[临床军医杂志](#) 2010 (3)
3. [高雷](#), [张平](#), [程钢](#) [黄蜀葵花的研究进展](#)[期刊论文]-[安徽医药](#) 2008 (3)
4. [巩江](#), [倪士峰](#), [梁杨静](#), [王银红](#), [赵桂仿](#), [李智选](#) [黄蜀葵的资源及药学研究进展](#)[期刊论文]-[安徽农业科学](#) 2009 (15)
5. [刘子修](#), [李燕思](#), [周艳萍](#), [雍太萍](#), [徐洁](#), [陆瑜](#) [黄蜀葵化学成分与药动学研究进展](#)[期刊论文]-[中南药学](#) 2012 (11)
6. [刘爽](#), [江蔚新](#), [吴斌](#) [黄蜀葵化学成分及药理活性研究进展](#)[期刊论文]-[中国现代中药](#) 2010 (8)

本文链接：http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200706011.aspx