

粗糙黄堇化学成分的研究

吕芳, 徐筱杰*

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

粗糙黄堇 *Corydalis scaberula* Maxim. 为罂粟科紫堇属植物, 生长于海拔4 000~5 300 m 的高山草地和石砾草坡以及流水滩旁, 我国产于西藏、青海、甘肃、四川。藏医中以全草入药, 主治心热, 肝热, 传染性热病和感冒发烧。同属植物无毛粗糙黄堇 *C. scaberula* Maxim. var. *glabra* Z. C. Zou et L. H. Zhou、黑顶黄堇 *C. nigro-apiculata* C. Y. Wu、密花黄堇 *C. conspersa* Maxim. 和白穗紫堇 *C. leucostachya* C. Y. Wu et H. Chuang 亦可作为粗糙黄堇入药^[1]。为了有效开发和应用我国藏药资源, 本实验对粗糙黄堇进行了化学成分研究, 从中分离鉴定了8个化合物, 分别为 β -谷甾醇(I)、 β -谷甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷(II)、槲皮素(III)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷(IV)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖(6 $\rightarrow$ 1)- β -D-葡萄糖苷(V)、芦丁(VI)、山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷(VII)、异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖苷(VIII)。这些化合物均首次从该属植物中获得。

1 仪器与材料

Bruker ARX 400 核磁共振仪, TMS 内标; ZAB-HS 双聚焦高分辨有机质谱仪; Gilson 高效液相色谱仪, 依利特半制备柱(250 mm $\times$ 8.0 mm, 5 μ m), 检测波长 254 nm; 柱色谱用 Sephadex LH-20 为 Amersham Pharmacia Biotech 公司产品; 硅胶(200~300 目)以及 GF₂₅₄ 薄层色谱板为青岛海洋化工厂产品。常规提取分离用溶剂均为分析纯(北京化工厂产品)。

粗糙黄堇 *C. scaberula* Maxim. 购自青海省药用植物研究所, 标本由该所收藏。

2 提取与分离

粗糙黄堇 1 kg, 用 80% 工业乙醇浸泡 1 周, 共 3 次, 将浸泡液减压浓缩合并, 得粗提物 72 g。将粗提物悬浮于水中, 分别以石油醚、氯仿、醋酸乙酯依次萃取。取醋酸乙酯部分 8 g 通过 Sephadex LH-20 柱, 以甲醇洗脱, 等馏分收集, TLC 检识合并, 共得 5 个组分 A~E。组分 A 用 200~300 目硅胶进行分

离, 以氯仿-甲醇(10:1)洗脱, 得化合物 I (16 mg)。组分 D 用 Sephadex LH-20 柱, 以甲醇洗脱, 做进一步的富集, 并通过 200~300 目硅胶进行分离, 以氯仿-甲醇(4:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱, 分别得到化合物 IV (20 mg) 及化合物 V 和 VI 的混合物(50 mg)、化合物 VII 和 VIII 的混合物(25 mg)。两组混合物通过 HPLC, 以甲醇-水(35:65)为流动相进行制备, 得到化合物 V (10 mg)、VI (4 mg)、VII (5 mg)、VIII (2.5 mg)。组分 E 经 Sephadex LH-20 和 200~300 目硅胶进行分离, 以甲醇和氯仿-甲醇(4:1)洗脱, 得化合物 III (50 mg) 和化合物 I (6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末, C₂₉H₅₀O, ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.36 (1H, br d, J =5.2 Hz, H-6), 3.56 (1H, m, H-3)。与 β -谷甾醇对照品作 TLC 检识, 两者一致。

化合物 II: 白色粉末, C₃₅H₆₀O₆, EI-MS m/z : 414 [M - C₆H₁₁O₅ + 1]⁺。 ¹H-NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 5.33 (1H, br s, H-6), 4.23 (1H, d, J =8.0 Hz, H-1'), 0.96 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, J =6.4 Hz, H-21), 0.84~0.81 (9H, q, H-26, 27, 29), 0.65 (3H, s, H-18), 3.66~2.88 (7H, m, H-2'~6', 3)。以上波谱数据与文献报道^[2]的 β -谷甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷一致。

化合物 III: 黄色粉末, EI-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 波谱数据与文献报道^[3]的槲皮素一致。

化合物 IV: 黄色粉末, C₂₁H₂₀O₁₂, EI-MS m/z : 302 [M - C₆H₁₁O₅ + 1]⁺。 ¹H-NMR (DMSO, 400 MHz) δ : 7.64 (1H, d, J =8.8, 2.0 Hz, H-6'), 7.58 (1H, d, J =2.0 Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, J =8.8 Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, J =2.0 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J =2.0 Hz, H-6), 5.48 (1H, d, J =7.4 Hz, H-1'), 3.61 (1H, d, J =12.0, 4.5 Hz, H-6''), 3.32 (1H, m, H-6''), 3.23 (2H, m, H-2'', 3''), 3.09 (2H, m, H-5'', 4'')。 ¹³C-NMR (DMSO, 100 MHz) δ : 177.4 (s, C-4),

收稿日期: 2006-10-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20375002)

* 通讯作者 徐筱杰 Tel: (010)62757456 E-mail: xiaojxu@chem.pku.cn

164.1(s,C-7), 161.2(s,C-5), 156.3(s,C-2), 156.2(s,C-9), 148.4(s,C-4'), 144.8(s,C-3'), 133.3(s,C-3), 121.6(d,C-6'), 121.2(s,C-1'), 116.2(d,C-2'), 115.2(d,C-5'), 104.0(s,C-10), 100.9(d,C-1''), 98.6(d,C-6), 93.5(d,C-8), 77.5(d,C-5''), 76.5(d,C-3''), 74.1(d,C-2''), 69.9(d,C-4''), 61.0(t,C-6''). 以上波谱数据与文献报道^[4]的槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷一致。

化合物V:黄色粉末, C₂₇H₃₀O₁₇, EI-MS *m/z*: 302[M - 2C₆H₁₁O₅ + 1]⁺。 ¹H-NMR(DMSO, 400 MHz)δ: 7.59(1H, dd, *J* = 8.8, 2.0 Hz, H-6'), 7.57(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.87(1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5'), 6.39(1H, brs, H-8), 6.19(1H, brs, H-6), 5.38(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 3.97(1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1'''), 3.79 ~ 2.89(12H, m, H-2'' ~ 6'', 2'' ~ 6''). ¹³C-NMR(DMSO, 100 MHz)δ: 177.3(s, C-4), 164.1(s, C-7), 161.2(s, C-5), 156.3(s, C-2), 156.2(s, C-9), 148.4(s, C-4'), 144.8(s, C-3'), 133.3(s, C-3), 121.6(d, C-6'), 121.1(s, C-1'), 116.1(d, C-2'), 115.2(d, C-5'), 103.9(s, C-10), 102.7(d, C-1''), 100.8(d, C-1''), 98.6(d, C-6), 93.4(d, C-8), 76.8(d, C-5'', 5''), 76.3(d, C-3''), 73.9(d, C-2''), 72.4(d, C-3''), 70.4(d, C-2''), 70.0(s, C-4''), 67.3(d, C-4''), 67.2(t, C-6''), 64.8(t, C-6''). 以上波谱数据与文献报道^[5]的槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖(6→1)-β-D-葡萄糖苷一致。

化合物VI:黄色粉末, ¹H-NMR和¹³C-NMR波谱数据与文献报道^[6]一致;将该化合物与对照品芦丁作TLC检识,两者一致。

化合物VII:黄色粉末, C₂₁H₂₀O₁₁, EI-MS *m/z*: 286[M - C₆H₁₁O₅ + 1]⁺。 ¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz)δ: 8.06(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.89(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.39(1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-8), 6.20(1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-6), 5.25(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 3.70 ~ 3.19(6H, m, H-2'' ~ 6''). ¹³C-NMR(CD₃OD, 100 MHz)δ: 179.5(s, C-4),

166.2(s, C-7), 163.1(s, C-5), 161.6(s, C-4'), 159.1(s, C-9), 158.5(s, C-2), 135.5(s, C-3), 132.3(s, C-2', 6'), 122.8(s, C-1'), 116.1(d, C-3', 5'), 105.7(d, C-10), 104.1(d, C-1''), 100.0(d, C-6), 94.8(d, C-8), 78.4(d, C-5''), 78.1(d, C-3''), 75.7(d, C-2''), 71.4(d, C-4''), 62.6(t, C-6''). 以上波谱数据与文献报道^[7]的山柰酚-3-O-β-D-葡萄糖苷一致。

化合物VIII:黄色粉末, C₂₂H₂₂O₁₂, EI-MS *m/z*: 316[M - C₆H₁₁O₅ + 1]⁺。 ¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz)δ: 7.92(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.59(1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.91(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.38(1H, d, brs, H-8), 6.19(1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-6), 5.41(1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1''), 3.74 ~ 3.23(6H, m, H-2'' ~ 6''), 3.93(3H, s, OCH₃-3''). 以上波谱数据与文献报道^[8]的异鼠李素-3-O-β-D-葡萄糖苷一致。

References:

- [1] Drug Control Centre of Qinghai Province, Medicine Institute of Qinghai Province. *China Tebatan Medicince* (中国藏药) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1996.
- [2] Bai Y H, Zhang Q F, Xia Z H, et al. Studies on the chemical constituents in vine stem of *Bauhinia championii* (1) [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(1): 42-43.
- [3] Zhang L H, Zhang X T, Ye W C, et al. Chemical constituents from *Euphorbia latifolia* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2006, 18: 58-60.
- [4] Gao Y M, Wang M Y, Wang J P, et al. Studies on the chemical constituents of Japanese Honeysuckle (*Lonicera japonica*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26(11): 568-570.
- [5] Downie S R. Morphological cytological and flavonoid variability of the *Arnica angustifolia* aggregate [J]. *Can J Bot*, 1988, 66(1): 24-39.
- [6] Liang Q L, Ding L S. Chemical study on the leaves of Raisin Tree (*Hovenia acerba*) (1) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(10): 581-583.
- [7] Liu Q H, Yang J S. Studies on the constituents of *Eritrichium rupestre* (Pall.) Bunge [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2005, 3: 178-180.
- [8] Chen C, Zhang H, Xiao W. Study on the chemical constituents of *Hippophae rhamnoides* subsp. *sinensis* Rousi [J]. *Global Seabuckthorn Res Dev* (国际沙棘研究与开发), 2005, 3(2): 25-27.

保 护 环 境 保 护 植 被