

藏药镰形棘豆的化学成分研究

确 生^{1,2}, 张岩松¹, 赵玉英^{1*}(1. 北京大学药学院 天然药物学系天然药物化学研究室, 北京 100083; 2. 青海师范大学
民族师范学院 化学系, 青海 西宁 810008)

摘要:目的 对藏药镰形棘豆 *Oxytropis falcata* 植物的化学成分进行研究。方法 采用乙醇提取, 硅胶柱色谱分离, 并通过波谱分析技术鉴定了其化学结构。结果 从藏药镰形棘豆中得到 10 个化合物, 分别鉴定为: 7-甲氧基二氢黄酮(I)、7-羟基二氢黄酮(II)、(S)-5-羟基-7-甲氧基二氢黄酮(III)、(S)-5,7-二羟基二氢黄酮(IV)、2',4'-二羟基双氢查耳酮(V)、2',4',4'-三羟基查耳酮(VI)、鼠李素(VII)、臭豆碱(VIII)、β-谷甾醇(IX)、β-胡萝卜素(X)。结论 以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 藏药; 镰形棘豆; 黄酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)10-1458-03

Chemical constituents of Tibetan medicine *Oxytropis falcata*QUE Sheng^{1,2}, ZHANG Yan-song¹, ZHAO Yu-ying¹

(1. Department of Natural Medicines, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100083, China;

2. Department of Chemistry, Teachers College for Nationalities, Qinghai Normal University, Xining 810008, China)

Key words: Tibetan medicine; *Oxytropis falcata* Bunge; flavone

镰形棘豆 *Oxytropis falcata* Bunge 系豆科棘豆属植物, 生长在海拔 2 700~4 300 m 的河滩、沙地、沟谷、山坡、灌林、草甸, 产于青藏高原的青海、西藏、甘肃南部、四川西部等地。藏药称为达夏, 据《晶珠本草》等藏药药典记载其全草入药, 在藏药中视为草药之王, 其功能为愈合疮口, 利便, 防止骨刺产生, 治病痛, 除毒, 消肿, 止血, 治疗炭疽病、麻风病、流感及扁桃体炎等^[1], 具有广阔的药用前景。有关该属植物的化学成分研究国内外有些报道, 但对生长在高海拔地区的镰形棘豆, 其化学成分研究在国内外尚未见报道。为更好地开发利用镰形棘豆, 确定其毒性成分, 本实验对产于青海省贵德境内的镰形棘豆的化学成分进行了研究。从其乙醇提取物的氯仿萃取部分得到 6 个化合物, 通过理化性质和光谱分析鉴定其结构分别为: 7-甲氧基二氢黄酮(I)、7-羟基二氢黄酮(II)、(S)-5-羟基-7-甲氧基二氢黄酮(III)、(S)-5,7-二羟基二氢黄酮(IV)、2',4'-二羟基双氢查耳酮(V)、2',4',4'-三羟基查耳酮(VI)、鼠李素(VII)、臭豆碱(VIII)、β-谷甾醇(IX)、β-胡萝卜素(X)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 实验仪器与材料

X4 型显微熔点测定仪; FTS/65-IR 红外光谱仪; Varian INOVA-400FT NMR(美国)核磁共振仪; HP-5988A EI-MS 质谱仪; 柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品; 药材购自青海省藏医药研究所, 由青海大学藏医学院嘎玛措尼教授鉴定。

2 提取与分离

镰形棘豆全草 5 kg, 用 95% 乙醇回流提取 5 次, 每次 5 d, 合并提取液, 减压浓缩至无醇味。浓缩浸膏加水, 并分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得到氯仿部位 18 g, 该部位经反复硅胶柱色谱分离得到化合物 I~X。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶(环己烷-醋酸乙酯), mp 106~108 °C; ¹H-NMR(CDCl₃)δ: 7.86(1H, d, J=8.8 Hz, H-5), 7.42(5H, m, B 环-H), 6.60(1H, dd, J=2.0, 8.8 Hz, H-6), 6.48(1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 5.44(1H, dd, J=2.8, 13.2 Hz, H-2), 3.01(1H, dd, J=13.2, 17.2 Hz, H-3-α), 2.80(1H, d, J=2.8, 17.2 Hz, H-3-β), 3.81(3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR(CDCl₃)δ: 79.8(C-2), 44.2(C-3), 190.4(C=O), 128.6(C-5), 110.1(C-6), 166.1(C-7), 100.8(C-

收稿日期: 2007-01-11

作者简介: 确 生(1969-), 男, 藏族, 硕士, 副教授, 研究方向为天然药物化学成分的提取分离及鉴定。

Tel: (0971)3670641 E-mail: qsyang96@163.com

* 通讯作者 赵玉英

8), 163.3(C-9), 114.7(C-10), 138.7(C-1'), 126.0(C-2'), 128.7(C-3'), 128.6(C-4'), 128.7(C-5'), 126.0(C-6'), 55.5(OCH₃)。以上数据与文献报道的一致^[2],故确定化合物 I 为 7-甲氧基二氢黄酮。

化合物 II: 无色针晶(环己烷-醋酸乙酯), mp 182~184 °C; ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 10.63(1H, s, 7-OH), 7.65(1H, d, J=8.8 Hz, H-5), 7.51(2H, dd, J=2.0, 8.0 Hz, H-2', 6'), 7.38(3H, m, H-3', 4', 5'), 6.52(1H, dd, J=2.0, 8.8 Hz, H-6), 6.36(1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 5.57(1H, dd, J=3.2, 12.8 Hz, H-2), 3.10(1H, dd, J=12.8, 17.8 Hz, H-3-α), 2.68(1H, d, J=3.2, 17.8 Hz, H-3-β); ¹³C-NMR(CDCl₃) δ: 78.9(C-2), 43.3(C-3), 189.7(C=O), 128.5(C-5), 110.6(C-6), 164.7(C-7), 102.6(C-8), 163.0(C-9), 113.6(C-10), 139.1(C-1'), 126.6(C-2'), 128.5(C-3'), 128.4(C-4'), 128.5(C-5'), 126.6(C-6')。以上数据与文献报道的一致^[3],故确定化合物 II 为 7-羟基二氢黄酮。

化合物 III: 无色柱晶(环己烷-醋酸乙酯), mp 103~104 °C; ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 12.02(1H, s, 5-OH), 7.45(5H, m, B 环-H), 6.06(1H, d, J=2.4 Hz, H-6), 6.04(1H, d, J=2.4 Hz, H-8), 5.40(1H, dd, J=3.2, 13.2 Hz, H-2), 3.06(1H, dd, J=13.2, 17.2 Hz, H-3-α), 2.81(1H, d, J=3.2, 17.3 Hz, H-3-β), 3.78(3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR(CDCl₃) δ: 79.1(C-2), 43.3(C-3), 195.7(C=O), 164.0(C-5), 95.0(C-6), 167.8(C-7), 94.2(C-8), 162.7(C-9), 103.0(C-10), 138.0(C-1'), 126.0(C-2'), 128.8(C-3'), 128.8(C-4'), 128.8(C-5'), 126.0(C-6')。以上数据与文献报道的一致^[4,5],故确定化合物 III 为 (S)-5-羟基-7-甲氧基二氢黄酮。

化合物 IV: 无色针晶(氯仿), mp 201~203 °C; ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 12.05(1H, s, 5-OH), 7.45(5H, m, B 环-H), 6.06(1H, d, J=2.8 Hz, H-6), 6.04(1H, d, J=2.8 Hz, H-8), 5.43(1H, dd, J=2.8, 13.2 Hz, H-2), 3.10(1H, dd, J=13.2, 17.2 Hz, H-3-α), 2.81(1H, d, J=2.8, 17.2 Hz, H-3-β); ¹³C-NMR(CDCl₃) δ: 79.2(C-2), 43.3(C-3), 195.8(C=O), 163.1(C-5), 96.8(C-6), 164.4(C-7), 95.5(C-8), 164.3(C-9), 103.5(C-10), 138.2(C-1'), 126.1(C-2'), 128.9(C-3'), 128.8(C-4'), 128.9(C-5'), 126.1(C-6')。以上数据与文献报道的一致^[5],故确定化合物 IV 为 (S)-5,7-二羟基二氢黄酮。

化合物 V: 黄色无定形粉末, mp 83~85 °C;

¹H-NMR(CDCl₃) δ: 12.80(1H, s, 2'-OH), 7.62(1H, d, J=8.8 Hz, H-6'), 6.36(1H, dd, J=2.0, 8.8 Hz, H-5'), 7.31~7.21(6H, m, H-3', 2, 3, 4, 5, 6), 3.22(2H, t, J=8.0 Hz, H-α), 3.02(2H, t, J=8.0 Hz, H-β); ¹³C-NMR(CDCl₃) δ: 39.6(C-α), 30.3(C-β), 140.7(C-1), 128.3(C-2), 128.5(C-3), 126.3(C-4), 128.5(C-5), 128.3(C-6), 113.7(C-1'), 162.8(C-2'), 103.5(C-3'), 165.0(C-4'), 107.8(C-5'), 132.2(C-6'), 203.7(C=O)。以上数据与文献报道的一致^[6,7],故确定化合物 V 为 2',4'-二羟基双氢查耳酮。

化合物 VI: 黄色晶体, mp 180~182 °C; ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 13.55(1H, s, 2'-OH), 9.64(1H, s, OH), 8.13(1H, d, J=8.8 Hz, H-6'), 7.90(1H, d, J=15.6 Hz, H-α), 7.85(1H, d, J=15.6 Hz, H-β), 7.79(2H, dd, J=1.6, 8.0 Hz, H-2, 6), 7.43(2H, dd, J=1.6, 8.0 Hz, H-3, 5), 6.51(1H, dd, J=2.0, 8.8 Hz, H-5'), 6.4(1H, d, J=2.0 Hz, H-3'); ¹³C-NMR(DMSO) δ: 144.6(C-α), 121.5(C-β), 135.7(C-1), 129.3(C-2), 129.6(C-3), 159.8(C-4), 129.6(C-5), 129.3(C-6), 114.4(C-1'), 167.5(C-2'), 103.7(C-3'), 165.7(C-4'), 108.8(C-5'), 133.3(C-6'), 192.6(C=O)。以上数据与文献中 2',4',4-三羟基查耳酮和 4,4'-二羟基-2'-甲氧基查耳酮的数据对比确定化合物 VI 为 2',4',4-三羟基查耳酮^[8,9]。

化合物 VII: 黄色晶体, mp 294~295 °C, IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道的一致^[10],故确定化合物 VII 为鼠李素。

化合物 VIII: 淡黄色类似油状物, [α]_D²⁰ = -165°(c 0.25, EtOH)。EI-MS [M]⁺ m/z: 240, 与碘化铯钾反应成桔红色, ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献中的相符^[11,12],故确定化合物 VIII 为臭豆碱。

化合物 IX: 无色针晶, TLC 展开后用 50% 硫酸-乙醇溶液显色, 呈紫红色斑点; Libermann-Burchard 反应呈阳性。与 β-谷甾醇标准品在 TLC 上的 R_f 值一致且混合熔点不下降, 故确定化合物 IX 为 β-谷甾醇。

化合物 X: 白色固体, mp 298~300 °C; 薄层分析: 硅胶 GF₂₅₄ 薄层板氯仿-甲醇(10:1)展开, 5% 硫酸-乙醇溶液呈紫红点, R_f 值 0.3, 与 β-胡萝卜素标准品对照 R_f 值一致, 故确定化合物 X 为 β-胡萝卜素。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1986.

- [2] Pelter A, Ward R, Gray T L. The carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of flavonoids and related compounds [J]. *J C S Perk I*, 1976, 2475-2483.
- [3] Tanrisever N, Fronczek F R, Fischer N H, et al. Ceratiolin and other flavonoids from *Ceratiola ericoides* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(1), 175-179.
- [4] Gonzalez A G, Aguilar Z E, Luis J G, et al. Flavonoids from *Salvia texana* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(10), 2871-2872.
- [5] Ichino K, Tanaka H, Ito K. Two novel flavonoids from the leaves of *Lindera umbellata* var. *lancea* and *L. umbellata* [J]. *Tetrahedron*, 1988, 44(11), 3251-3260.
- [6] Sua B N, Parka E J, Vigob J S, et al. Activity-guided isolation of the chemical constituents of *Muntingia calabura* using a quinone reductase induction assay [J]. *Phytochemistry*, 2003, 63: 335-341.
- [7] Jain A C, Mehta A. A new synthesis of homoisoflavanones (3-benzyl-4-chromanones) [J]. *Tetrahedron*, 1985, 41(24): 5933-5937.
- [8] Zhou Z H, Wang J L, Yang C R. Cochin chinensis - A new chalcone dimer from the Chinese dragon blood [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2001, 36(3): 200-204.
- [9] Ruan D L, Tao H R, Li H. Isolation and identification of 4, 4'-diol-2'-methoxychalcone from leaves of seabuckthorn [J]. *Hippophae* (沙棘), 2004, 17(1), 24-27.
- [10] Luo J G, Kong L Y. Study on flavonoids from leaf of *Ipomoea batatas* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(7): 516-518.
- [11] Lise S A, Jürg G, Rita B, et al. Quinolizidine alkaloids from the curare adjuvant *Clathrotropis glaucophylla* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 61(8): 975.
- [12] Jia Z J, Song G Z, Liu Z M. Studies on chemical constituents of *Thermopsis licitiana* (1) [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1990, 11(9), 1014-1015.

白术的化学成分研究

李 伟, 文红梅*, 崔小兵, 张发成, 董 洁

(南京中医药大学, 江苏 南京, 210029)

摘 要:目的 研究白术的化学成分。方法 用溶剂提取, 硅胶柱色谱或制备高效液相色谱分离, 通过波谱分析鉴定其结构。结果 从白术中分离得到 12 个成分, 分别为苍术酮(I)、白术内酯 I (I)、白术内酯 I (II)、白术内酯 II (N)、双白术内酯(V)、白术内酰胺(VI)、杜松脑(VI), 蒲公英萜醇乙酸酯(VII)、 β -香树脂醇乙酸酯(K)、 β -谷甾醇(X)、 γ -菠甾醇(XI)和尿苷(XI), 并用 X-单晶衍射确证了双白术内酯的结构。结论 化合物 VII、XI 和 XI 为首次从苍术属植物中分离得到。

关键词:白术; 白术内酯; 双白术内酯

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)10-1460-03

Chemical constituents in rhizome of *Atractylodes macrocephala*

LI Wei, WEN Hong-mei, CUI Xiao-bing, ZHANG Fa-cheng, DONG Jie

(Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210029, China)

Key words: *Atractylodes macrocephala* Koidz.; atractylenolide; biatractylolide

白术为菊科苍术属植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz. 的根茎, 临床主要用于补脾气, 性温, 味甘、微辛带苦, 功能健脾益气、燥湿利水、止汗安胎, 用于脾虚食少、腹胀泄泻、痰饮、眩悸、水肿、自汗、胎动不安等症。本实验对浙江产白术的化学成分进行研究, 从脂溶性提取物中分离得到 12 种成分, 分别为苍术酮(I)、白术内酯 I (I)、白术内酯 I (II)、白术内酯 II (N)、双白术内酯(V)、白术内酰胺(VI)、杜松脑(VI), 蒲公英萜醇乙酸酯(VII)、 β -香树脂醇乙酸酯(K)、 β -谷甾醇(X)、 γ -菠甾醇(XI), 从水溶性成分中

分离得到尿苷(XI)。其中化合物 VII、XI 和 XI 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Buchi B-540 熔点测定仪; 美国 Bruker WM-300 及 Bruker DRX-400 核磁共振仪; 美国 VG 公司 ZAB-HS 有机质谱仪; 美国 Applied BioSystem Mariner ESI 飞行时间高分辨质谱仪; 岛津 PC-2401 紫外分光光度计; 荷兰 Enraf Noius 公司 CAD4/PC 四元单晶 X-衍射仪; 美国 Waters 公司 600E 制备高效液相色谱仪, Waters 2487 紫外检测器, Alltech 500

收稿日期: 2006-12-05

基金项目: 国家中医药管理局资助项目(97Y014)

作者简介: 李 伟(1963-), 男, 江苏省如东县人, 副教授, 博士, 长期从事天然药物化学的教学及科研工作。

Tel: (025)86798269 E-mail: liwei@126.com

* 通讯作者 文红梅 Tel: (025)86798188 E-mail: plum_wen@sina.com