

- [3] 赵新峰, 王伟, 孙毓庆. 毛细管区带电泳测定山茱萸及六味地黄丸中没食子酸含量 [J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(1): 32-34.
- [4] 赵新峰, 孙毓庆. 六味地黄丸的高效液相色谱/电喷雾电离-质谱分析 [J]. 色谱, 2003, 21(5): 500-502.
- [5] 王颖, 盛龙生, 楼凤昌. 银杏内酯提取物中微量成分的 LC/DAD/ESI/MS 分析及结构鉴定 [J]. 药学学报, 2001, 36(8): 606-608.
- [6] 卢定强, 欧阳平凯, 陈钧. 银杏叶中银杏萜内酯的高效液相色谱-电喷雾电离-质谱分析 [J]. 药物分析杂志, 2002, 22(1): 9-11.
- [7] 项赞, 李立军, 再帕尔·阿不力孜. 液相色谱-质谱联用方法在药用植物成分分析中的作用 [J]. 药学学报, 2002, 37(5): 389-395.

一枝黄花化学成分的研究

薛晓霞, 仲浩, 姚庆强*

(山东省医学科学院药物研究所, 山东 济南 250062)

摘要: 目的 研究一枝黄花 *Solidago decurrens* 的化学成分, 为阐明其有效成分提供依据。方法 采用硅胶柱色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质、光谱数据进行结构鉴定。结果 分离得到三萜类、黄酮类等 11 个化合物, 分别为 β -乙酰香树脂醇乙酸酯(I)、2, 6-二甲氧基苯甲酸苄酯(II)、 α -菠菜甾醇(III)、 β -谷甾醇(IV)、高根二醇(V)、熊果醇(VI)、邻甲氧基苯甲酸(VII)、反式桂皮酸(VIII)、水杨酸(IX)、山柰酚(X)、槲皮素(XI)。结论 化合物 I、III、V~X 均为首次从该种植物中分离得到。

关键词: 一枝黄花; 三萜; 黄酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)02-0182-03

一枝黄花 *Solidago decurrens* Lour. 别名满山黄、一支枪、一支箭、黄花草等, 为菊科一枝黄花属植物, 我国南方各省区皆有分布。一枝黄花以全草入药, 味辛、苦, 性微温。具有疏风解毒、退热行血、消肿止痛等功效^[1]。迄今, 有关该植物化学成分研究较少, 文献仅报道从该植物中分离得到 2-顺, 8-顺-母菊酯、2-反, 8-顺-母菊酯及 5 个苯甲酸苄酯衍生物和 4 个当归根肉桂酯衍生物^[2]。本实验对一枝黄花化学成分进行了系统的研究, 通过硅胶柱色谱技术分离得到 11 个化合物, 并利用 NMR、MS 等波谱技术鉴定其结构, 分别为 β -乙酰香树脂醇乙酸酯(I)、2, 6-二甲氧基苯甲酸苄酯(II)、 α -菠菜甾醇(III)、 β -谷甾醇(IV)、高根二醇(V)、熊果醇(VI)、邻甲氧基苯甲酸(VII)、反式桂皮酸(VIII)、水杨酸(IX)、山柰酚(X)、槲皮素(XI)。

1 仪器、试剂与材料

X4 型显微熔点测定仪; Nicolet 670 型红外光谱仪, KBr 压片; Agilent Trap VL 型质谱仪; Bruker Avance 600 型核磁共振仪; 柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂生产; 色谱用试剂均为分析纯。柱色谱硅胶 (100~200 目, 200~300 目), 薄层色谱硅胶 G、GF₂₅₄、H (400 目) 均为青岛海洋化工厂生产。一枝黄

花由重庆市药物种植研究所提供, 产地重庆南川市, 经易思荣老师鉴定为一枝黄花 *S. decurrens* Lour. 的全草。

2 提取与分离

一枝黄花干燥全草 30 kg, 粉碎, 95% 乙醇回流提取 3 次, 减压回收乙醇, 得浸膏, 水混悬后依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得到 4 个不同极性部分。石油醚部分经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0~0:100) 梯度洗脱, 薄层色谱监控, 分离得到 6 个化合物 (I~VI)。其中, 石油醚-醋酸乙酯 (99:1) 洗脱得到化合物 I; 石油醚-醋酸乙酯 (95:5) 洗脱得到化合物 II~IV; 石油醚-醋酸乙酯 (9:1) 洗脱得到化合物 V、VI。氯仿部分经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (100:0~0:100) 梯度洗脱, 薄层色谱监控, 分离得到化合物 VII 和 VIII。其中, 氯仿-甲醇 (100:0) 洗脱得到化合物 VII; 氯仿-甲醇 (99:1) 洗脱得到化合物 VIII。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (100:0~0:100) 梯度洗脱, 薄层色谱监控, 分离得到化合物 IX~XI。其中, 氯仿-甲醇 (100:0) 洗脱得到化合物 IX; 氯仿-甲醇 (98:2) 洗脱得到化合物 X; 氯仿-甲醇 (97:3) 洗脱得到化合物 XI。

3 结构鉴定

收稿日期: 2007-08-11

作者简介: 薛晓霞, 女, 硕士。E-mail: xuexx1981@sina.com

* 通讯作者: 姚庆强 E-mail: yqingqiang@yahoo.com

化合物 I: 无色针状结晶(石油醚), mp 235~236, ESIMS 正离子检测: 469(M + 1), 负离子检测: 467(M - 1)。相对分子质量为 468; 分子式 C₃₂H₅₂O₂ Liebemann-Burchard 试验呈阳性反应。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 0.8~2.1 有 8 个甲基单峰信号 δ 0.84, 0.87, 0.88, 0.89, 0.89, 0.96, 0.96, 1.14。在较低场区有一个甲基单峰信号 δ 2.06, 结合碳谱中典型的乙酰基碳信号 δ 21.1 和 170.8(CH₃COO), 推测有乙酰基存在。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) 谱给出 32 个碳信号, 推测该化合物为乙酰化三萜类化合物。¹H-NMR (CDCl₃) 谱中有一个环内烯氢信号 δ 5.19, 在¹³C-NMR 谱中, sp² 杂化区只有 2 个烯碳信号 δ 121.3, 144.9, 为 Δ¹²-齐墩果烯类三萜化合物的烯氢碳信号, 因此推测其为 Δ¹²-齐墩果烯类三萜。其¹³C-NMR (150 MHz) 数据见表 1。与文献报道的 β 乙酰香树脂醇乙酸酯数据基本一致^[3], 故确定化合物 I 为 β 乙酰香树脂醇乙酸酯(β-amyrin acetate)。

化合物 II: 无色针状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 64~65, ESIMS 正离子检测 273(M + 1), 负离子检测: 271(M - 1)。相对分子质量为 272, 分子式 C₁₈H₁₆O₄。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.46 (2H, d, J = 7.4 Hz, H-2, 6), 7.38 (2H, t, J = 7.4 Hz, H-3, 5), 7.33 (1H, t, J = 7.4 Hz, H-4), 7.29 (1H, t, J = 8.4 Hz, H-4), 6.56 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 5.41 (2H, s, H-7), 3.82 (6H, s, OCH₃-2, 6)。¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ 111.6 (C-1), 157.1 (C-2, 6), 103.6 (C-3, 5), 135.8 (C-4, 4), 135.8 (C-1), 127.7 (C-2, 6), 127.8 (C-3, 5), 66.6 (C-7), 166.2 (C=O), 55.7 (OCH₃-2, 6)。与文献报道的 2, 6-二甲氧基苯甲酸苄酯氢谱数据基本一致^[4], 故确定化合物 II 为 2, 6-二甲氧基苯甲酸苄酯(benzyl-2, 6-dimethoxybenzoate)。

化合物 III: 无色针状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 171~172, ESIMS 正离子检测: 413(M + 1), 负离子检测: 411(M - 1)。相对分子质量为 412, 分子式 C₂₉H₄₈O。¹³C-NMR 光谱数据与文献报道一致^[5], 故确定化合物 III 为 α 菠菜甾醇(α-spinasterol)。

化合物 IV: 无色针状结晶(石油醚), mp 137~139, 分子式 C₂₉H₅₀O, 相对分子质量 414。IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 423(OH), 2 867, 1 465, 1 381。与已知的 β 谷甾醇共薄层, R_f 值和斑点颜色均一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 IV 为 β 谷甾醇(β-sitosterol)。

terol)。

化合物 V: 无色针状结晶(丙酮), mp 229~231, ESIMS 正离子检测: 443(M + 1), 负离子检测: 441(M - 1)。相对分子质量为 442, 分子式 C₃₀H₅₀O₂ Liebemann-Burchard 试验呈阳性反应。其¹³C-NMR (150 MHz) 数据见表 1。与文献报道的高根二醇数据基本一致^[6], 故确定化合物 V 为古柯二醇(erythrodio)。

化合物 VI: 白色结晶(丙酮), mp 229~231, ESIMS 正离子检测: 443(M + 1), 负离子检测: 441(M - 1)。相对分子质量为 442, 分子式 C₃₀H₅₀O₂ Liebemann-Burchard 试验呈阳性反应。其¹³C-NMR (150 MHz) 数据见表 1。与文献报道的熊果醇数据基本一致^[7], 故确定化合物 VI 为熊果醇(uvaol)。

表 1 化合物 I、V、VI 的¹³C-NMR

Table 1 ¹³C-NMR Data of compounds I, V, and VI

碳位	I	V	VI	碳位	I	V	VI
1	37.9	38.5	38.7	17	32.2	36.8	36.9
2	23.4	27.2	27.2	18	46.9	42.3	54.0
3	80.6	79.0	79.0	19	46.5	46.5	39.4
4	37.4	38.8	38.0	20	30.8	31.0	39.7
5	54.9	55.1	55.1	21	34.4	34.0	35.2
6	18.0	18.3	18.3	22	36.8	31.0	30.6
7	32.3	32.5	32.8	23	27.7	28.1	28.1
8	39.5	40.0	39.3	24	16.5	15.5	15.6
9	47.2	47.5	47.6	25	15.3	15.6	15.7
10	36.5	36.9	36.9	26	16.4	16.7	16.7
11	23.2	23.6	23.3	27	25.7	25.9	23.3
12	121.3	122.3	125.0	28	26.6	69.9	69.7
13	144.9	144.1	138.7	29	33.1	33.2	17.4
14	41.4	41.7	42.0	30	23.3	23.5	21.3
15	28.1	25.5	26.0	C=O	170.8	—	—
16	25.8	21.9	23.4	OCH ₃	21.2	—	—

化合物 VII: 白色针状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 101~102, ESIMS 正离子检测: 153(M + 1), 负离子检测: 151(M - 1)。相对分子质量为 152, 分子式 C₈H₈O₃。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.08 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-3), 7.60 (1H, td, J = 8.4, 2.0 Hz, H-4), 7.17 (1H, t, J = 8.4 Hz, H-5), 8.21 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6), 4.11 (3H, s, OCH₃), 10.82 (1H, s, COOH)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 117.2 (C-1), 157.7 (C-2), 111.3 (C-3), 134.9 (C-4), 122.0 (C-5), 133.6 (C-6), 56.4 (OCH₃), 165.1 (C=O)。与文献报道的邻甲氧基苯甲酸数据基本一致, 故确定化合物 VII 为邻甲氧基苯甲酸(o-anisic acid)。

化合物 VIII: 白色针状结晶(石油醚), mp 136~

137, ESI-MS 正离子检测: 149 ($M + 1$), 负离子检测: 147 ($M - 1$)。相对分子质量为 148, 分子式 $C_9H_8O_2$ 。氢谱、碳谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 VIII 为反式桂皮酸。

化合物 IX: 白色针状结晶(石油醚), mp 159~161, ESI-MS 正离子检测: 139 ($M + 1$), 负离子检测: 137 ($M - 1$)。相对分子质量为 138, 分子式 $C_7H_6O_3$ 。氢谱、碳谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 IX 为水杨酸。

化合物 X: 黄色结晶(乙醇), mp 276~278, ESI-MS 正离子检测: 287 ($M + 1$), 负离子检测: 285 ($M - 1$)。相对分子质量为 286, 分子式 $C_{15}H_{10}O_6$ 。盐酸-镁粉反应显红色, Molish 反应为阴性。与山柰酚已知品对照 TLC(聚酰胺薄膜, 50% 乙醇为展开剂, 1% 三氯化铝乙醇液显色) R_f 值一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 X 为山柰酚(kaempferol)。

化合物 XI: 黄色结晶(乙醇), mp 310~312, ESI-MS 正离子检测: 303 ($M + 1$), 负离子检测: 301 ($M - 1$)。相对分子质量为 302, 分子式 $C_{15}H_{10}O_7$ 。盐酸-镁粉反应显红色, Molish 反应为阴性。与槲皮素已知品对照 TLC(聚酰胺薄膜, 50% 乙醇为展开剂,

1% 三氯化铝乙醇液显色) R_f 值一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 XI 为槲皮素(querceetin)。

致谢: 本研究在山东省现代医用药物与技术实验室完成, 核磁共振图谱由山东大学药学院任健、马斌老师代测, 重庆市药物种植研究所提供药材和标本并帮助鉴定。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志(第七十四卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [2] Bohmann F, Chen Z L, Schuster A. Aromatic esters from *Solidago decurrens* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 20 (11): 2601-2602.
- [3] 葛杉, 王大成, 向华, 等. 苦味西葫芦果实的三萜类化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(1): 10-12.
- [4] Blanca R, Isabel R, Juan M R, et al. Qualitative and quantitative analysis of the active components of the essential oil from *Brickellia veronicaefolia* by nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(8): 1172-1176.
- [5] 赵晓亚, 孙汉董, 吴继洲. 冷水七根茎的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(8): 584-586.
- [6] 徐一新, 陈海生, 周靖, 等. 白背叶根化学成分的研究 [J]. 解放军药学学报, 1999, 15(5): 7-10.
- [7] 徐秀芝, 田暄. 提宗龙胆化学成分的研究(I) [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(4): 225-226.
- [8] 杨燕军, 林洁红, 许雄伟. 枫香榭寄生化学的分离与结构鉴定 [J]. 药学学报, 2005, 40(4): 351-354.
- [9] 刘明韬, 韩智超, 章漳, 等. 龙胆的化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2005, 22(2): 103-104.

椒目化学成分研究

王文泽¹, 赵燕燕², 李锐¹, 赵余庆^{1*}

(1. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016; 2. 烟台大学药学院, 山东 烟台 264005)

椒目为芸香科花椒属植物花椒 *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. 的干燥成熟种子, 我国大部分地区均有分布。该药味苦、辛, 性寒, 有小毒, 具有利水、平喘之功, 主治水肿胀满、痰饮喘逆等症^[1,2]。现代药理研究证明, 椒目 90% 醇提物对氨水引咳的小鼠、枸橼酸致咳的豚鼠均有明显的镇咳作用^[3]。

国内外学者对花椒属药用植物的化学成分已有大量报道, 但对椒目的研究仅限于脂肪酸、挥发油、氨基酸和微量元素等成分^[4-7]。为从椒目中寻找具有抗哮喘作用的有效成分, 探讨其构效关系, 为合理开发利用椒目药用资源提供依据, 笔者对其化学成分进行了系统的研究。曾报道从椒目中分得表儿茶素、槲皮素、24-烯环阿尔廷酮、辛二酸^[8]。本实验报

道从椒目的 95% 乙醇提取物中又分离并鉴定了 6 个化合物, 根据理化性质和波谱数据分析, 鉴定结构分别为钝叶扁柏氨基甲酸酯 A (obtucarbamate A, I)、异欧前胡素(II)、异茴芹素(III)、硬脂酸(IV)、β-谷甾醇(V)、胡萝卜苷(VI)。化合物 I、II 为首次从该属植物中获得, 其他化合物为首次从椒目中分离得到。

1 仪器与材料

熔点使用 Yanaco MP-S3 显微熔点测定仪(日本岛津公司), 核磁共振使用 Bruker-ARX-300 核磁共振仪(TMS 为内标, 瑞士 Bruker 公司), 薄层色谱和柱色谱硅胶为青岛海洋化工有限公司产品, Sephadex LH-20 为瑞士 Pharmacia 公司产品。所用

收稿日期: 2007-09-05

基金项目: “十五”国家科技攻关计划课题(2001BA701A-07-28)

* 通讯作者 赵余庆 Tel: (024) 23986522 E-mail: zyx4885@126.com