

¹H-NMR、¹³C-NMR 谱数据及紫外光谱特征均与文献报道的短叶苏木酚酸甲酯基本一致^[22], 故化合物 X 鉴定为短叶苏木酚酸甲酯。

致谢: 实验样品由三峡大学陈发菊教授鉴定; 核磁共振实验为中国科学院南海海洋研究所核磁分析测试实验室完成。

参考文献:

- [1] 张绍云, 宋昆生. 蛇菰属的药用植物资源 [J]. 中国中医药信息杂志, 1998, 5(4): 29-31.
- [2] 阮汉利, 李娟, 赵晓亚, 等. 简鞘蛇菰镇痛有效部位的筛选 [J]. 医药导报, 2006, 25(5): 383-384.
- [3] 沈小玲, 胡英杰, 沈月毛, 等. 简鞘蛇菰的化学成分 (I) [J]. 中草药, 1996, 27(5): 259-260.
- [4] 夏新中, 韩宏星, 屠鹏飞. 简鞘蛇菰的三萜及甾醇成分研究 [J]. 中草药, 2001, 32(1): 6-9.
- [5] 吴桂凡, 韦松, 蓝树彬, 等. 白背叶中一个新的异戊烯基二氢黄酮 [J]. 中草药, 2006, 37(8): 1126-1128.
- [6] Matsuda H, Morikawa T, Toguchida I, et al. Medicinal flowers. VI. Absolute stereostructures of two new flavanone glycosides and a phenylbutanoid glycoside from the flowers of *Chrysanthemum indicum* L.: Their inhibitory activities for rat lens aldose reductase [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(7): 972-975.
- [7] Agrawal P K. NMR Spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharides and glycosides [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(10): 3307-3330.
- [8] Gaffield W. Circular dichroism, optical rotatory dispersion and absolute configuration of flavanones, 3-hydroxyflavanones and their glycosides: Determination of aglycone chirality in flavanone glycosides [J]. *Tetrahedron*, 1970, 26(17): 4093-4108.
- [9] Slade D, Ferreira D, Marais J P J. Circular dichroism, a powerful tool for the assessment of absolute configuration of flavonoids [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(18): 2177-2215.
- [10] Nie R, Tanaka T, Zhou J, et al. Phlorizin and trilobatin, sweet dihydrochalcone-glycosides from leaves of *Lithocarpus litseifolius* (Hance) Rehd. (Fagaceae) [J]. *Agric Biol Chem*, 1982, 46(7): 1933-1934.
- [11] Goodenough P W, Kessell S, Lea A G H, et al. Mono- and diphenolase activity from fruit of *Malus pumila* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(2): 359-363.
- [12] Qin X D, Liu J K. A new sweet dihydrochalcone-glycoside from leaves of *Lithocarpus pachyphyllus* (Kurz) Rehd. (Fagaceae) [J]. *Z Naturforsch*, 2003, 58(9-10): 759-761.
- [13] ElNaggar S F, ElFerjaly F S, Foos J S, et al. Flavonoids from the leaves of *Kalmia latifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1980, 43(6): 739-751.
- [14] Le Guerneve C, Sanoner P, Drilleau J F, et al. New compounds obtained by enzymatic oxidation of phloridzin [J]. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45(35): 6673-6677.
- [15] 隆长锋, 王璇, 杨宇新, 等. 大叶马蹄香根中的黄酮类成分 [J]. 北京医科大学学报, 2000, 32(3): 229-231, 257.
- [16] 王红梅, 沙也夫, 巴杭, 等. 新疆菊参化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1999, 11(2): 4-7.
- [17] Harborne J B, Girija A R, Devi H M, et al. Anthochlor pigments from the petals of *Mussaenda hirsutissima* and *Zinnia linearis* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(12): 2741-2742.
- [18] Mohan P, Joshi T. Two anthochlor pigments from heartwood of *Pterocarpus Marsupium* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(9): 2529-2530.
- [19] Hans G, Kenneth R M. Campylopusaurone, an auronoflavanone biflavonoid from the mosses *Campylopus clavatus* and *Campylopus holomitrium* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(12): 4325-4328.
- [20] Baderschneider B, Winterhalter P. Isolation and characterization of novel benzoates, cinnamates, flavonoids, and lignans from riesling wine and screening for antioxidant activity [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(6): 2788-2798.
- [21] Jiang Z H, Hirose Y, Iwata H, et al. Caffeoyl, coumaroyl, galloyl, and hexahydroxydiphenoyl glucoses from *Balanophora japonica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(7): 887-892.
- [22] 姚庆强, 左春旭. 叶下珠化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1993, 28(11): 829-835.

炒白芥子中化学成分的研究

冯宝民^{1,2}, 余正江^{1,2}, 段礼新^{1,2}, 史丽颖^{1,2}, 吴海歌^{1,2}, 唐玲^{1,2}, 赵红^{2,3}, 王永奇^{1,2*}

(1. 大连大学生物工程学院, 辽宁 大连 116622; 2. 大连大学生物有机化学重点实验室, 辽宁 大连 116622;
3. 大连大学医学院, 辽宁 大连 116622)

摘要: 目的 研究炒白芥子中的化学成分, 为进一步明确其中的有效成分奠定基础。方法 采用溶剂法进行提取和萃取, 采用色谱和重结晶等方法进行分离纯化, 利用波谱法进行结构鉴定。结果 从炒白芥子中分离得到了10个化合物, 分别鉴定为4-羟基苯乙酸-2-醛基-5-呋喃甲酯(I)、对羟基苯乙腈(II)、对羟基苯甲醛(III)、胡萝卜苷(IV)、软脂酸-1-单甘油酯(V)、β谷甾醇(VI)、芥子酸(VII)、对羟基苯甲酸(VIII)、对羟基苯乙酸(IX)和双(5-甲酰基糠基)醚(X)。结论 上述10个化合物均为首次从炒白芥子中分离得到, 其中I为新化合物, 命名为白芥子醛(sinaldehyde), 化合物III, V, VIII~X为首次从生白芥子中分离得到。

关键词: 炒白芥子; 白芥子; 白芥子醛

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)03-0331-04

* 收稿日期: 2007-09-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30600802)

作者简介: 冯宝民(1975-), 男, 吉林集安人, 博士, 副教授, 毕业于沈阳药科大学, 主要研究方向为天然药物化学, 近年来发表论文30余篇。

Chemical constituents of roasted sinapis seeds

FENG Baomin^{1,2}, YU Zheng-jiang^{1,2}, DUAN Lixin^{1,2}, SHI Liying^{1,2}, WU Hai-ge^{1,2},
TANGLING^{1,2}, ZHAO Hong^{2,3}, WANG Yongqi^{1,2}

(1. College of Biengineering of Dalian University, Dalian 116622, China; 2. Key Laboratory of Bioorganic Chemistry of Dalian University, Dalian 116622, China; 3. Medical College of Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract Objective To study the chemical constituents of roasted sinapis seeds in order to clarify the effective constituents. **Methods** Roasted sinapis seeds were extracted and partitioned and the chemical constituents were purified by chromatography and recrystallization and then the structures were determined by spectral analyses. **Results** Ten compounds were obtained and determined as (5-formylfuran-2-yl) methyl-2-(4-hydroxyphenyl) acetate (I), 2-(4-hydroxyphenyl) acetonitrile (II), 4-hydroxybenzaldehyde (III), daucosterol (IV), 2, 3-dihydroxypropyl palmitate (V), β -sitosterol (VI), sinapic acid (VII), 4-hydroxybenzoic acid (VIII), 2-(4-hydroxyphenyl) acetic acid (IX), and (5-formylfuran-2-yl) ether (X). **Conclusion** These ten compounds are isolated from roasted sinapis seeds for the first time. Compound I is a new compound named as sinaldehyde. The isolation of III, V, VII—X has been isolated from raw sinapis seeds for the first time.

Key words: roasted sinapis seeds; *Sinapis alba* L.; sinaldehyde

白芥子为十字花科植物白芥*Sinapis alba* L. 的干燥成熟种子,一般炒制入药。始载于梁代《名医别录》^[1],以后历代本草中均有记载,自1953年以来被我国各版药典收载。白芥子辛,温,归肺经,具有温肺豁痰利气、散结通络止痛之功能,用于治疗寒痰咳嗽,胸肋胀痛,痰滞经络,关节麻木,疼痛,痰湿流注,阴疽肿毒^[2]。近年来通过药效学实验和临床研究已证明白芥子具有确切的镇咳、平喘、消炎、止痛等作用。白芥子的主要成分有白芥子苷(sinalbin)、芥子碱(sinapine)、芥子酸(sinapic acid)等^[3~5]。另外白芥子含油量较高,以油酸、芥酸为主^[6]。到目前为止,对白芥子化学成分的认识只停留在上述阶段,没有新的进展,尤其是对与其药效相关的有效成分的认识并不清楚,这就大大限制了这一传统中药的进一步应用与开发。因此,揭示白芥子发挥药效的物质具有重要意义。因为白芥子一般炒后入药,有报道对炒制前后提取物的镇咳、平喘和祛痰作用比较发现炒制后药效显著提高^[7]。因此本试验对炒白芥子进行了提取分离,并对所得化学成分进行了结构鉴定。从中分离得到了10个化合物,分别鉴定为4-羟基苯乙酸-2-醛基-5-呋喃甲酯[5-formylfuran-2-yl)methyl-2-(4-hydroxyphenyl) acetate, I],对羟基苯基乙腈[2-(4-hydroxyphenyl) acetonitrile, II],对羟基苯甲醛(4-hydroxybenzaldehyde, III)、胡萝卜苷(daucosterol, IV)、软脂酸-1-单甘油酯(2, 3-dihydroxypropyl palmitate, V)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, VI)、芥子酸(sinapic acid, VII)、对羟基苯甲酸(4-hy-

droxybenzoic acid, VIII)、对羟基苯乙酸[2-(4-hydroxyphenyl) acetic acid, IX]和双(5-甲酰基糠基)醚[(5-formylfuran-2-yl) ether, X],这10个化合物均为首次从炒白芥子中分离得到,其中I为新化合物,命名为白芥子醛(sinaldehyde),化合物III, V, VII, IX和X为首次从生白芥子中分离得到^[8,9]。

1 仪器与材料

炒白芥子购自河北,由大连大学医学院高松副教授鉴定。熔点仪为XT4A 显微熔点测定仪;核磁共振仪为JEOL JNM-AL400型和Bruker ARX-500型核磁共振仪;EIMS采用JEOL JM S-700型质谱仪测定。薄层色谱用硅胶(10~40 μm)及柱色谱用硅胶(200~300目)均为青岛海洋化工厂产品;色谱纯溶剂及分析纯溶剂均为天津科密欧试剂厂生产。

2 提取分离

取炒白芥子7.5 kg,粉碎,用石油醚(60~90℃)室温冷浸脱脂3次(每次24 h),晾干,以95%乙醇回流提取,合并提取液,减压回收乙醇至无醇味,得浸膏1 100 g;该浸膏加入10 L蒸馏水溶解分散后,依次用1/3体积的醋酸乙酯萃取4次,回收溶剂,得醋酸乙酯萃取物300 g。该提取物经多次柱色谱分离及重结晶得到化合物I~X。

3 结构鉴定

化合物I:无色透明片状结晶,mp 82~83(丙酮),三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,示有酚羟基存在。EIMS显示其相对分子质量为260([M⁺]=

260), 结合¹H-NMR和¹³C-NMR谱推测其分子式为C₁₄H₁₂O₅。¹H-NMR(500 MHz, Me₂CO-d₆)中δ9.64(1H, s)为醛基质子特征信号; δ8.26(1H, s)为酚羟基质子信号; δ7.13(2H, d, J=8.5 Hz), 6.78(2H, d, J=8.5 Hz)为对位取代的苯环氢信号; δ7.40(1H, d, J=3.5 Hz), 6.71(1H, d, J=3.5 Hz)两组信号根据化学位移、偶合常数分析, 推测其为sp²杂化碳上的氢信号; δ5.18(2H, s), 3.61(2H, s)分别为两个磁等同的亚甲基质子信号。¹³C-NMR(125 MHz, Me₂CO-d₆)给出12个碳信号见表1, δ178.5, 171.8均为羰基碳信号, 在HMQC中δ178.5信号与δ9.64质子信号相关, 故为醛基信号; δ157.4, 156.6, 154.0均为连氧sp²杂化碳信号; δ58.6, 40.3分别为sp³杂化碳信号, HMQC谱中分别与δ5.18, 3.16质子信号相关, 故为亚甲基信号; 其余碳信号均为sp²杂化碳信号。HMBC谱中δ7.13质子信号与δ116.0, 157.4碳信号相关; δ6.78质子信号与δ125.8, 131.2, 157.4碳信号相关, δ3.61质子信号与δ125.8, 131.2, 171.8碳信号相关, 由以上相关情况推测存在对羟基苯乙酰基结构片段。其他的¹H-NMR和¹³C-NMR谱信号与文献报道^[10, 11]中5-羟甲基糠醛NMR谱数据对照, 非常相似, 只是连氧亚甲基的信号向低场移动, 推测其存在5-氧甲基糠醛片段。HMBC谱中5-氧甲基糠醛片段δ5.18质子信号与对羟基苯乙酰片段的δ171.8的羰基信号相关, 说明该化合物为4-羟基苯乙酸与5-羟甲基糠醛形成的酯。综合以上分析鉴定该化合物为4-羟基苯乙酸-2-醛基-5-呋喃甲酯(白芥子醛, sinaldehyde)。该化合物为未见文献报道的新化合物。其HMBC相关情况见图1。

表1 化合物I的¹H-NMR和¹³C-NMR数据Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR Data of compound I

位置	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	位置	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
-CHO	9.64	178.5	1	-	-
>C=O	-	171.8	2	-	154.0
αC	3.61	40.3	3	7.40	123.7
1	-	125.8	4	6.71	113.3
2, 6	7.13	131.2	5	-	156.6
3, 5	6.78	116.0	6	5.18	58.6
4	-	157.4			



图1 化合物I的HMBC相关谱

Fig. 1 HMBC Correlation of compound I

(C-2, 6), 121.3(C-1), 118.2(-CN), 115.9(C-3, 5), 22.9(C-2)。以上数据经与文献^[8]及Sadtler光谱^[12]中对羟基苯乙腈对照基本一致, 故鉴定其为对羟基苯乙腈。

化合物III: 无色羽状或枝状结晶, mp: 119~120 (丙酮), 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 示有酚羟基存在。EI MS m/z: 122[M⁺], 121, 93, 65, 39。¹H-NMR(500 MHz, Me₂CO-d₆) δ 9.86(1H, s, -CHO), 9.40(1H, brs, 4-OH), 7.82(2H, d, J=8.7 Hz, H-2, 6), 7.04(2H, d, J=8.7 Hz, H-3, 5)。¹³C-NMR(125 MHz, Me₂CO-d₆) δ 191.0(-CHO), 163.9(C-4), 132.8(C-2, 6), 130.5(C-1), 116.7(C-3, 5)。以上数据与文献中对羟基苯甲醛对照基本一致^[13], 故鉴定其为对羟基苯甲醛。

化合物IV: 白色粉末, mp > 300 (C₅H₈N)。与胡萝卜苷对照品共薄层色谱R_f值一致, NMR数据与文献中胡萝卜苷对照基本一致^[14], 故鉴定其为胡萝卜苷。

化合物V: 白色粉末, mp 68~69 (丙酮)。EI MS显示M⁺为238。¹H-NMR(500 MHz, Me₂CO-d₆) δ 4.13(1H, dd, J=11.2, 4.6 Hz, H-1), 4.08(1H, dd, J=11.2, 6.3 Hz, H-1), 3.85(1H, dd, J=10.9, 5.5 Hz, H-2), 3.55(2H, brd, J=5.6 Hz, H-3), 2.31(2H, t, J=7.5 Hz, H-α), 1.59(2H, q, H-β), 1.30(24H, brs, -CH₂-×12), 0.89(3H, d, J=6.5 Hz, -CH₃)。¹³C-NMR(125 MHz, Me₂CO-d₆) δ 173.8(-COO-), 70.8(C-1), 66.2(C-3), 64.0(C-2), 34.5(C-α), 32.6(C-β), 29~30(-(CH₂)_n), 25.7(-CH₂-), 23.3(-CH₂-), 14.4(-CH₃)。以上数据与文献中软脂酸-1-单甘油酯对照基本一致^[15], 故鉴定其为软脂酸-1-单甘油酯。

化合物VI: 白色针晶, mp 146~147 (氯仿)。Liebemann-Burchard反应阳性。与β谷甾醇对照品共薄层色谱, R_f值一致, 混合熔点不下降。¹H-NMR和¹³C-NMR谱数据与文献中β谷甾醇对照基本一致^[16], 故鉴定其为β谷甾醇。

化合物VII: 白色粉末, mp > 300 (丙酮)。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 示有酚羟基存在; 溴酚蓝

显色反应阳性, 示有羧基存在。¹H-NMR和¹³C-NMR谱数据与文献中芥子酸对照基本一致^[17], 故鉴定其为芥子酸。

化合物VIII: 白色片状结晶, 升华: 149~150(甲醇)。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 示有酚羟基存在; 溴酚蓝显色反应阳性, 示有羧基存在。¹H-NMR谱数据经与文献中对羟基苯甲酸对照基本一致^[18], 故鉴定其为对羟基苯甲酸。

化合物IX: 无色透明针状结晶, mp 158~159(氯仿)。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 示有酚羟基存在; 溴酚蓝显色反应阳性, 示有羧基存在。¹H-NMR和¹³C-NMR谱数据与文献中对羟基苯乙酸对照基本一致^[19], 故鉴定其为对羟基苯乙酸。

化合物X: 白色针晶, mp 113.5~115.5(丙酮)。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD) δ 9.59(1H, s), 7.51(1H, d, J=3.6 Hz), 6.77(1H, d, J=3.6 Hz), 4.63(2H, s)。¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ 178.4, 157.3, 152.3, 123.7, 122.3, 63.7。以上数据与文献中双(5-甲酰基糠基)醚一致^[20], 故鉴定其为双(5-甲酰基糠基)醚。

4 结论

上述10个化合物均为首次从炒白芥子中分离得到, 其中化合物I为新化合物, 化合物II, IV, VI, VII有报道从生白芥子中分离得到; 而III, V, VIII, IX和X为首次从生白芥子中分离得到。这10个化合物的活性还有待进一步测定, 其中III, V, VIII, IX和X是否为炮制后产物也有待于进一步研究。

参考文献

[1] 欧敏锐, 吴国欣, 林跃鑫. 中药白芥子研究概述 [J]. 海峡药

- 学, 2001, 13(2): 8~11.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2005.
- [3] Clausen S, Olsen O, Sorensen H. 4-Hydroxybenzoylcholine: a natural product present in *S inapis alba* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 4: 917~922.
- [4] Soledade M, Pedras C, Irina L. Sinalbins a and b, phytoalexins from *S inapis alba*: elicitation, isolation, and synthesis [J]. *Phytochemistry*, 2000, 5: 213~216.
- [5] Soledade M, Pedras C, Kevin C. Sinalexin, a phytoalexin from white mustard elicited by destruxin b and alternaria brassicae [J]. *Phytochemistry*, 1997, 5: 833~837.
- [6] 史丽颖, 吴海歌, 姚子昂, 等. 白芥子中脂肪酸成分的分析 [J]. 大连大学学报, 2003, 24(4): 98~99.
- [7] 张学梅, 刘凡亮, 梁文波, 等. 白芥子提取物的镇咳、祛痰及平喘作用研究 [J]. 中草药, 2003, 37(7): 635~637.
- [8] 李书, 畅行若. 白芥子化学成分的研究 [J]. 陕西新医药, 1983, 12(9): 57~58.
- [9] 吴国欣, 欧敏锐, 林跃鑫, 等. 白芥子β谷甾醇的分离与测定 [J]. 海峡药学, 2002, 14(3): 40~41.
- [10] 冯宝民, 沙沂, 裴月湖, 等. 袖皮中化学成分的结构鉴定 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(11): 764~765.
- [11] 袁久志, 吴立军, 陈英杰, 等. 土茯苓化学成分的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2004, 14(5): 291~293.
- [12] Sadler Standard Proton-NMR spectra [S]. 1980.
- [13] 邹静峰, 易杨华, 姚新生, 等. 海地瓜化学成分研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(6): 348~350.
- [14] 汤海峰, 易杨华, 姚新生, 等. 褐藻铁钉菜中的甾醇成分 [J]. 中国海洋药物, 2002(1): 1~4.
- [15] 唐京生, 陈谨, 田军, 等. 峨眉海桐化学成分的研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2002, 39(3): 538~541.
- [16] 姚凌云, 宋玉乔, 李教社, 等. 中国沙棘叶化学成分的研究 (II) [J]. 沙棘, 2003, 16(2): 33~34.
- [17] 孙凯, 李铣. 南葶苈子的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(6): 419~421.
- [18] 王雪松, 车庆明, 李艳梅, 等. 山楂核化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1999, 24(12): 739~740, 763.
- [19] Amarbindra P, Prabir K, Mukhopadhyay C. Carbon-13 NMR spectra of some benzene derivatives [J]. *J Indian Chem Soc*, 1983, 3: 265~268.
- [20] 李霞, 王金辉, 孟大利, 等. 麸炒北苍术的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(3): 173~175.

文冠果果柄的化学成分研究

李巍, 李铣*

(沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 目的 研究文冠果果柄的化学成分, 寻找新的药用部位。方法 采用大孔树脂、硅胶柱色谱分离化学成分, 通过理化性质及波谱分析等方法进行结构鉴定。结果 从文冠果果柄70%乙醇提取物中分离鉴定了6个化合物, 分别为21-当归酰基-24-羟基-R₁-barrigenol(21-angeloyl-24-hydroxy-R₁-barrigenol, I)、23-羟基白桦脂酸(23-hydroxybetulinic acid, II)、23-羟基白桦脂酸-3-咖啡酸酯(3β, 23-dihydroxy-lup-20(29)-en-28-oic acid-3-caffeoate, III)、22, 23-二氢-α-菠甾酮(22, 23-dehydroxy-α-chondrillasterone, IV)、3-oxo tirucalla-7, 24-dien-21-oic(V)、α-菠甾醇-3-O-βD-吡喃葡萄糖苷(spinasterol-3-O-βD-glucopyranoside, VI)。结论 化合物I为一新天然产物, II~IV

* 收稿日期: 2007-06-15

作者简介: 李巍(1981-), 女, 辽宁沈阳人, 在读博士研究生, 2003年毕业于沈阳药科大学中药学院, 同年考取本校天然药物化学专业研究生, 师从李铣教授 Tel: (024) 23986475 E-mail: liwei1891@sina.com