

沙拐枣的化学成分研究

侯峰¹, 郭汉文¹, 靳玲², 田金苗¹, 张满来¹

(1. 辽宁省药品检验所, 辽宁 沈阳 110023; 2. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:目的 对蓼科植物沙拐枣 *Calligonum mongolicum* 全草的95%乙醇提取物进行成分分离并鉴定。方法 经反复纯化制备化合物, 并根据化合物的理化性质分析、波谱解析、对照品比较及与文献报道对比鉴定其化学结构。结果 从95%乙醇回流提取物中分离得到10个化合物, 根据理化性质和波谱学解析分别鉴定为阿魏酸(I)、香草醛(II)、异香草酸(III)、丁香酸(IV)、山柰酚(V)、槲皮素(VI)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(VII)、L-卫矛醇(VIII)、β-谷甾醇(IX)、胡萝卜苷(X)。结论 化合物I~V、VII均为首次从本属分离得到。

关键词: 蓼科; 沙拐枣; 阿魏酸

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)05-0669-02

沙拐枣 *Calligonum mongolicum* Turcz. 为蓼科植物沙拐枣的全草。味苦、涩, 性微温。归肾、膀胱经。具有清热解毒, 利尿的功效。主治热淋, 尿浊, 疮疖疗毒, 皮肤皲裂。药理研究表明沙拐枣对于治疗小便混浊, 尿浊, 热淋, 皮肤皲裂具有较好疗效^[1]。笔者从95%的乙醇回流物中分离得到9个化合物, 根据理化常数、化学方法及谱学分析确定了它们的结构为阿魏酸(I)、香草醛(II)、异香草酸(III)、丁香酸(IV)、山柰酚(V)、槲皮素(VI)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(VII)、L-卫矛醇(VIII)、β-谷甾醇(IX)、胡萝卜苷(X)。其中化合物I~V、VII均为首次从本属分离得到。

1 仪器与材料

日本产 Yanaco MP-S3 显微熔点测定仪(温度计未校正), Bruker ARX-300 型核磁共振谱仪(瑞士)。大孔树脂 PDH100(河北沧州)、TLC 用硅胶 GF₂₅₄ (10~40 μm)、柱色谱硅胶 H(200~300 目)均为青岛海洋化工有限公司生产。色谱试剂为分析纯。沙拐枣购自安国, 并由张满来主任药师鉴定为蓼科植物沙拐枣 *Calligonum mongolicum* Turcz. 的全草。

2 提取和分离

沙拐枣 20.0 kg 的95%乙醇回流提取物 2.03 kg, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 醋酸乙酯部分(378 g)经硅胶柱, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 得化合物 I (79 mg)、II (58 mg)、III (52 mg)、IV (150 mg)、V (136 mg)、VI (360 mg)、VII (100 mg), 甲醇冲柱部分得化合物 VIII (120 g)。氯仿部分(349 g)经硅胶柱, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 得化合物

IX (538 mg)、X (259 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 淡黄色针晶(甲醇), mp 138~139 °C, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 表明存在酚羟基, 溴甲酚绿反应阳性, 表明存在羧酸。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道阿魏酸波谱数据比较基本一致^[2], 故鉴定该化合物为阿魏酸。

化合物 II: 无色针状结晶, mp 80~83 °C (甲醇), FeCl₃-K₃Fe(CN)₆ 试剂显色反应呈阳性, 说明该化合物含有酚羟基, Emerson 反应呈阴性, 说明酚羟基对位有取代基。¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz) δ: 6.91 (1H, d, J=8.2 Hz), 7.46 (1H, br. d, J=8.2 Hz), 7.35 (1H, br. s) 为 ABX 偶合系统的特征信号, δ 3.80 (3H, s) 为甲氧基信号, δ 10.23 (1H, s) 为酚羟基信号, δ 9.73 (1H, s) 为醛基上氢信号, 因此推断该化合物为香草醛。

化合物 III: 无色针晶, mp 242~245 °C。溴甲酚绿反应阳性, 表明有羧基存在; 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 表明含有酚羟基, Emerson 反应提示羟基对位无取代。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) 谱给出一个羧基质子信号: δ 12.51 (1H, br. s, -COOH), 酚基质子信号: δ 9.85 (1H, br. s, 3-OH), 此外, 化学位移 δ 7.43 (1H, br. s, H-2), 7.47 (1H, br. d, J=8.9 Hz, H-5) 和 6.85 (1H, d, J=8.9 Hz, H-6) 提示该化合物含有一个 ABX 系统; δ 3.81 (3H, s, 4-OCH₃), 提示尚有一个与苯环相连的甲氧基存在。与文献报道异香草酸波谱数据比较基本一致^[3,4], 故鉴定该化合物为异香草酸。

收稿日期: 2007-08-19

作者简介: 侯峰(1976-), 女, 主管药师, 主要从事药品检验、中成药质量标准及植物化学成分的研究。

Tel: (024)25425645 13386865687 E-mail: 10hou@163.com

化合物Ⅳ:无色针晶,mp 202~203℃。溴甲酚绿反应阳性,表明有羧基存在;三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,表明有酚羟基存在。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道丁香酸波谱数据比较基本一致^[5],故鉴定该化合物为丁香酸。

化合物Ⅴ:黄色粉末。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,表明有酚羟基存在;盐酸-镁粉反应阳性,表明该化合物为黄酮类化合物。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道山柰酚波谱数据比较基本一致^[6],故鉴定该化合物为山柰酚。

化合物Ⅵ:黄色粉末。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,提示有酚羟基存在;盐酸-镁粉反应阳性,提示该化合物为黄酮类化合物。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道槲皮素波谱数据比较基本一致^[7],故鉴定该化合物为槲皮素。

化合物Ⅶ:黄色针晶,mp 221~222℃(MeOH),盐酸-镁粉反应阳性,提示为一黄酮类化合物;FeCl₃-K₃Fe(CN)₆反应呈阳性,示有酚羟基存在;Molish反应呈阳性,酸水解给出β-D-Glc。¹H-NMR(DMSO-d₆,300 MHz)谱给出5个烯氢质子信号,组成一个AX系统[δ 6.26(1H,d,J=1.6 Hz,H-6),和δ 6.45(1H,d,J=1.6 Hz,H-8)]和一个ABX系统[δ 6.85(1H,d,J=8.7 Hz,H-5'),7.57(1H,br.d,J=8.7 Hz,H-6') and δ 7.58(1H,br.s,H-2')],在糖区给出了糖的端基质子信号δ 5.46(1H,d,J=7.5 Hz,H-1''),根据其偶合常数确定该苷键为β型;此外低场给出5-OH的特征信号δ 12.37(1H,s)。¹³C-NMR(DMSO-d₆,75 MHz)谱给出15个黄酮母核碳信号δ:156.6(C-2),133.3(C-3),177.6(C-4),161.3(C-5),98.5(C-6),164.9(C-

7),93.1(C-8),156.2(C-9),104.3(C-10),121.8(C-1'),115.8(C-2'),144.9(C-3'),148.1(C-4'),116.2(C-5'),121.5(C-6')及6个葡萄糖的碳信号。对比文献报道槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷波谱数据^[8],鉴定该化合物为槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物Ⅷ:白色粉末,有甜味,过碘酸反应阳性,IR ν_{max}^{KBr}(cm⁻¹):3 510~3 100(OH),2 932,2 916(CH₂),1 452,1 093,1 021,713与卫矛醇的IR标准光谱对照完全一致,故确定化合物Ⅷ为L-卫矛醇。

化合物Ⅸ:无色针状结晶,mp 139~142℃,与β-谷甾醇标准品共薄层Rf值一致,混溶点不下降,确定该化合物为β-谷甾醇。

化合物X:白色粉末,mp 297~299℃,与胡萝卜苷标准品共薄层Rf值一致,混熔点不下降,故确定该化合物为胡萝卜苷。

参考文献:

- [1] 南京药学院中草药学编写组. 中草药学[M]. 南京:江苏人民出版社,1977.
- [2] Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra [S]. USA: Sadtler Research Laboratories, 8112c.
- [3] 解军波,李萍. 四季青酚酸类化学成分研究[J]. 中国药科大学学报,2002,33(1):76-77.
- [4] 何明芳,孟正木,沃联群. 积雪草化学成分的研究[J]. 中国药科大学学报,2000,31(2):91-93.
- [5] 郎素梅,朱丹妮,余伯阳,等. 中药鬼箭羽降糖有效部位的药效学和化学研究[J]. 中国药科大学学报,2003,34(2):128-131.
- [6] 张培成,徐绥绪. 山楂化学成分研究[J]. 药学报,2001,36(10):754-757.
- [7] 叶敏,阎玉凝,乔梁,等. 中药菟丝子化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2002,27(2):115-117.
- [8] Petler A, Ward R, Lansgray T, et al. The carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of flavonoids and related compounds [J]. J Chem Soc Perkin Trans, 1976: 2475-2483.

《中草药》杂志 2008 年增刊征文启事

随着经济和文化全球化趋势的推进,中药走出国门,为世界、为人类服务的呼声越来越高。中药现代化标准化、国际化势在必行。为了推动中药材种植标准化,中药饮片可控性以及中药化学、中药药理和中药制剂的现代研究,《中草药》杂志编辑部拟于2008年10月编辑出版《中草药》杂志2008年增刊(有正式刊号,与正刊统一编号)。

凡未公开发表和未在国内、外会议报告过的研究论文和综述文章均属征集范围。征稿具体要求详见《中草药》杂志2008年第1期“投稿须知”。截稿日期为2008年7月底。论文寄至天津市鞍山西道308号《中草药》杂志编辑部,邮编300193,并在信封注明“征文”字样。论文经专家评审录用后,入编《中草药》杂志2008年增刊。

《中草药》杂志编辑部

沙拐枣的化学成分研究

作者：[侯峰](#), [郭汉文](#), [靳玲](#), [田金苗](#), [张满来](#)

作者单位：[侯峰, 郭汉文, 田金苗, 张满来\(辽宁省药品检验所, 辽宁, 沈阳, 110023\)](#), [靳玲\(沈阳药科大学, 辽宁, 沈阳, 110016\)](#)

刊名：[中草药](#) **ISTIC** **PKU**

英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)

年, 卷(期): 2008, 39(5)

被引用次数: 4次

参考文献(8条)

1. [南京药学院《中草药学》编写组](#) [中草药学](#) 1977
2. [Sadler Standard Carbon-13 NMR Spectra](#)
3. [解军波;李萍](#) [四季青酚酸类化学成分研究](#)[期刊论文]-[中国药科大学学报](#) 2002(01)
4. [何明芳;孟正木;沃联群](#) [积雪草化学成分的研究](#)[期刊论文]-[中国药科大学学报](#) 2000(02)
5. [郎素梅;朱丹妮;余伯阳](#) [中药鬼箭羽降糖有效部位的药效学和化学研究](#)[期刊论文]-[中国药科大学学报](#) 2003(02)
6. [张培成;徐绥绪](#) [山楂化学成分研究](#)[期刊论文]-[药学报](#) 2001(10)
7. [叶敏;阎玉凝;乔梁](#) [中药菟丝子化学成分研究](#)[期刊论文]-[中国中药杂志](#) 2002(02)
8. [Petler A;Ward R;Lansgray T](#) [The carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of flavonoids and related compounds](#) 1976

本文读者也读过(7条)

1. [邹礼根. 李锋. 赵芸. 柳爱春. ZOU Li-gen. LI Feng. ZHAO Yun. LIU Ai-chun](#) [拐枣水浸提液对嗜酒大白鼠体重增加和血液中乙醇、丙二醛含量及乙醇脱氢酶活性的影响](#)[期刊论文]-[食品研究与开发](#)2010, 31(9)
2. [康晓珊. 张永智. 潘伯荣. KANG Xiao-shan. ZHANG Yong-zhi. PAN Bo-rong](#) [沙拐枣属\(Calligonum L.\)分类学研究进展](#)[期刊论文]-[新疆大学学报\(自然科学版\)](#) 2007, 24(4)
3. [吕伟东](#) [沙拐枣属植物分类研究](#)[学位论文]2008
4. [贾春晓. 张峻松. 毛多斌. 张文叶](#) [拐枣种子油中脂肪酸的GC-MS分析](#)[期刊论文]-[分析科学学报](#)2004, 20(3)
5. [贾春晓. 熊卫东. 毛多斌. 张文叶. 孙晓丽. Jia Chunxiao. Xiong Weidong. Mao Duobin. Zhang Wenye. Sun Xiaoli](#) [拐枣果梗中有机酸成分的GC-MS分析](#)[期刊论文]-[中国食品学报](#)2005, 5(1)
6. [李维新. 何志刚. 林晓姿. 陆东和. LI Wei-Xin. HE Zhi-gang. LIN Xiao-zi. LU Dong-he](#) [拐枣的营养保健功能及其果汁饮料的研制](#)[期刊论文]-[食品科学](#)2005, 26(8)
7. [邹礼根. 柳爱春. 刘超. 赵芸](#) [拐枣水提取液对小白鼠解酒的作用](#)[期刊论文]-[浙江农业科学](#)2010(1)

引证文献(4条)

1. [罗川. 张万年](#) [米邦塔仙人掌化学成分研究\(I\)](#)[期刊论文]-[中草药](#) 2011(3)
2. [董琳. 刘明生. 王金辉. 张蕾. 沈硕. 张小坡. 关薇薇](#) [黎药-裸花紫珠氯仿萃取部位的化学成分](#)[期刊论文]-[中国医药导报](#) 2012(31)
3. [陶华明. 王隶书. 赵大庆. 朱全红. 刘永宏](#) [羊齿天门冬根中酚酸类化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#) 2011(11)
4. [孙丽仁. 何明珍. 冯育林. 陈康平. 简晖. 王跃生. 杨世林](#) [山蜡梅叶的化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#) 2009(8)

本文链接：http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200805010.aspx