

胡颓子叶化学成分研究

付义成, 王晓静*, 贾献慧, 李俊婕

(山东省医学科学院药物研究所, 山东 济南 250062)

胡颓子叶异名蒲颓叶, 为胡颓子属植物胡颓子 *Elaeagnus pungens* Thunb. 的干燥叶, 分布于长江流域以南各省区。胡颓子叶性酸, 平, 无毒。《本草纲目》中记载“胡颓子叶治: 肺虚, 短气。”已报道的从胡颓子叶中分离出的化学成分主要有黄酮和生物碱。为研究胡颓子叶的化学成分与活性之间的关系, 以更好地利用这一丰富的药用植物资源, 笔者对胡颓子叶进行了系统的化学成分研究, 从其乙醇提取物的石油醚及醋酸乙酯部位分离并鉴定了10个化合物, 分别为β-谷甾醇(I)、羽扇豆醇(II)、豆甾-4-烯-3,6-二酮(III)、水杨酸(IV)、没食子酸(V)、香草酸(VI)、山柰酚(VII)、山柰酚-3-O-β-D-6-O-(对羟基桂皮酰基)-吡喃葡萄糖苷(VIII)、甲基肌醇(IX)、胡萝卜苷(X)。化合物II~X为首次从该种植物中分离得到。

1 仪器和材料

熔点用X4型显微熔点仪测定(温度未校正); 核磁共振用Bruker Acance 600型核磁共振仪测定; 质谱用Agilent Trap VL型质谱仪测定。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。柱色谱用硅胶(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。胡颓子叶于2006年购于济南药业集团有限责任公司中药饮片厂, 经山东大学药学院陈沪宁副教授鉴定为 *Elaeagnus pungens* Thunb. 的干燥叶。

2 提取和分离

干燥的胡颓子叶15 kg, 用90%乙醇加热回流提取3次, 浓缩, 醇提物加水混悬后依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇反复萃取, 得石油醚萃取物295 g, 氯仿萃取物123 g, 醋酸乙酯萃取物123 g, 正丁醇萃取物350 g。将石油醚萃取物经常压硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯溶剂系统梯度洗脱, TLC检测, 合并相同组分, 再反复经硅胶柱色谱得到化合物I~III, 醋酸乙酯萃取物硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇溶剂系统梯度洗脱, 最后得到化合物IV~X。

3 结构鉴定

化合物I: 白色针状结晶(丙酮), mp 137.6~138℃。Liebermann-Burhard反应呈阳性。ESI-MS (m/z): 414.2(M^+), 397.3($M^+ - OH$, 基峰)。与β-谷甾醇对照品薄层色谱Rf值及显色行为一致, 且混合熔点不下降, 化合物I鉴定为β-谷甾醇。

化合物II: 白色针状结晶(石油醚), mp 214~215℃。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道的一致^[1,2], 故鉴定化合物II为羽扇豆醇。

化合物III: 白色片状结晶(石油醚), Liebermann-Burchard试验呈阳性反应。mp 161~162℃; ESI-MS: 正离子检测: 427[$M+H$]⁺; 负离子检测: 425[$M-H$]⁻, 相对分子质量426, 分子式C₂₉H₄₆O₂; ¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) δ: 6.17(s, H-4), 0.72(s, 18-CH₃), 1.16(s, H-19), 0.93(d, $J=6.5$ Hz, 21-CH₃), 0.84(d, $J=7.1$ Hz, 26-CH₃), 0.81(d, $J=7.0$ Hz, 27-CH₃), 0.84(t, $J=7.1$ Hz, 29-CH₃); ¹³C-NMR(150 MHz, CDCl₃) δ: 35.51(C-1), 33.97(C-2), 199.55(C-3), 125.44(C-4), 161.07(C-5), 202.42(C-6), 46.82(C-7), 39.10(C-8), 50.95(C-9), 34.19(C-10), 20.85(C-11), 39.81(C-12), 42.51(C-13), 55.81(C-14), 23.96(C-15), 28.01(C-16), 56.52(C-17), 11.96(C-18), 17.50(C-19), 36.02(C-20), 18.69(C-21), 33.79(C-22), 25.97(C-23), 45.76(C-24), 29.08(C-25), 19.82(C-26), 18.99(C-27), 23.03(C-28), 11.87(C-29)。以上数据与文献报道的一致^[3], 故鉴定化合物III为豆甾-4-烯-3,6-二酮。

化合物IV: 白色针晶(甲醇), mp 158~160℃; ESI-MS 正离子检测: 139[$M+H$]⁺, 负离子检测: 137[$M-H$]⁻, 相对分子质量为138, 结合碳谱和氢谱得分子式为C₇H₆O。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道的一致^[4], 鉴定化合物IV为水杨酸。

化合物V: 棕色针晶(甲醇), mp 236~238℃; FeCl₃显色反应呈阳性, ESI-MS 正离子检测: 193[$M+Na$]⁺, 负离子检测: 169[$M-H$]⁻, 相对分子

质量 170, 分子式 $C_7H_6O_5$ 。 1H -NMR 数据与文献报道的一致^[5], 鉴定化合物 V 为没食子酸。

化合物 VI: 白色针晶(甲醇), mp 203~205 °C; ESI-MS 正离子检测: $169[M+H]^+$, 负离子检测: $167[M-H]^-$, 相对分子质量为 168。 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献报道的一致^[6], 鉴定化合物 VI 为香草酸。

化合物 VII: 黄色粉末(甲醇), mp 274.0~276.0 °C, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 示为黄酮类化合物。ESI-MS 正离子检测: $287[M+H]^+$, 负离子检测: $285[M-H]^-$, 相对分子质量 286, 分子式 $C_{15}H_{10}O_6$ 。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道的一致^[7,8], 鉴定化合物 VII 为山奈酚。

化合物 VIII: 黄色粉末, mp 234~236 °C, 盐酸-镁粉反应显红色。ESI-MS 正离子检测: $617[M+Na]^+$, 负离子检测: $593[M-H]^-$, 相对分子质量 594, 分子式 $C_{30}H_{26}O_{13}$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 12.59(1H, s, 5-OH), 10.87(1H, s, 7-OH), 10.18(1H, s, 4-OH), 10.04(1H, s, 7"-OH), 8.01(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.86(2H, d, $J=8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.4(1H, d, $J=1.9$ Hz, H-8), 6.16(1H, d, $J=1.9$ Hz, H-6), 5.46(1H, d, $J=7.5$ Hz, glu H-1), 6.13(1H, d, $J=16.0$ Hz, p -OH-Cir H-2''), 6.80(2H, d, $J=8.3$ Hz, p -OH-Cin H-5'', 9''), 7.38(2H, d, p -OH-Cin, H-6'', 8'', 23''), 7.35(1H, d, H-3''); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 156.2(C-2), 132.9(C-3), 177.3(C-4), 161.0(C-5), 98.7(C-6), 164.0(C-7), 93.6(C-8), 156.3(C-9), 103.8(C-10), 120.6(C-1'), 130.7(C-2'), 115.0(C-3'), 159.7(C-4'), 115.0(C-5'), 130.7(C-6'), 100.8(glu C-1), 74.0(C-2), 76.1(C-3), 69.8(C-4), 74.1(C-

5), 62.8(C-6), 166.1(p -OH-Cin C-1''), 113.5(C-2''), 144.5(C-3''), 124.8(C-4''), 130.0(C-5''), 115.6(C-6''), 159.7(C-7''), 115.6(C-8''), 130.0(C-9'')。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道的一致^[9], 鉴定化合物 VIII 为山奈酚-3-O- β -D-6-D-(对羟基桂皮酰基)-吡喃葡萄糖苷。

化合物 IX: 白色块状结晶, mp 203~205 °C。 1H -NMR 数据与文献报道一致^[10], 鉴定化合物 IX 为甲基肌醇。

化合物 X: 白色粉末(氯仿-甲醇), mp 300~302 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。与胡萝卜苷对照品薄层色谱 R_f 值及显色行为一致, 且混合熔点不下降。化合物 X 鉴定为胡萝卜苷。

致谢: 核磁共振数据由山东大学药学院任建、马斌老师代测, 质谱数据由山东省医学科学院药物所刘拥军老师协助测定。

参考文献:

- [1] Sholichin M, Yamasaki K, Kasai R, *et al.* ^{13}C -NMR Nuclear magnetic resonance of lupine-type triterpenes, lupeol, betulin and betulinic acid [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28 (3): 1006-1008.
- [2] 袁立志, 孙启时. 蒙古栎化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(9): 548-549.
- [3] 毛士龙, 桑圣民, 劳爱娜, 等. 宝兴茅莓体成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12(5): 14-16.
- [4] 周伯庭, 李新中, 徐平声, 等. 广东紫珠地上部位化学成分研究 (I) [J]. 中南药学, 2004, 2(4): 238-239.
- [5] 尹凯, 高慧媛, 李行诺, 等. 皱皮木瓜的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(12): 760-763.
- [6] 邹建华, 杨峻山. 短瓣金莲的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(10): 733-735.
- [7] 周应军, 孙启时. 巴东栎化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 1999, 16(3): 194-197.
- [8] 李宁, 李锐, 杨世林, 等. 过山藤总黄酮的化学成分研究 (I) [J]. 沈阳药科大学学报, 2004, 21(2): 105-108.
- [9] 钟海军, 陈纪军, 王惠英, 等. 翻白叶的化学成分 [J]. 中草药, 2000, 31(7): 488-490.
- [10] 王明安, 王明奎, 彭树林, 等. 青檀树皮中的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13(6): 5-8.

金银花与山银花挥发性成分 GC-MS 的研究

王振中^{1,2}, 毕宇安², 尚强², 肖伟², 段金康¹

(1. 南京中医药大学, 江苏 南京 210029; 2. 江苏康缘药业股份有限公司, 江苏 连云港 222001)

金银花和山银花均属忍冬科植物, 分别收载于《中国药典》2005 年一部。金银花为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 的干燥花蕾或初开的花, 山银花为忍冬科植物灰毡毛忍冬 *L. macranthoides*

Hand. -Mazz.、红腺忍冬 *L. hypoglauca* Miq. 或华南忍冬 *L. confusa* DC. 的干燥花蕾或初开的花。两种药材均具有清热解毒、凉散风热之功效, 临床主要用于痈肿疮、喉痹、丹毒、热毒血痢、风热感冒、温

胡颓子叶化学成分研究

作者：[付义成](#)，[王晓静](#)，[贾献慧](#)，[李俊婕](#)
作者单位：[山东省医学科学院药物研究所, 山东, 济南250062](#)
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：1次

参考文献(10条)

1. [Sholichin M;Yamasaki K;Kasai R](#) [13C-NMR Nuclear magnetic resonance of lupine-type triterpenes, lupeol, betulin and betulinic acid](#) 1980 (03)
2. [袁久志;孙启时](#) [蒙古栎化学成分的研究](#) 1998 (09)
3. [毛士龙;桑圣民;劳爱娜](#) [宝兴矛筴体成分研究](#) [期刊论文]-[天然产物研究与开发](#) 2000 (05)
4. [周伯庭;李新中;徐平声](#) [广东紫珠地上部位化学成分研究 \(I\)](#) [期刊论文]-[中南药学](#) 2004 (04)
5. [尹凯;高慧媛;李行诺](#) [皱皮木瓜的化学成分](#) [期刊论文]-[沈阳药科大学学报](#) 2006 (12)
6. [邹建华;杨峻山](#) [短瓣金莲的化学成分研究](#) [期刊论文]-[中国药学杂志](#) 2005 (10)
7. [周应军;孙启时](#) [巴东栎化学成分研究](#) [期刊论文]-[沈阳药科大学学报](#) 1999 (03)
8. [李宁;李铄;扬世林](#) [过山蕨总黄酮的化学成分研究 \(I\)](#) [期刊论文]-[沈阳药科大学学报](#) 2004 (02)
9. [钟海军;陈纪军;王惠英](#) [翻白叶的化学成分](#) [期刊论文]-[中草药](#) 2000 (07)
10. [王明安;王明奎;彭树林](#) [青檀树皮中的化学成分](#) [期刊论文]-[天然产物研究与开发](#) 2001 (06)

本文读者也读过(10条)

1. [郭明娟. 江洪波. 田祥琴. 黄连. 黄静. GUO Ming-juan. JIANG Hong-bo. TIAN Xiang-qin. HUANG Lian. HUANG Jing](#) [胡颓子叶的化学成分](#) [期刊论文]-[华西药学杂志](#) 2008, 23 (4)
2. [赵鑫. 黄浩. 朱瑞良. ZHAO Xin. HUANG Hao. ZHU Rui-liang](#) [中药胡颓子叶的脂溶性化学成分研究](#) [期刊论文]-[中成药](#) 2006, 28 (3)
3. [付义成](#) [胡颓子叶化学成分及药理活性研究](#) [学位论文] 2008
4. [赵鑫. 朱瑞良. 姜标. 黄浩. ZHAO Xin. ZHU Rui-liang. JIANG Biao. HUANG Hao](#) [胡颓子有效部位化学成分研究](#) [期刊论文]-[中国中药杂志](#) 2006, 31 (6)
5. [黄浩. 赵鑫. 姜标. HUANG Hao. ZHAO Xin. JIANG Biao](#) [胡颓子科植物化学成分研究概况](#) [期刊论文]-[中草药](#) 2006, 37 (2)
6. [娄方明. 杨娟. 白志川. 武冰峰. LOU Fang-ming. YANG Juan. BAI Zhi-chuan. WU Bing-feng](#) [长叶胡颓子根茎化学成分研究 I](#) [期刊论文]-[中国中药杂志](#) 2006, 31 (12)
7. [张燕琴. 刘建萍](#) [大叶胡颓子茎化学成分预试及抑制亚硝化反应的检测](#) [期刊论文]-[安徽农业科学](#) 2010 (25)
8. [刘建萍. 由宝昌. 梁树乐. 姜宁. 王国辉. 王宁. 孙凯. 张燕琴. LIU Jian-ping. YOU Bao-chang. LIANG Shu-le. JIANG Ning. WANG Guo-hui. WANG Ning. SUN Kai. ZHANG Yan-qin](#) [大叶胡颓子根和茎化学成分预试的对比研究](#) [期刊论文]-[山东农业科学](#) 2010 (4)
9. [由宝昌. 刘建萍. 张晓晖. 于岩. 王金荣. 张燕琴. YOU Bao-chang. LIU Jian-ping. ZHANG Xiao-hui. YU Yan. WANG Jin-rong. ZHANG Yan-qin](#) [大叶胡颓子茎的化学成分预试及抗菌作用研究](#) [期刊论文]-[北方园艺](#) 2010 (10)
10. [刘建萍. 由宝昌. 张晓晖. 王国辉. 于岩. 王宁. 张雨辰](#) [大叶胡颓子根的化学成分预试及抗菌作用研究](#) [期刊论文]-[江苏农业科学](#) 2010 (3)

引证文献(1条)

1. 卢汝梅, 周媛媛, 韦建华 草龙化学成分的研究[期刊论文]-中草药 2009(9)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200805011.aspx