

子素、戈米辛N、五味子乙素和五味子丙素,其中五味子醇甲等7个成分验证了HPLC-DAD检测结果。由于方法的灵敏度等原因,五味子酯甲没有被HPLC-DAD检测出来。分析结果见表1。

表1 UPLC-MS/MS 分析结果

Table 1 Results of UPLC-MS/MS analysis

保留时间/min	准分子离子峰	相对分子质量	化合物
1.82	433 [M+H] ⁺	432	五味子醇甲
2.02	389 [M+H] ⁺	388	戈米辛J
2.12	417 [M+H] ⁺	416	五味子醇乙
3.04	559 [M+Na] ⁺	536	五味子酯甲
3.78	417 [M+H] ⁺	416	去氧五味子素
4.04	401 [M+H] ⁺	400	戈米辛N
4.12	401 [M+H] ⁺	400	五味子乙素
4.36	385 [M+H] ⁺	384	五味子丙素

3.3 含药血清中4种木脂素类成分的测定:以峰面积对进样量求得回归方程,五味子醇甲: $Y=492\ 127 X+143\ 005$, $r=0.999\ 7$, 线性范围为0.153 6~0.768 0 μg ; 五味子醇乙: $Y=3\ 978\ 969 X+125\ 625$, $r=0.999\ 6$, 线性范围为0.162 0~0.810 0 μg ; 去氧五味子素: $Y=7\ 698\ 902 X-33\ 501$, $r=0.999\ 8$, 线性范围为0.036 9~0.184 5 μg ; 五味子乙素: $Y=3\ 261\ 879 X-74\ 154$, $r=0.999\ 6$, 线性范

围为0.119 4~0.597 0 μg 。对5批含药血清进行了测定,结果五味子醇甲、五味子醇乙、去氧五味子素、五味子乙素4种成分的平均质量浓度分别为:(8.145 3 $\pm$ 1.020 2)、(6.604 5 $\pm$ 1.341 4)、(0.560 1 $\pm$ 0.137 5)、(5.933 0 $\pm$ 0.966 6) $\mu\text{g/mL}$ 。

参考文献:

- [1] 王喜军. 中药及中药复方的血清药物化学研究 [J]. 世界科学技术—中药现代化, 2002, 4(2): 1-4.
- [2] 周俊. 中药复方—天然组化化学库与多靶作用机理 [J]. 中国中西医结合杂志, 1998, 18(2): 67.
- [3] 赵建荣, 李晓玫. 中药复方物质基础研究的现状与进展 [J]. 中草药, 2003, 34(11): 963-966.
- [4] 邢东明, 潘卫松, 炎彬, 等. 从创新中药角度认识中药血清药化学 [J]. 中国中西医结合杂志, 2002, 22(6): 466-467.
- [5] 裴志华, 施忠, 李伟红, 等. 复方五仁醇胶囊的研制 [J]. 时珍国医国药, 2005, 16(10): 953-957.
- [6] 达坤林, 王陆军, 张兵, 等. 复方五仁醇胶囊治疗慢性乙型肝炎78例临床疗效观察 [J]. 时珍国医国药, 2006, 17(5): 798.
- [7] 裴志华, 丁安伟, 王陆军, 等. 复方五仁醇胶囊血清药化学研究 [J]. 中草药, 2006, 37(8): 1137-1140.
- [8] 裴志华, 丁安伟, 王陆军, 等. 复方五仁醇胶囊HPLC指纹图谱研究 [J]. 山东中医药大学学报, 2006, 30(5): 384-387.
- [9] 王彦涵. 五味子科系统学与五味子药物资源 [D]. 上海: 复旦大学, 2003.
- [10] 裴志华, 丁安伟, 王陆军, 等. 复方五仁醇胶囊主要成分的定性定量分析 [J]. 江苏中医药, 2008, 40(2): 65-67.

萱草根化学成分的分离与结构鉴定(Ⅱ)

杨中铎¹, 李涛¹, 彭程²

(1. 兰州理工大学生命科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 西北民族大学化工学院, 甘肃 兰州 730030)

摘要:目的 研究萱草 *Hemerocallis fulva* 根的化学成分。方法 用色谱方法进行分离纯化萱草根的氯仿和正丁醇提取物, 根据化合物的理化性质和光谱数据进行结构鉴定。结果 从萱草根的氯仿和正丁醇提取物中分离鉴定了10个化合物: 蒽萘噻(terresoxazine, I)、11-氧代- β -乳香酸(II)、何伯烷-6 α , 22-二醇(III)、海可皂苷元(IV)、谷甾-4-烯-3 β -醇(V)、谷甾-4-烯-3-酮(VI)、 ω -阿魏酰氧酸(ω -feruloyloxy acid, VII)、3,4-二羟基反式肉桂酸(VIII)、对甲基反式肉桂酸(IX)、香草酸(X)。结论 化合物I~N、VII为首次从该属植物中分得。

关键词: 百合科; 萱草属; 萱草根; 黄花菜

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)09-1288-03

Isolation and identification of chemical constituents in *Hemerocallis fulva* (Ⅱ)

YANG Zhong-duo¹, LI Tao¹, PENG Cheng²

(1. College of Life Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Institute of Chemical Engineering, Northwest University for Nationalities, Lanzhou 730030, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the roots of *Hemerocallis fulva*. **Methods**

收稿日期: 2007-12-28

基金项目: 兰州理工大学科研发展基金资助项目(SB08200605)

作者简介: 杨中铎(1976—), 男, 甘肃省临洮人, 副教授, 副主任药师, 博士, 现兰州理工大学生命科学与工程学院工作, 主要从事天然产物化学成分、有效成分提取分离, 天然酶抑制剂先导化合物的发现研究, 在该领域发表论著11篇, 其中SCI收录6篇, 申请国家发明专利2项。 Tel: (0931)2976387 E-mail: yangzhongduo@126.com

Compounds were isolated from the CHCl_3 and *n*-butanol fraction of the EtOH extract by repeated column chromatography and their structures were identified by spectral analysis and physicochemical properties.

Results From the CHCl_3 and *n*-butanol fraction of the EtOH extract in the roots of *H. fulva*, ten compounds were isolated and identified as terresoxazine (I), 11-keto- β -boswellic acid (II), hopane-6 α , 22-diol (III), hecogenin (IV), stigmast-4-en-3 β -ol (V), stigmast-4-en-3-one (VI), ω -feruloyloxy acid (VII), (*E*)-3, 4-dihydroxyl cinnamic acid (VIII), (*E*)-*p*-methyl cinnamic acid (IX), and vanillic acid (X).

Conclusion Compounds I—N, and VII are isolated and identified from the plants of *Hemerocallis* L. for the first time.

Key words: Liliaceae; *Hemerocallis* L.; the roots of *Hemerocallis fulva* (L.) L.; day lily

萱草根在我国民间是一种常见的中药,用于治疗小便不利、水肿、黄疸、淋病、吐血等症^[1]。笔者曾对该属植物的化学成分做过较为详尽的综述^[2],从文献中报道的已分到的化合物来看,主要为蒽醌类化合物及2,5-二氢呋喃酰胺衍生物等。为了寻找新的活性成分,对萱草 *Hemerocallis fulva* (L.) L. 根的氯仿提取物和正丁醇提取物分别进行了系统的研究。2003年笔者曾报道了从氯仿提取物中分离的12个化合物^[3],本实验将报道从氯仿和正丁醇提取物中分离鉴定的另外10个化合物,分别是蒺藜嗪(terresoxazine, I)、11-氧代- β -乳香酸(II)、何伯烷-6 α , 22-二醇(III)、海可皂苷元(IV)、谷甾-4-烯-3 β -醇(V)、谷甾-4-烯-3-酮(VI)、 ω -feruloyloxy acid(VII)、3,4-二羟基反式肉桂酸(VIII)、对甲基反式肉桂酸(IX)、香草酸(X),化合物I~N、VII为首次从该属植物中分得。

1 实验仪器和材料

核磁共振谱用Broker AM-400型核磁共振仪测定;EI-MS用MAT-711型质谱仪测定;熔点用Buchi 510熔点仪测定。薄层色谱及柱色谱所用硅胶(200~300目)均为中国青岛海洋化工集团公司生产;MCIGEL(CHP20-P, 75~150 μ 为日本三菱公司生产;DM-131大孔树脂为山东鲁抗化工有限公司生产;Sephadex LH-20、ODS(C_{18} Alltech 30~40 μm)均为Pharrnacia Sweden公司生产;实验试剂均为分析纯。

药材采自广西灵川,经复旦大学药学院生药教研室潘胜利教授鉴定为萱草 *Hemerocallis fulva* (L.) L. 的根。

2 提取和分离

50 kg 萱草根用95%乙醇回流提取3次,提取液浓缩得浸膏2.2 kg,浸膏用热水溶解,悬浮液依次用氯仿、正丁醇萃取3次得氯仿提取物247.5 g、正丁醇提取物150.0 g。氯仿提取物用环己烷-丙酮梯度洗

脱(20:1~1:1)得到13个部分XL1~XL13,再经Sephadex LH-20、硅胶等柱色谱反复分离纯化得化合物I(6 mg)、II(10 mg)、III(8 mg)、VI(10 mg)、VII(15 mg)、IX(5 mg)。其中化合物I分自XL13,化合物II、VI、IX分自XL11,化合物III分自XL8,化合物VII分自XL5。正丁醇提取物水溶解后,过DM-131大孔树脂,用水、95%乙醇洗脱。将95%乙醇洗脱部分用氯仿-甲醇(20:1~1:1)梯度洗脱得到7个部分XZ1-XZ7。再经Sephadex LH-20、MCIGEL、ODS及硅胶反复柱色谱纯化,得化合物IV(10 mg)、V(12 mg)、VIII(15 mg)、X(9 mg),其中化合物IV、V分自XZ2,化合物VIII分自XZ4,化合物IX分自XZ3。

3 结构鉴定

化合物I:无色粒状结晶,mp 194~196 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}=0.78(c\ 0.60, \text{丙酮})$, EI-MS m/z : 205[M]⁺(100), 176(16), 150(92), 122(52)。HR-EIMS m/z : (205.073 6 [M]⁺, calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$, 205.073 8); $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OCD}_3)\delta$: 1.96(1H, m, H-2), 2.07(1H, m, H-3), 2.50(2H, m, H-2, 3), 5.29(1H, dd, $J=6.2, 5.0$ Hz, H-3a), 5.01(1H, d, $J=15.2$ Hz, H-5), 4.84(1H, d, $J=15.2$ Hz, H-5), 6.61(1H, d, $J=2.6$ Hz, H-6), 6.75(1H, dd, $J=8.8, 2.6$ Hz, H-8), 8.13(1H, d, $J=8.8$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CD}_3\text{OCD}_3)\delta$: 171.18(C-1), 29.50(C-2), 25.01(C-3), 87.06(C-3a), 68.09(C-5), 126.24(C-5a), 111.29(C-6), 154.32(C-7), 114.49(C-8), 120.81(C-9), 127.59(C-9b)。以上数据与文献报道的蒺藜嗪的数据一致^[4],因此鉴定为蒺藜嗪。

化合物II:无色针晶(丙酮),mp 195~196 $^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)\delta$: 5.54(1H, br s, H-12), 4.07(1H, br s, H-3), 0.78(3H, d, $J=6.3$ Hz, H-29), 0.93(3H, br s, H-30), 0.81, 1.13, 1.18, 1.30, 1.34(各3H, s, H-23, 35, 26, 27, 28),结合文献^[3,5]鉴定为11-氧代- β -乳香酸。

化合物Ⅲ: 无色粒状结晶(丙酮), mp 223~225 °C; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.76, 0.86, 0.97, 1.01, 1.03, 1.15, 1.18, 1.20 (各 3H, s, H-23~30), 3.95 (1H, td, $J=9.7, 4.4$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 40.65 (C-1), 18.96 (C-2), 44.29 (C-3), 34.13 (C-4), 61.17 (C-5), 67.89 (C-6), 45.77 (C-7), 44.29 (C-8), 49.71 (C-9), 40.65 (C-10), 21.35 (C-11), 24.36 (C-12), 50.18 (C-13), 42.88 (C-14), 34.65 (C-15), 22.26 (C-16), 54.60 (C-17), 44.29 (C-18), 41.66 (C-19), 26.97 (C-20), 51.50 (C-21), 72.42 (C-22), 37.30 (C-23), 22.51 (C-24), 17.28 (C-25), 18.48 (C-26), 17.40 (C-27), 16.40 (C-28), 29.77 (C-29), 31.44 (C-30)。其波谱数据与文献报道的何伯烷-6 α , 22-二醇的数据一致^[67], 因此鉴定为何伯烷-6 α , 22-二醇。

化合物Ⅳ: 无色针晶, mp 253~255 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.04 (3H, s, H-18), 0.90 (3H, s, H-19), 1.06 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-21), 0.79 (3H, d, $J=6.3$ Hz, H-27), 4.38 (1H, m, H-16), 3.50 (1H, m, H-26a), 3.35 (1H, m, H-26b), 3.59 (1H, m, H-3)。结合文献^[7]中螺甾烷衍生物的波谱数据, 鉴定为海可皂苷元。

化合物Ⅴ: 无色针晶, mp 124~125 °C; EI-MS m/z : 414 [M^+] (100), 396 [$\text{M}-\text{H}_2\text{O}^+$] (48), 381 [$\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3^+$] (42), 329 (40), 302 (45), 273 (28), 255 (38), 213 (38), 107 (36); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 5.35 (1H, d, $J=5.1$ Hz, H-4), 3.52 (1H, m, H-3), 0.67 (3H, s, H-18), 1.04 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-21), 0.84 (3H, t, $J=7.0$ Hz, H-26), 0.81 (3H, d, $J=8.8$ Hz, H-27), 0.82 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-29)。其波谱数据与文献报道的谷甾-4-烯-3 β -醇的数据一致^[8], 故鉴定为谷甾-4-烯-3 β -醇。

化合物Ⅵ: 无色针晶(甲醇), mp 95~96 °C; EI-MS m/z : 412 [M^+] (48), 398 (18), 370 (16), 289 (24), 271 (15), 229 (60), 124 (100); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 5.72 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-4), 0.70 (3H, s, H-18), 1.18 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-21), 0.84 (3H, t, $J=6.8$ Hz, H-26), 0.81 (3H, d, $J=8.8$ Hz, H-27), 0.82 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-29)。其波谱数据与文献报道的谷甾-4-烯-3-酮的数据一致^[9], 故鉴定为谷甾-4-烯-3-酮。

化合物Ⅶ: 白色粉末, EI-MS m/z : 532 [M^+]

(4), 514 (8), 486 (16), 194 (24), 177 (56), 98 (60), 55 (100); 分子式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 6.91 (1H, d, $J=8.1$ Hz), 7.08 (1H, dd, $J=8.1, 1.9$ Hz), 7.03 (1H, d, $J=1.9$ Hz), 7.60 (1H, d, $J=16.0$ Hz), 6.29 (1H, d, $J=16.0$ Hz), 4.18 (2H, t, $J=6.7$ Hz), 1.24 (34H, Br s), 2.34 (2H, t, $J=7.4$ Hz), 1.65 (4H, m)。结合文献报道的波谱数据^[10]可定为 ω -feruloyloxy acid。

化合物Ⅷ: 无色针晶(乙醇), mp 194~198 °C (dec.)。 $^1\text{H-NMR}$ 数据与 3,4-二羟基反式肉桂酸的数据基本一致^[11], 故鉴定为 3,4-二羟基反式肉桂酸。

化合物Ⅸ: 无色针晶(乙醇), mp 198~200 °C。 $^1\text{H-NMR}$ 数据与对甲基反式肉桂酸的数据基本一致^[11], 故鉴定为对甲基反式肉桂酸。

化合物Ⅹ: 无色针晶(甲醇), mp 158~162 °C, 结合其理化性质及文献数据^[12]鉴定为香草酸, 与香草酸标准品对照多种溶剂系统展板 R_f 值一致, 混合熔点不下降。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典(下册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.
- [2] 杨中铎, 李援朝. 董草属植物化学成分及生物活性研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14(1): 93-97.
- [3] 杨中铎, 李援朝. 董草根化学成分的分离与结构鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2003, 13(1): 34-37.
- [4] Huang J W, Tan C H, Jiang S H, et al. Terresoxazine, a novel compound with benzoxazine skeleton from *Tribulus terrestris* [J]. *Chin Chem Lett*, 2004, 15(3): 305-306.
- [5] Pardhy R S, Bhattacharyya S C. β -Boswellic acid, acetyl- β -boswellic acid, acetyl-11-keto- β -boswellic acid and 11-keto- β -boswellic acid, four triterpene acids from the resin of *Boswellia Roxb.* [J]. *Indian J Chem*, 1978, 16B: 176-178.
- [6] Elix J A, Whitton A A, Jones A J. Triterpenes from the Lichen Genus *Physcia* [J]. *Aust J Chem*, 1982, 35(3): 641-647.
- [7] Williams D H. Solvent Effects in NMR spectroscopy - I, solvent shifts in some steroidal sapogenins [J]. *Tetrahedron*, 1965, 21(6): 1641-1645.
- [8] Gupta S, Ali M, Alam M S, et al. 24 β -Ethylcholest-4-en-3 β -ol from the roots of *Lawsonia inermis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(7): 2558-2560.
- [9] Greca M D, Monaco P, Previtera L. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(6): 1430-1435.
- [10] Ries-Kautt M, Kintzinger J P, Albrecht P. ω -Feruloyloxy acid, a novel class of polar lipids in plants [J]. *Naturwissenschaften*, 1988, 75(6): 305.
- [11] *Nuclear Magnetic Resonance Spectra* [S]. 1972.
- [12] Sakushima A, Coskun M, Maoka T. Hydroxybenzoic acids from *Boreava orientalis* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(1): 257-261.

萱草根化学成分的分​​离与结构鉴定(II)

作者: [杨中铎](#), [李涛](#), [彭程](#), [YANG Zhong-duo](#), [LI Tao](#), [PENG Cheng](#)
作者单位: [杨中铎, 李涛, YANG Zhong-duo, LI Tao \(兰州理工大学生命科学与工程学院, 甘肃, 兰州, 730050\)](#), [彭程, PENG Cheng \(西北民族大学化工学院, 甘肃, 兰州, 730030\)](#)
刊名: [中草药](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名: [CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年, 卷(期): 2008, 39(9)

参考文献(12条)

1. [江苏新医学院 中药大辞典](#) 1977
2. [杨中铎;李援朝](#) [董草属植物化学成分及生物活性研究进展](#)[期刊论文]-[天然产物研究与开发](#) 2002(01)
3. [杨中铎;李援朝](#) [萱草根化学成分的分​​离与结构鉴定](#)[期刊论文]-[中国药物化学杂志](#) 2003(01)
4. [Huang J W;Tan C H;Jiang S H](#) [Terresoxazine, a novel compound with benzoxazine skeleton from THbulus terrestris](#)[外文期刊] 2004(03)
5. [Pardhy R S;Bhattacharyya S C](#) [β-Boswellic acid, acetyl β-boswellic acid, acetyl-11-keto-β boswellic acid and 11-keto-β boswellic acid, four triterpene acids from the resin of Boswellia Roxb](#) 1978
6. [Elix J A;Whitton A A;Jones A J](#) [Triterpenes from the Lichen Genus Physcia](#)[外文期刊] 1982(03)
7. [Williams D H](#) [Solvent Effects in NMR spectroscopy- I, solvent shifts in some steroidal sapogenins](#)[外文期刊] 1965(06)
8. [Gupta S;Ali M;Alam M S](#) [24 β-Ethylcholest-4-en3 β-ol from the roots of Lawsonia inermis](#)[外文期刊] 1992(07)
9. [Greca M D;Monaco P;Previtera L](#) [Stigmasterols from Typha latifolia](#)[外文期刊] 1990(06)
10. [Ries-Kautt M;Kintzinger J P;Albrecht P](#) [ω-Feruloyloxy acid, a novel class of polar lipids in plants](#)[外文期刊] 1988(06)
11. [Nuclear Magnetic Resonance Spectra](#) 1972
12. [Sakushima A;Coskun M;Maoka T](#) [Hydroxybenzoic acids from Boreava orientalis](#)[外文期刊] 1995(01)

本文读者也读过(4条)

1. [杨中铎, 李涛, 李援朝, YANG Zhong-duo, LI Tao, LI Yuan-chao](#) [萱草根化学成分的研究](#)[期刊论文]-[中国中药杂志](#) 2008, 33(3)
2. [赵文彬, 刘金荣, 成玉杯, 许玉华, 杜华](#) [新疆萱草多糖的超声提取及含量测定](#)[期刊论文]-[中成药](#) 2005, 27(8)
3. [杨中铎, 李援朝](#) [萱草根化学成分的分​​离与结构鉴定](#)[期刊论文]-[中国药物化学杂志](#) 2003, 13(1)
4. [孙小媛, SUN Xiao-yuan](#) [黄皮洋葱和紫皮洋葱挥发油化学成分分析](#)[期刊论文]-[食品科学](#) 2008, 29(10)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200809003.aspx