

独一味的化学成分研究

桑育黎¹, 郝延军², 杨松松³

(1. 辽宁大学药学院, 辽宁 大连 110036; 2. 辽宁省食品药品检验所, 辽宁 沈阳 110023;

3. 辽宁中医药大学, 辽宁 沈阳 110032)

摘要:目的 研究独一味 *Lamiophlomis rotata* 的化学成分。方法 采用聚酰胺、硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱分离化合物, 运用理化性质及波谱数据确定化合物结构。结果 从独一味乙醇渗漉提取物中分得10个化合物。其中醇洗脱部位分得6个黄酮类化合物, 分别为木犀草素(I)、槲皮素(II)、异鼠李素(III)、芹菜素-7-O-葡萄糖苷(IV)、木犀草素-7-O-葡萄糖苷(V)、淫羊藿苷(VI); 水洗脱部位分得4个化合物, 分别为独一味素A(VII)、独一味素B(VIII)、 β -谷甾醇(IX)和软脂酸(X)。结论 化合物III、VI为首次从该属植物中分离得到。

关键词:独一味; 黄酮; 结构鉴定

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)11-1622-03

独一味为唇形科独一味属多年生草本植物, 其根、根茎及全草入药, 具有镇痛止血、活血化瘀、抗菌消炎、扶正固本和提高免疫抗肿瘤等功效。笔者对其化学成分进行研究, 从中得到10个化合物, 运用现代波谱技术分析, 确定其结构分别为木犀草素(I)、槲皮素(II)、异鼠李素(III)、芹菜素-7-O-葡萄糖苷(IV)、木犀草素-7-O-葡萄糖苷(V)、淫羊藿苷(VI)、独一味素A(VII)、独一味素B(VIII)、 β -谷甾醇(IX)和软脂酸(X)。其中化合物III、VI为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

XTA显微熔点测定仪; 瑞士 Bruker ARX-300 和瑞士 Bruker AVANCE-600 型核磁共振光谱仪, DMSO 为溶剂, TMS 为内标; 柱色谱用硅胶 G (200~300 目) 为青岛海洋化工有限公司生产, 柱色谱用聚酰胺(40 目) 为惠州市华聚塑化科技有限公司生产, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。试剂均为分析纯。

药材经辽宁中医药大学药用植物教研室王冰教授鉴定为唇形科植物独一味 *Lamiophlomis rotata* (Benth.) Kudo 的干燥茎叶。

2 提取和分离

独一味粉碎后, 过20目筛, 取5 kg, 用70%乙醇渗漉, 合并乙醇渗漉液, 减压回收乙醇, 浸膏加水稀释, 取上清液, 经聚酰胺柱色谱分离, 得乙醇洗脱部分和水洗脱部分, 进一步用硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 等方法分离, 以石油醚-丙酮、氯仿-甲醇梯度

洗脱, 得到化合物 I~X。

3 结构鉴定

化合物 I: 淡黄色粉末, mp 328~330 °C (乙醇)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 12.99 (1H, s, 5-OH), 7.41 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.43 (1H, dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5'), 6.45 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 6.68 (1H, s, H-3); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 165.1 (C-2), 103.1 (C-3), 182.0 (C-4), 161.9 (C-5), 99.4 (C-6), 164.2 (C-7), 94.3 (C-8), 157.7 (C-9), 103.9 (C-10), 121.7 (C-1'), 116.4 (C-2'), 150.4 (C-3'), 146.2 (C-4'), 113.7 (C-5'), 119.4 (C-6')。 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据同文献报道^[1] 基本一致, 故鉴定为木犀草素。

化合物 II: 黄色粉末, mp 314~315 °C。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 12.15 (1H, s, 5-OH), 7.82 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.70 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.99 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.51 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-8), 6.25 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-6); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 146.0 (C-2), 135.8 (C-3), 175.6 (C-4), 156.8 (C-5), 98.3 (C-6), 164.0 (C-7), 93.5 (C-8), 161.4 (C-9), 103.2 (C-10), 122.8 (C-1'), 115.3 (C-2'), 144.9 (C-3'), 147.4 (C-4'), 114.8 (C-5'), 120.5 (C-6')。 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据同文献报道基本一致^[2], 故鉴定为槲皮素。

化合物 III: 淡黄色粉末, mp 314~315 °C, FeCl₃

收稿日期: 2008-03-23

作者简介: 桑育黎(1973-), 女, 辽宁大学药学院讲师, 生药学博士, 从事中药活性成分研究。

Tel: (024)62202612 E-mail: ylsang1973@163.com

反应阳性, $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.45 (1H, s, 5-OH), 10.75 (1H, s, 7-OH), 9.72 (1H, s, 3-OH), 9.42 (1H, s, 4'-OH), 7.74 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 7.68 (1H, dd, $J=8.1, 2.1$ Hz, H-6'), 6.93 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 6.46 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 3.83 (3H, s, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 147.2 (C-2), 135.8 (C-3), 175.8 (C-4), 156.7 (C-5), 99.1 (C-6), 163.8 (C-7), 93.5 (C-8), 160.6 (C-9), 102.9 (C-10), 121.9 (C-1'), 115.3 (C-2'), 146.5 (C-3'), 148.7 (C-4'), 111.73 (C-5'), 121.5 (C-6'), 55.7 (-OCH₃)。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据同文献报道^[3]基本一致, 故鉴定为异鼠李素。

化合物N: 淡黄色粉末, mp 226~228 °C, $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.39 (1H, s, 4'-OH), 7.96 (2H, d, H-2', 6'), 6.96 (2H, d, H-3', 5'), 6.86 (1H, s, H-3), 6.83 (1H, s, H-8), 6.44 (1H, s, H-6), 5.39 (1H, s, Glc-H-1)。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.2 (C-2), 103.7 (C-3), 181.9 (C-4), 161.3 (C-5), 99.6 (C-6), 162.9 (C-7), 94.7 (C-8), 156.9 (C-9), 105.3 (C-10), 120.5 (C-1'), 128.5 (C-2'), 115.9 (C-3'), 161.0 (C-4'), 115.9 (C-5'), 128.5 (C-6'), 99.8 (C-1''), 73.0 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.4 (C-4''), 77.1 (C-5''), 60.4 (C-6'')。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据同文献报道^[2]基本一致, 确定为芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物V: 淡黄色粉末, mp 257~258 °C。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.9 (1H, s, 5-OH), 7.42 (2H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.91 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5'), 7.46 (1H, dd, $J=8.3, 2.0$ Hz, H-6'), 6.75 (1H, s, H-3), 6.79 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.44 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.09 (1H, d, Glc-H-1)。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.3 (C-2), 103.8 (C-3), 181.8 (C-4), 161.5 (C-5), 99.0 (C-6), 163.4 (C-7), 94.1 (C-8), 157.7 (C-9), 104.2 (C-10), 123.8 (C-1'), 110.8 (C-2'), 149.6 (C-3'), 149.7 (C-4'), 115.1 (C-5'), 119.9 (C-6'), 99.8 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.6 (C-3''), 68.8 (C-4''), 77.1 (C-5''), 60.5 (C-6'')。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据同文献报道^[2]基本一致, 确定为木犀草素-7-O-葡萄糖苷。

化合物VI: 淡黄色粉末, mp 285 °C。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.57 (1H, s, 5-OH), 7.90 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-2'), 7.90 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6'), 7.13 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 7.13 (1H, d, $J=8.4$

Hz, H-3'), 6.63 (1H, s, H-6), 3.85 (3H, s, -OCH₃), 4.74 (2H, d, $J=4.9$ Hz, H-1''), 5.17 (1H, t, H-2''), 1.68 (3H, s, H-4''), 1.60 (3H, s, H-5''), 5.06 (1H, d, Glc-H-1), 5.28 (1H, d, Rha-H-1), 0.79 (3H, d, $J=6$ Hz, Rha-H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 157.4 (C-2), 134.7 (C-3), 178.3 (C-4), 159.1 (C-5), 98.2 (C-6), 160.6 (C-7), 108.3 (C-8), 153.1 (C-9), 105.6 (C-10), 122.2 (C-1'), 130.6 (C-2'), 114.1 (C-3'), 161.5 (C-4'), 114.1 (C-5'), 130.6 (C-6'), 21.5 (C-1''), 122.3 (C-2''), 131.2 (C-3''), 25.5 (C-4''), 17.9 (C-5''), 55.6 (-OCH₃), 102.1 (Rha-C-1), 70.1 (Rha-C-2), 70.8 (Rha-C-3), 71.1 (Rha-C-4), 69.7 (Rha-C-5), 17.5 (Rha-C-6), 100.6 (Glc-C-1), 73.4 (Glc-C-2), 76.6 (Glc-C-3), 70.4 (Glc-C-4), 77.2 (Glc-C-5), 60.7 (Rha-C-6)。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据同文献报道^[4]基本一致, 故鉴定为淫羊藿苷(icariin)。

化合物VII: 白色结晶, 相对分子质量为242, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$, $^1\text{H-NMR}$ δ : 7.39 (1H, s, H-3), 4.52 (1H, d, H-1), 1.39 (3H, s, H-10), 3.63 (3H, s, H-12)。 $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 153.2 (C-3), 106.5 (C-4), 94.7 (C-1), 168.7 (C-4), 51.4 (C-12), 77.4 (C-6), 63.1 (C-7), 60.8 (C-8), 44.6 (C-5), 36.5 (C-9), 17.7 (C-10)。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定为独一味素A (lamiophlomiol A)。

化合物VIII: 白色结晶, 相对分子质量为242, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$, $^1\text{H-NMR}$ δ : 7.35 (1H, d, H-3), 5.51 (1H, t, H-1), 1.36 (3H, s, H-10), 3.65 (3H, s, H-12), 3.63 (3H, s, H-12)。 $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 151.5 (C-3), 107.5 (C-4), 90.5 (C-1), 168.8 (C-4), 51.4 (C-12), 76.4 (C-6), 64.3 (C-7), 61.7 (C-8), 42.9 (C-5), 34.7 (C-9), 15.2 (C-10)。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定为独一味素B (lamiophlomiol B)。

化合物IX: 白色片状结晶, 相对分子质量为414, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$; $^{13}\text{C-NMR}$ δ : 11.8 (C-29), 11.9 (C-18), 18.7 (C-21), 19.0 (C-19), 19.3 (C-26), 19.8 (C-27), 21.0 (C-11), 23.0 (C-28), 24.3 (C-15), 26.0 (C-23), 28.2 (C-12), 29.1 (C-25), 31.6 (C-2), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 33.9 (C-22), 36.1 (C-20), 36.5 (C-10), 37.2 (C-1), 39.7 (C-16), 42.2 (C-4), 42.2 (C-13), 45.8 (C-24), 50.1 (C-9), 56.7 (C-14), 71.8 (C-3), 121.7 (C-6), 140.7 (C-5), 56.0 (C-17)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物X:白色粒状结晶,相对分子质量为256,分子式 $C_{16}H_{32}O_2$ 。 ^1H-NMR δ : 2.34 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-2), 1.64 (2H, m), 1.25~1.31 (多个H), 0.89 (3H, m, H-16); $^{13}C-NMR$ δ : 180.5 (C-1), 34.1, 31.9, 24.7, 29.1, 29.7, 22.7, 14.1 为长链脂肪碳的信号。 ^1H-NMR 和 $^{13}C-NMR$ 数据同文献报道基本一致^[7],故鉴定为软脂酸(palmitic acid)。

参考文献:

- [1] 凌云,何板作,鲍燕燕,等.浮萍的化学成分研究[J].中草药,1999,30(2):88.

- [2] 石心红,陈华贺,孔令义.沙棘化学成分的研究[J].中国药理学杂志,2007,42(4):252-255.
[3] 杨念云,段金康,李萍,等.金钱草中黄酮类化合物的分离与结构鉴定[J].中国药理学杂志,2006,41(21):1621-1624.
[4] 韩冰,沈彤,鞠建华,等.黑岭淫羊藿化学成分的研究[J].中国药理学杂志,2002,37(10):740-742.
[5] 易进海,颜贤忠,罗泽渊,等.藏药独一味根化学成分的研究[J].药学报,1990,26(1):37-41.
[6] 唐萍,吴海燕.中药川赤芍的化学成分研究[J].中药材,2005,28(9):775-777.
[7] 徐向军,左玲霞,祁伟宏,等.皇冠果籽化学成分分离提取[J].化工时刊,2006,20(9):45-47.

荊柃的化学成分研究

陆亚男,徐正仁,柴兴云,任宏燕,屠鹏飞*

(北京大学药学院 天然药物学系,北京 100083)

摘要:目的 对荊柃*Scolopia chinensis*的化学成分进行研究。方法 采用多种色谱方法进行分离,通过NMR等波谱方法结合其他化学方法鉴定化合物的结构。结果 从荊柃中分离得到9个化合物,分别为木栓酮(I)、正三十一烷(II)、正三十一碳醇(III)、阿魏酸二十八酯(IV)、香草酸(V)、对羟基苯甲酸(VI)、二十八烷醇(VII)、 β -谷甾醇(VIII)、胡萝卜苷(IX)。结论 化合物I~IX均为首次从该属植物中分离得到。

关键词:荊柃大风子科;阿魏酸二十八酯

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2008)11-1624-03

荊柃*Scolopia chinensis* (Lour.) Clos 又名红狗牙、有勒鸡刺等,为大风子科(Flacourtiaceae)荊柃属植物。在我国主要分布于福建、广东、广西等地。具有活血祛瘀,消肿止痛的功效,主治跌打损伤,骨折,痈肿,乳汁不通,风湿骨痛^[1]。到目前为止,尚没有关于该植物化学成分的研究报道。为研究荊柃的化学成分,寻找新的活性天然产物,笔者对荊柃进行了化学成分的研究。从荊柃茎的乙醇提取物中分离得到9个化合物,运用化学和波谱学方法鉴定为木栓酮(I)、正三十一烷(II)、正三十一碳醇(III)、阿魏酸二十八酯(IV)、香草酸(V)、对羟基苯甲酸(VI)、二十八烷醇(VII)、 β -谷甾醇(VIII)、胡萝卜苷(IX)。除化合物I外,均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

X-4型显微熔点测定仪;OFR300型核磁共振仪(TMS内标);HP-1100型液相色谱-质谱仪(LC/DAD/MSD System, ESI Mode);Sephadex LH-20(Pharmacia公司生产),薄层色谱及柱色谱硅

胶(青岛海洋化工厂生产);其他试剂均为分析纯。

荊柃干燥茎采自广西南宁市,经广西药材公司张超良鉴定为大风子科荊柃属植物荊柃*S. chinensis* (Lour.) Clos。凭证标本存放于北京大学中医药现代研究中心标本室。

2 提取与分离

荊柃茎57.8 kg,用80%乙醇回流提取2次,每次2 h,提取液减压回收乙醇并浓缩得总浸膏。将浸膏分布于水中,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,石油醚部分(67 g)上硅胶柱色谱,依次以石油醚-醋酸乙酯(9:1,5:1,1:1)洗脱,得到8个流份(Fr.1~8)。从Fr.4中析出白色结晶,得到化合物I(110 mg);Fr.4(4 g)经硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(10:1)洗脱,得化合物II(10 mg);Fr.1(3 g)上硅胶柱,以石油醚-醋酸乙酯(15:1)洗脱,得到化合物III(210 mg);Fr.5(4.2 g)上硅胶柱,以石油醚-氯仿-醋酸乙酯(10:1:1)洗脱,得化合物IV(38 mg)。

醋酸乙酯部分(248 g)进行硅胶柱色谱分离,以

收稿日期:2008-04-14

作者简介:陆亚男(1976-),女,吉林通化人,北京大学药学院博士研究生,研究方向为天然活性成分与新药研究。

E-mail: yananlu76@gmail.com

* 通讯作者 屠鹏飞 Tel: (010)82802750 E-mail: pengfeitu@vip.163.com