

美丽蛇根草的化学成分研究

黄艳丽^{1,2}, 项伟¹, 宋启示^{1*}

(1. 中国科学院西双版纳热带植物园, 云南 昆明 650223; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:目的 研究美丽蛇根草 *Ophiorrhiza rosea* 的化学成分。方法 美丽蛇根草用 90% 甲醇浸提, 然后采用硅胶、氧化铝和大孔吸附树脂、MCI 几种柱色谱进行分离纯化, 根据波谱分析 (MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR) 鉴定化学结构。结果 分离得到 11 个化合物, 结构分别鉴定为 Harman (), 2-羟基-3-羟甲基蒽醌 (), 1-羟基-2-羟甲基蒽醌-3-O-β-D-葡萄糖苷 (), 1-羟基-2-羟甲基蒽醌-3-O-β-D-樱草糖苷 (), 乌苏酸 (), 3α, 19, 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸 (), 19, 23-二羟基-3-氧代-12-烯-28-乌苏酸 (), 3α, 24-二羟基-12-烯-28-齐墩果酸 (), 3, 20-环氧-3α, 16-二羟基-15-氧代-7-海松烯-19, 6-内酯 (), β-豆甾醇-3-O-β-D-葡萄糖苷 (), β-谷甾醇 ()。结论 对美丽蛇根草的化学成分进行研究发现其含有大量的生物碱 Harman、多种三萜和蒽醌。

关键词: 美丽蛇根草; 生物碱; 蒽醌类; 三萜类

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)04-0519-03

Chemical constituents of *Ophiorrhiza rosea*HUANG Yan-li^{1,2}, XIANG Wei¹, SONG Qi-shi¹

(1. Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Ophiorrhiza rosea*. **Methods** The chemical constituents in *O. rosea* were extracted with 90% methanol, isolated and purified by column chromatography on silica gel, alumina gel, MCI gel, and macroporous resin adsorption. All the compounds were identified based on spectral analyses (MS, ¹H-NMR, and ¹³C-NMR). **Results** Eleven compounds were isolated from *O. rosea*. They were characterized as Harman (), 2-hydroxy-3-hydroxymethylanthraquinone (), 1-hydroxy-2-hydroxymethylanthraquinone-3-O-β-D-glucoside (), 1-hydroxy-2-hydroxymethylanthraquinone-3-O-β-D-primeveroside (), ursolic acid (), 3α, 19, 24-trihydroxy-12-ursen-28-oic acid (), 19, 23-dihydroxy-3-oxo-12-ursen-28-oic acid (), 3α, 24-dihydroxy-12-oleanen-28-oic acid (), 3, 20-epoxy-3α, 16-dihydroxy-15-oxo-7-pimaren-19, 6-olide (), β-stigmasterol-3-O-β-D-glucoside (), and β-sitosterol (). **Conclusion** This is the first report on the chemical constituents of *O. rosea* to find that it contains plentiful alkaloid Harman, multiform of triterpenes and anthraquinones.

Key words: *Ophiorrhiza rosea* Hook. f.; alkaloids; anthraquinones; triterpenes

美丽蛇根草 *Ophiorrhiza rosea* Hook. f. 是茜草科蛇根草属植物, 亚灌木, 产于云南和西藏等海拔 1 300~2 100 m 的阔叶林下。本属植物多具有治疗咳嗽、扭伤、月经不调、蛇毒和镇痛的作用^[1], 而且富含生物碱类成分, 一些吲哚类生物碱还具有抗癌活性^[2,3], 开发前景较好。美丽蛇根草的化学成分目前未见报道。为促进其开发利用, 本实验对其化学成分进行了研究, 共分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 Harman (), 2-羟基-3-羟甲基蒽醌 (2-hydroxy-3-

hydroxymethylanthraquinone,)、1-羟基-2-羟甲基蒽醌-3-O-β-D-葡萄糖苷 (1-hydroxy-2-hydroxymethylanthraquinone-3-O-β-D-glucoside,)、1-羟基-2-羟甲基蒽醌-3-O-β-D-樱草糖苷 (1-hydroxy-2-hydroxymethylanthraquinone-3-O-β-D-primeveroside,)、乌苏酸 (ursolic acid,)、3α, 19, 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸 (3α, 19, 24-trihydroxy-12-ursen-28-oic acid,)、19, 23-二羟基-3-氧代-12-烯-28-乌苏酸 (19, 23-dihydroxy-3-oxo-12-ursen-28-oic acid,)、3α, 24-二羟基-12-烯-28-

* 收稿日期: 2008-06-02

基金项目: 中国科学院“西部之光”人才培养计划重点项目

作者简介: 黄艳丽, 女, 药物化学在读硕士。E-mail: huangyl@xtbg.ac.cn

* 通讯作者: 宋启示 E-mail: songqs@xtbg.ac.cn

齐墩果酸(3 α , 24-dihydroxy-12-oleanen-28-oic acid,)、3,20-环氧-3 α ,16-二羟基-15-氧代-7-海松烯-19,6-内酯(3, 20-epoxy-3 α , 16-dihydroxy-15-oxo-7-pimar-19,6-olide,), β -豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷(β -stigmasterol-3-O- β -D-glucoside,), β -谷甾醇(β -sitosterol,)。其中,化合物 为生物碱,化合物 ~ 为蒽醌类,化合物 ~ 为萜类,化合物 和 为甙类。

1 仪器和材料

显微熔点仪 XTRC-1;核磁共振仪 Bruker AM-400,DRX-500(内标 TMS);Finnigan Trace DSQ 四极杆质谱仪;硅胶(80~100目,200~300目),薄层硅胶板(100 mm×50 mm),色谱用中性氧化铝(均为青岛海洋化工厂生产);大孔树脂 DM-130(山东鲁抗医药股份有限公司生产);MCI 凝胶(三菱化学株式会社生产)。

样品采自云南省贡山县山区,由中国科学院西双版纳热带植物园宋启示教授鉴定为美丽蛇根草 *Ophiorrhiza rosea* Hook. f.。

2 提取和分离

美丽蛇根草全株晾干,粉碎,得粗粉 20 kg。用 90%甲醇冷提 4 次,每次 24 h,合并浸提液,蒸干,加水制成悬浮液。用石油醚、氯仿、正丁醇依次萃取,各 4 次,蒸干各部萃取液,得石油醚浸膏 114 g,氯仿浸膏 40 g,正丁醇浸膏 167 g。

正丁醇浸膏上大孔吸附树脂柱,以甲醇-水(0~100%)梯度洗脱。甲醇-水 100~30% 洗脱部分合并后上硅胶柱,以氯仿-甲醇(1~0~0~1)梯度洗脱。合并氯仿-甲醇 100~5% 洗脱部分,经中性氧化铝柱纯化,得化合物 (80 mg);合并氯仿-甲醇 100~10% 洗脱部分,经硅胶柱反复纯化,得化合物 (32 mg);合并氯仿-甲醇 100~50~0~1% 洗脱部分,多次硅胶柱纯化,吡啶重结晶得化合物 (52 mg)和 (28 mg)。大孔吸附树脂柱甲醇-水 100~0% 洗脱部分合并后上硅胶柱,氯仿-甲醇 100~8% 等度洗脱,甲醇重结晶得化合物 (94 mg)和 (33 mg)。

氯仿浸膏上硅胶柱,以石油醚-丙酮(1~0~0~1)梯度洗脱。100~10% 洗脱部分得到化合物 (3.82 g)、(237 mg);100~20% 洗脱部分再次上硅胶柱纯化,石油醚-丙酮 100~20% 等度洗脱,甲醇重结晶得到化合物 (27 mg);100~30~100~40% 洗脱部分再次上硅胶柱,以石油醚-丙酮(100~20~100~40%)梯度洗脱,反复纯化,得到化合物 (19 mg)和 (22 mg)。

3 结构鉴定

化合物 :无色针晶,mp 237~238 (甲醇)。EI-MS m/z (%) : 182 (M^+ , 100), 183 (25), 181 (53), 154 (28), 127 (12), 155 (11), 91 (8), 结合 1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据确定分子式为 $C_{12}H_{10}N_2$ 。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.84 (3H, s, CH_3), 7.26~7.30 (1H, m, H-6), 7.49~7.54 (2H, m, H-7, 8), 7.87 (1H, d, J = 5.4 Hz, H-4), 8.13 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-5), 8.40 (1H, d, J = 5.4 Hz, H-3), 10.11 (1H, s, H-9); ^{13}C -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 141.9 (C-1), 138.2 (C-3), 113.0 (C-4), 128.3 (C-4a), 122.0 (C-4b), 121.8 (C-5), 120.0 (C-6), 128.1 (C-7), 111.7 (C-8), 140.4 (C-8a), 134.8 (C-9a), 20.3 (CH_3)。以上数据与文献报道的生物碱 Harman 波谱数据一致^[4],故鉴定化合物 为 Harman。

化合物 :黄色针晶,mp 310~315 (甲醇),分子式 $C_{15}H_{10}O_4$ 。 1H -NMR(400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 8.21 (1H, s, H-4), 8.12~8.16 (2H, m, H-6, 7), 7.85~7.88 (2H, m, H-5, 8), 7.51 (1H, s, H-1), 4.57 (2H, s, CH_2O); ^{13}C -NMR(400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 111.3 (C-1), 159.7 (C-2), 133.1 (C-3), 126.3 (C-4), 126.7 (C-5), 134.5 (C-6), 134.0 (C-7), 126.6 (C-8), 182.7 (C-9), 181.6 (C-10), 133.5 (C-8a), 133.3 (C-10a), 125.1 (C-4a), 136.4 (C-9a), 57.9 (CH_2O)。 1H -NMR数据与文献报道的 2-羟基-3-羟甲基蒽醌一致^[5],故鉴定化合物 为 2-羟基-3-羟甲基蒽醌。

化合物 :黄色粉末,mp 244~245 (甲醇),分子式 $C_{21}H_{20}O_{10}$ 。 1H -NMR(400 MHz, C_5D_5N) δ : 8.26~8.28 (2H, m, H-5, 8), 8.12 (1H, s, H-4), 7.64~7.69 (2H, m, H-6, 7), 5.35 (1H, d, J = 11.52 Hz, CH_2 -a), 5.20 (1H, d, J = 11.67 Hz, CH_2 -b), 5.84 (1H, d, J = 6.02 Hz, 糖端基质子); ^{13}C -NMR(400 MHz, C_5D_5N) δ : 163.0 (C-1), 125.4 (C-2), 163.7 (C-3), 108.0 (C-4), 127.4 (C-5), 134.6 (C-6), 134.4 (C-7), 127.0 (C-8), 187.8 (C-9), 182.0 (C-10), 133.6 (C-8a), 133.8 (C-10a), 133.6 (C-4a), 112.4 (C-9a), 52.7 (CH_2O), 103.1 (C-1), 75.0 (C-2), 78.3 (C-3), 71.0 (C-4), 79.3 (C-5), 62.3 (C-6), 以上数据与文献报道的 1-羟基-2-羟甲基蒽醌-3-O- β -D-葡萄糖苷波谱数据一致^[6],故鉴定化合物 为 1-羟基-2-羟甲基蒽醌-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 :黄色粉末,mp 209~210 (甲醇),分子式 $C_{27}H_{30}O_{14}$ 。其 1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据与化合物 比较相似,只是蒽醌 3 位连的是双糖,因此化

学位略有不同;对照已知化合物 1-羟基-2-羟甲基蒽醌-3-O-β-D-樱草糖苷的波谱数据^[3],两者一致,故鉴定化合物 为 1-羟基-2-羟甲基蒽醌-3-O-β-D-樱草糖苷。

化合物 :白色粉末,mp 291 (甲醇),分子式 $C_{30}H_{48}O_3$ 。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与已知化合物 乌苏酸波谱数据一致^[7],故化合物 鉴定为乌苏酸。

化合物 :无色针晶,mp 272~274 (氯仿),分子式 $C_{30}H_{48}O_5$ 。¹H-NMR(500 MHz, C_5D_5N)中,有一个烯质子 δ 5.61(1H, s, H-12),5个甲基单峰 δ 1.65,1.62,1.42,1.12,0.99;1个甲基双峰 δ 1.10。与已知化合物 3α,19,24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸波谱数据比较^[8],¹H-NMR和¹³C-NMR都一致,故鉴定化合物 为 3α,19,24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸。

化合物 :白色粉末,mp 215~217 (甲醇),分子式 $C_{30}H_{46}O_5$ 。¹H-NMR(500 MHz, C_5D_5N)中有一个烯质子 δ 5.62(1H, s, H-12);5个甲基单峰 δ 1.65,1.43,1.13,1.03,0.92;1个甲基双峰 δ 1.11。¹³C-NMR(500 MHz, C_5D_5N)δ:37.9(C-1),36.4(C-2),217.1(C-3),52.8(C-4),47.3(C-5),20.1(C-6),32.7(C-7),40.3(C-8),46.3(C-9),36.6(C-10),24.2(C-11),128.0(C-12),140.1(C-13),42.3(C-14),29.3(C-15),26.4(C-16),48.4(C-17),54.8(C-18),72.7(C-19),42.4(C-20),27.0(C-21),38.5(C-22),68.2(C-23),18.0(C-24),15.4(C-25),17.1(C-26),24.4(C-27),180.7(C-28),27.1(C-29),16.8(C-30)。¹H-NMR数据与文献报道的 19,23-二羟基-3-氧代-12-烯-28-乌苏酸一致^[9],故化合物 鉴定为 19,23-二羟基-3-氧代-12-烯-28-乌苏酸。

化合物 :白色针晶,mp 262~264 (甲醇),分子式 $C_{30}H_{48}O_4$ 。¹H-NMR(500 MHz, C_5D_5N)中有一个烯质子 δ 5.49(1H, s, H-12);6个甲基单峰 δ 1.62,1.18,1.03,0.98,0.90。对照化合物 3α,24-二羟基-12-烯-28-齐墩果酸的¹H-NMR和¹³C-NMR数据^[10]基本一致,故鉴定化合物 为 3α,24-二羟基-12-烯-28-齐墩果酸。

化合物 :无色针晶,mp 261~263 (甲醇),分子式 $C_{20}H_{26}O_6$ 。¹H-NMR(400 MHz, C_5D_5N)δ:5.70(1H, d, $J = 4.57$ Hz, H-7),4.96~4.99(1H, m, H-6),4.74(2H, s, H-16),4.22(1H, d, $J = 8.91$ Hz, 20-CH₂-a),3.62(1H, d, $J = 8.91$ Hz, 20-CH₂-b),1.57(3H, s, H-18),1.03(3H, s, H-17);

¹³C-NMR(400 MHz, C_5D_5N)δ:29.1(C-1),28.6(C-2),97.2(C-3),51.0(C-4),44.6(C-5),72.9(C-6),116.1(C-7),145.3(C-8),42.8(C-9),30.8(C-10),24.6(C-11),33.7(C-12),49.0(C-13),43.6(C-14),214.2(C-15),64.9(C-16),19.2(C-17),19.3(C-18),179.6(C-19),72.8(C-20)。以上¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道的 3,20-环氧-3α,16-二羟基-15-氧代-7-海松烯-19,6-内酯一致^[11],故化合物 鉴定为 3,20-环氧-3α,16-二羟基-15-氧代-7-海松烯-19,6-内酯。

化合物 :白色粉末,mp 277~279 (甲醇),分子式 $C_{35}H_{58}O_6$ 。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与豆甾醇-3-O-β-D-葡萄糖苷一致^[12],故鉴定化合物 为豆甾醇-3-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 :无色针晶,mp 142~143 (氯仿),其 MS,¹H-NMR与β-谷甾醇对照品图谱一致;TLC上 R_f值相同;与对照品混合熔点不变。所以鉴定化合物 为β-谷甾醇。

参考文献:

- [1] 台湾植物志编委会. 台湾植物志(第四卷) [M]. 台北: 国立台湾大学出版社, 1998.
- [2] Kitajima M, Fujii N, Takayama H, et al. Camptothecins and two new monoterpene glucosides from *Ophiorrhiza liukiuensis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(10): 1355-1358.
- [3] Chan H H, Li C Y, Damu A G, et al. Anthraquinones from *Ophiorrhiza hayatana* OHWI [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(10): 1232-1235.
- [4] Seki H, Hashimoto A, Hino T. The ¹H-NMR and ¹³C-NMR nuclear magnetic resonance spectra of Harman. Reinvestigation of the assignments by one- and two-dimensional methods [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41(6): 1169-1172.
- [5] Imre S, Erosy L. About the synthesis of some digitalis anthraquinones [J]. *Z Naturforsch*, 1978, 33c: 592-593.
- [6] El-Emary N A, Backheet E Y. Three hydroxymethylanthraquinone glycosides from *Rubia tinctorum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(1): 277-279.
- [7] 梁侨丽, 龚祝南, 闵知大. 地胆草三萜成分研究 [J]. *中国药理学杂志*, 2007, 42(7): 494-496.
- [8] Delle Monache F, Menichini F, Suarez L E C. *Petiveria alliacea*: 2. Further flavonoids and triterpenes [J]. *Gazz Chim Ital*, 1996, 126(5): 275-278.
- [9] Wen D X, Chen Z L. A dimeric sinapaldehyde glucoside from *Ilex rotunda* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(2): 657-659.
- [10] Pereda-Miranda R, Delgado G, de Vivar A R. New Triterpenoids from *Salvia nicolsoniana* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(2): 225-230.
- [11] Graebner I B, Mostardeiro M A, Ethur E M, et al. Diterpenoids from *Humirianthera ampla* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(8): 955-959.
- [12] 刘桂艳, 郑健, 余振喜, 等. 五叶木通藤茎甾体和三萜成分研究 [J]. *中药材*, 2005, 28(12): 1060-1062.