

广枣化学成分的研究

唐 丽¹, 李国玉², 杨柄友³, 匡海学^{3*}

- (1. 中央民族大学生命与环境科学学院 国家民委-教育部共建重点实验室, 北京 100081;
2. 哈尔滨医科大学 药理教研室 省部共建国家重点实验室培育基地, 黑龙江 哈尔滨 150040;
3. 黑龙江中医药大学 中药化学教研室, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:目的 研究广枣的化学成分, 并对分离出的成分进行结构鉴定。方法 广枣 70%乙醇提取物用不同的溶剂萃取, 萃取物采用大孔树脂、硅胶、聚酰胺柱色谱进行反复分离、纯化, 用光谱方法对分离所得的单体成分进行结构鉴定。结果 分离并鉴定了 15 个化合物, 分别为儿茶素()、棕榈酸()、邻苯二甲酸二(2-乙基-己基)酯()、-谷甾醇()、胡萝卜苷()、硬脂酸()、柠檬酸()、2-羟基-1,2,3-丙烷三羧酸-2-甲酯()、2-羟基-1,2,3-丙烷三羧酸-2-乙酯()、没食子酸()、水杨酸()、原儿茶酸()、槲皮素()、山柰酚()和金丝桃苷()。结论 其中化合物 、 、 和 为首次从广枣中分离得到。

关键词: 广枣; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)04-0371-03

广枣来源于漆树科南酸枣属植物南酸枣 *Chorospondias axillaris* (Roxb.) Burt et Hill 的成熟果实, 又名五眼果、山枣、山醋子和人面子等。主要分布于湖南、湖北、广东、广西、云南、福建、浙江和贵州等地, 为蒙医习用药材之一。其性平, 味甘、酸, 具有行气活血、养心安神之功效, 用于气滞血瘀、胸痹作痛、心悸气短、心神不安等症^[1-3]。通过对广枣的化学成分进行系统研究, 从中分离并鉴定了 15 个化合物, 分别为儿茶素()、棕榈酸()、邻苯二甲酸二(2-乙基-己基)酯()、-谷甾醇()、胡萝卜苷()、硬脂酸()、柠檬酸()、2-羟基-1,2,3-丙烷三羧酸-2-甲酯()、2-羟基-1,2,3-丙烷三羧酸-2-乙酯()、没食子酸()、水杨酸()、原儿茶酸()、槲皮素()、山柰酚()和金丝桃苷()。其中化合物 、 、 和 为首次从广枣中分离得到。

1 仪器与材料

熔点用 X-4 双目熔点测定仪测定。质谱用 Finnigan-451 质谱仪测定。核磁共振谱用 INOVA-500 型超导核磁共振光谱仪测定(TMS 为内标)。柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶 G 均为青岛海洋化工厂产品(140~200 目和 300 目)。薄层色谱预制板(GF₂₅₄)由德国 Merck 公司生产。柱色谱用 Sephadex L-H-20 为日本 YMC Co. Ltd 产品。AB-8 大孔吸附树脂为天津南开大学化工厂生产。所用试剂均为分析纯。广枣药材购于内蒙古呼和浩特市蒙医研究所, 经黑

龙江中医药大学匡海学教授鉴定。

2 提取与分离

干燥广枣 40 kg 碾碎, 以 4~6 倍量 70%乙醇回流提取 2 次, 提取液经浓缩得浸膏约 600 g, 通过 AB-8 大孔吸附树脂柱, 依次用水、30%乙醇、60%乙醇、95%乙醇洗脱, 分别回收后, 60%乙醇洗脱物(55 g)经硅胶柱色谱以 CHCl₃-MeOH 梯度洗脱, 共得 Fr. ~ , Fr. 依次经硅胶柱色谱和葡聚糖凝胶柱色谱, 以 CHCl₃-MeOH 和 MeOH-H₂O 洗脱, 得化合物 、 。将 Fr. 依次经硅胶和聚酰胺柱色谱, 分别以 CHCl₃-MeOH 和 MeOH-H₂O 梯度洗脱, 得化合物 ~ 。95%乙醇洗脱物(35 g), 经反复硅胶柱色谱, 以 Petroleum ether-EtOAc 梯度洗脱, 共得 Fr. ~ , 将 Fr. 和 Fr. 部分进行硅胶柱色谱, 以 Petroleum ether-EtOAc 洗脱, 得化合物 、 ; 将 Fr. 部分进行反复硅胶柱色谱, 以 EtOAc-MeOH 洗脱, 得化合物 、 。30%乙醇洗脱物(40 g)经硅胶柱色谱, 以 CHCl₃-MeOH 梯度洗脱, 共得 Fr. ~ , Fr. 进行反复硅胶柱色谱, 以 CHCl₃-MeOH 梯度洗脱, 得化合物 ~ ; Fr. 部分进行聚酰胺柱色谱, 以 MeOH-H₂O 洗脱, 得化合物 ~ 。

3 结构解析

化合物 : 淡黄色粉末, mp 176~177 。HCl-Mg 反应和 Molish 反应均呈阴性。EFMS m/z : 291 [M+H]⁺。 ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) : 82. 8

* 收稿日期: 2008-08-12

* 通讯作者 匡海学 E-mail: hxkuang@hotmail.com

(C-2), 68.7(C-3), 28.4(C-4), 157.5(C-5), 96.2(C-6), 157.8(C-7), 95.5(C-8), 156.8(C-9), 100.7(C-10), 132.2(C-1), 115.2(C-2), 146.2(C-3), 146.2(C-4), 116.0(C-5), 120.0(C-6)。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD): 6.78(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.66(1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.70(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 5.79(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.87(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 2.45(1H, dd, *J* = 16.5, 8.0 Hz, H-4a), 2.45(1H, dd, *J* = 16.5, 5.5 Hz, H-4b), 3.91(1H, dt, *J* = 8.0, 5.5, 7.5 Hz, H-3), 4.50(1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-2)。结合¹H-NMR、¹³C-NMR并与文献报道的儿茶素的^[4]相应数据进行比较,二者基本一致,鉴定化合物为儿茶素。

化合物:白色粉末, mp 59~62。溴酚绿反应阳性。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD): 0.83(3H, t, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.23(24H, m, 12CH₂), 2.20(2H, t, *J* = 7.5 Hz, -CH₂), 1.52(2H, t, *J* = 7.0 Hz, -CH₂)。 ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD)谱中有16个碳信号。EFMS *m/z*: 256[M]⁺, 241[M-CH₃]⁺, 227[M-COOH]⁺, 213, 199, 185, 171等一系列质量相差14(-CH₂-)的碎片峰。对以上数据进行综合分析并参考文献^[5], 鉴定化合物为正十六烷酸, 即棕榈酸。

化合物:浅黄色蜡状物, mp 350 (炭化)。¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃): 173.8(C)为酰基碳信号; 130.2(C)、129.9(C)和128.0(CH)处的3个苯环的碳信号, 表明其为对称结构; 60.1(-O-CH₂), 34.4(CH₂)~22.5(CH₂)和14.5(CH₃)处, 为7个归属于饱和烷烃的碳信号。结合EFMS *m/z*: 390[M]⁺, 279[M-C₈H₁₅]⁺, 167[M-C₁₈H₃₁]⁺, 149[M-C₈H₅O₃]⁺, 并与文献报道的邻苯二甲酸二(2-乙基-己基)酯^[6,7]的相应数据进行比较, 二者基本一致, 故鉴定化合物为邻苯二甲酸二(2-乙基-己基)酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate]。

化合物:无色鳞片状结晶(醋酸乙酯), mp 139~140。与-谷甾醇对照品混合点样, 经TLC对照分析, 鉴定化合物为-谷甾醇。

化合物:白色粉末, mp 305~306。Molish反应阳性, 将其进行酸水解, 鉴定其苷元部分与对照品-谷甾醇色谱行为一致, 并仅检出葡萄糖, 鉴定化合物为胡萝卜苷。

化合物:白色粉末, mp 69~70。溴酚绿反应阳性。¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃): 0.88(3H, t, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 2.34(2H, t, *J* = 7.0 Hz, -CH₂), 1.25

(28H, m)和1.63(2H, m)。结合EFMS *m/z*: 284[M]⁺, 241[M-COOH]⁺, 以及227, 213, 119, 185等处出现一系列质量相差14(-CH₂-)的碎片峰, 与文献报道的硬脂酸^[8]的相应数据进行比较, 二者基本一致, 故鉴定化合物为正十八烷酸, 即硬脂酸。

化合物:无色针晶(MeOH), mp 154~156。三氯化铁反应和溴酚绿反应阳性。EFMS *m/z*: 192[M]⁺。¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD): 176.8(C), 173.5(C), 74.2(C), 43.9(CH₂)。 ¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD): 2.73(2H, d, *J* = 15.5 Hz, H-1a, 3a), 2.85(2H, d, *J* = 15.5 Hz, H-1b, 3b), 与文献报道的柠檬酸^[9]的相应数据基本一致, 故鉴定化合物为柠檬酸。

化合物:无色颗粒状结晶(MeOH), mp 160~161。ESFMS *m/z*: 205[M-H]⁻, ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD): 176.4(C), 171.9(C), 74.2(C), 52.2(CH₃O), 44.0(CH₂)。 ¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD): 2.72(2H, d, *J* = 15.5 Hz, H-1a, 3a), 2.83(2H, d, *J* = 15.5 Hz, H-1b, 3b), 3.57(3H, s, H-CH₃O)。结合NMR谱数据并参考文献^[9], 鉴定化合物为2-羟基-1,2,3-丙烷三羧酸-2-甲酯(2-hydroxy-1,2,3-propane tricarboxylic acid-2-methyl ester)。

化合物:无色颗粒状结晶(MeOH), mp 177~178。ESFMS *m/z*: 219[M-H]⁻, ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD): 174.9(C), 173.3(C), 74.4(C), 62.8(CH₂O), 44.0(CH₂), 14.3(CH₃)。 ¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD): 2.67(2H, d, *J* = 15.5 Hz, H-1a, 3a), 2.82(2H, d, *J* = 15.5 Hz, H-1b, 3b), 4.13(2H, q, *J* = 7.5 Hz, H-CH₂O), 1.18(3H, t, *J* = 7.5 Hz, H-CH₃)。结合NMR谱数据并参考文献^[9], 鉴定化合物为2-羟基-1,2,3-丙烷三羧酸-2-乙酯(2-hydroxy-1,2,3-propane tricarboxylic acid-2-ethylester)。

化合物:白色针晶(MeOH), mp 258~259。三氯化铁反应和溴酚绿反应阳性。EFMS *m/z*: 170[M]⁺, ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD): 170.4(C), 146.4(C), 139.6(C), 121.9(C), 110.3(CH)。 ¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD): 6.99(1H, s), 7.00(1H, s), 与文献报道的没食子酸^[10]的相应数据基本一致, 故鉴定化合物为没食子酸。

化合物:白色针晶(MeOH), mp 158~159。三氯化铁反应和溴酚绿反应阳性。EFMS *m/z*: 138[M]⁺, ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD):

173.5 (C), 163.1 (C), 136.5 (CH), 131.5 (CH), 120.0 (CH), 118.1 (C), 113.8 (C)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) : 6.83 (1H, dd, *J* = 8.4, 0.9 Hz), 7.35 (1H, ddd, *J* = 8.4, 7.4, 1.8 Hz), 6.78 (1H, ddd, *J* = 7.4, 7.9, 0.9 Hz), 7.77 (1H, dd, *J* = 7.9, 1.8 Hz), 与文献报道的水杨酸^[10]的相应数据基本一致,故鉴定化合物 为水杨酸。

化合物 : 白色针晶 (MeOH), mp 199 ~ 201。三氯化铁反应和溴酚绿反应阳性。EFMS *m/z*: 192 [M]⁺, ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) : 170.4 (C = O), 151.5 (CH), 145.9 (CH), 123.9 (CH), 123.0 (C), 117.7 (C), 115.8 (CH)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) : 6.99 (1H, s), 7.00 (1H, s), 与文献报道的原儿茶酸^[10]的相应数据基本一致,故鉴定化合物 为原儿茶酸。

化合物 : 黄色针晶 (MeOH), mp 313 ~ 314。盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应呈阴性。紫外灯下可见黄绿色荧光。EFMS *m/z*: 302 [M]⁺, ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) : 7.67 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 7.57 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.5 Hz, H-6), 6.82 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5), 6.32 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.11 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 与文献报道槲皮素^[9]的数据一致,故鉴定化合物 为槲皮素。

化合物 : 黄色针晶 (MeOH), mp 276 ~ 277。盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应呈阴性。EFMS *m/z*: 286 [M]⁺, ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) : 8.04 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2, 6), 6.92 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3, 5), 6.35 (1H, d, *J* = 2.0

Hz, H-8), 6.12 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 与山柰酚数据一致^[9],故鉴定化合物 为山柰酚。

化合物 : 黄色针晶 (MeOH), mp 233 ~ 235。EFMS *m/z*: 465 [M + H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) : 12.6 (1H, s, -OH), 6.16 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 6.38 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 7.58 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.83 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-5), 7.56 (1H, dd, *J* = 2.0, 9.0 Hz, H-6), 5.45 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, gal-H-1), 3.57 (1H, d, *J* = 11.7 Hz, gal-Ha-6), 3.29 (1H, br d, *J* = 11.7 Hz, gal-Hb-6), 3.07 ~ 3.26 (4H, m, gal-H-2, 3, 4, 5), 与金丝桃苷的数据一致^[11],故鉴定化合物 为金丝桃苷。

参考文献:

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2005.
- [2] 樊海燕, 赛音, 宋一亭. 蒙药广枣的研究进展 [J]. 中草药, 2004, 35(3): 353-355.
- [3] 孙福祥, 杨明下, 娜仁花, 等. 广枣总黄酮对阿奇霉素所致红细胞过氧化的抑制作用 [J]. 中成药, 2001, 23(8): 606-607.
- [4] 刘戎, 丁立生, 陈能煜, 等. 灰毛泡根部的化学成分研究 [J]. 中草药, 2003, 34(5): 394-396.
- [5] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [6] *Sadtler Standard Carbon-13 C-NMR Spectra* [S]. 1972, Vol 25-28, 5201C.
- [7] 钱浩, 胡巧玲. 中药广枣的化学成分研究 [J]. 现代应用药学, 1992, 9(5): 212-213.
- [8] 连珠, 张承忠, 李冲. 蒙药广枣化学成分的研究 [J]. 中药材, 2003, 26(1): 23-24.
- [9] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 第7分册. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [10] 陈德昌. 中药化学对照品工作手册 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2000.
- [11] 黄敏珠, 陈海生, 刘建国, 等. 中药鬼针草化学成分的研究 [J]. 第二军医大学学报, 2006, 27(8): 888-891.

《中草药》杂志列中文核心期刊中国医学类第一位

中国医学类核心期刊表

序号	刊名	序号	刊名
1	中草药	11	针刺研究
2	中国中药杂志	12	中药新药与临床药理
3	中国中西医结合杂志	13	南京中医药大学学报
4	中国针灸	14	中国实验药理学杂志
5	中成药	15	辽宁中医杂志
6	北京中医药大学学报	16	时珍国医国药
7	中药材	17	中医杂志
8	中国中医基础医学杂志	18	新中医
9	中药药理与临床	19	中国中西医结合急救杂志
10	中华中医药杂志	20	中国天然药物

摘自《中文核心期刊要目总览》2008年版(第五版)