

268, Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均为阳性, 薄层色谱酸水解检测含有鸡纳糖和葡萄糖。ESI-MS m/z : 875 $[M+1]^+$, 897 $[M+Na]^+$, 919 $[M+2Na-H]^+$, 671 $[897-Qui-SO_3]^+$, 464 $[671-Glc-COOH]^+$ 。 1H -NMR (pyridine- d_5 , 400 MHz) δ : 5.99 (1H, m, H-12), 1.21 (3H, s, H-23), 1.11 (3H, s, H-24), 0.84 (3H, s, H-25), 1.12 (3H, s, H-26), 1.18 (3H, d, $J=5.2$ Hz, H-29), 0.81 (3H, d, $J=4.8$ Hz, H-30), 4.72 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1), 6.28 (1H, d, $J=8$ Hz, H-1'), 1.56 (3H, d, $J=6$ Hz, H-6)。 ^{13}C -NMR (pyridine- d_5 , 100 MHz) δ : 39.9 (C-1), 26.9 (C-2), 90.6 (C-3), 40.5 (C-4), 56.7 (C-5), 19.0 (C-6), 37.9 (C-7), 40.4 (C-8), 48.3 (C-9), 37.8 (C-10), 24.2 (C-11), 129.3 (C-12), 134.1 (C-13), 57.4 (C-14), 26.2 (C-15), 27.0 (C-16), 49.5 (C-17), 55.3 (C-18), 37.8 (C-19), 39.9 (C-20), 30.1 (C-21), 36.7 (C-22), 28.9 (C-23), 17.4 (C-24), 16.5 (C-25), 19.8 (C-26), 178.0 (C-27), 177.4 (C-28), 18.2 (C-29), 22.1 (C-30), 105.6 (C-1), 82.0 (C-2), 79.7 (C-3), 76.9 (C-4), 73.5 (C-5), 19.3 (C-6), 96.7 (C-1'), 74.9 (C-2'), 80.3 (C-3'), 72.1 (C-4'), 80.1 (C-5'), 63.2 (C-6')。以上数据与文献报道^[4]的 3-O-(β -D-2-O-磺酸基鸡纳糖)-28-O-(β -D-葡萄糖奎洛维酸酯)一致。

4 生物活性

4.1 抗肿瘤活性研究: 通过 MTT 法, 对 27-Nor 型三萜皂苷类化合物 进行人食道癌细胞 Eca-109 体外活性的初步测试, 发现在 50 μ g/mL 下的抑制率

为 80.3%, 表明化合物 具有较强的抗肿瘤活性。

4.2 NO 释放抑制活性的研究: 参照文献方法^[8], 利用微板紫外比色法, 通过体外测定化合物 对脂多糖(LPS)和 γ -干扰素 (IFN- γ) 诱导的 RAW 264.7 大鼠巨噬细胞 NO 产生抑制活性, 发现化合物 和 的 IC_{50} 值分别为 76.3 和 104.9 μ mol/L, 其余化合物的均大于 200 μ mol/L, 表明化合物 具有一定的 NO 产生抑制作用。

参考文献:

- [1] 江苏省植物研究所, 中国医学科学院药物研究所. 新华本草纲要 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988.
- [2] 冯育林, 吴蓓, 李云秋, 等. 骆驼蹄瓣茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 536-538.
- [3] Omar S, Souad F. Saponins from *Zygophyllum gaetulum* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 6(1): 130-134.
- [4] Rita A, Stanislaw T, Souad F, et al. Saponins from the roots of *Zygophyllum gaetulum* and their effects on electrically-stimulated guinea-pig ileum [J]. *Phytochemistry*, 2001, 56(4): 393-398.
- [5] Elgamal M H, Shaker K H, Pollmann K, et al. Triterpenoid saponins from *Zygophyllum* species [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(4): 1233-1236.
- [6] Cheng Z H, Yu B Y, Yang X W. 27-Nor-triterpenoid glycosides from *Mitragyna inermis* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 61: 379-382.
- [7] Kitajima M, Hashimoto K, Sandoval M, et al. New oleanan-type triterpene and cincholic acid glycosides from Peruvian "Uña de Gato" (*Uncaria tomentosa*) [J]. *Chem Pharm Bull*, 2004, 52(10): 1258-1261.
- [8] Attia A A. Triterpenoid saponins from the aerial parts of *Zygophyllum coccineum* L. and *Zygophyllum fabago* L. [J]. *Pharmazie*, 1999, 54(12): 931-934.
- [9] Rahman A, Ansari A, Drexler S, et al. The isolation and structure identified of nahagenin [J]. *Heterocycles*, 1982, 19(2): 217-220.

草龙化学成分的研究

卢汝梅, 周媛媛, 韦建华*

(广西中医学院, 广西南宁 530001)

摘要:目的 研究草龙 *Ludwigia hyssopifolia* 的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 色谱进行分离纯化, 通过理化性质和波谱分析鉴定化合物的结构。结果 从草龙的醇提取物中分离鉴定了 9 个化合物, 分别为棕榈酸(), 异香草醛(), β -谷甾醇(), 豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷(), 齐墩果酸(), 没食子酸(), 2,4,6-三羟基苯甲酸(), 没食子酸乙酯(), 熊果酸()。结论 9 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 草龙; 丁香蓼属; 豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)09-1372-03

* 收稿日期: 2009-02-25

基金项目: 广西高校人才小高地建设创新团队资助计划

作者简介: 卢汝梅(1969—), 女, 广西陆川人, 教授, 中药化学有机化学学科带头人, 医学博士, 主要从事中药化学成分和质量标准研究。

Tel: 13507714262 Fax: (0771) 3134025 E-mail: lrm1969@163.com

草龙是柳叶菜科丁香蓼属植物线叶丁香蓼 *Ludwigia hyssopifolia* (G. Don) Exell 的干燥全草。《中华本草》上记载草龙分布于台湾、湖南、广东、海南、广西等中国西南各地。主要用于清热解毒,祛腐生肌,可治感冒、咽喉肿痛、疮疥等^[1]。目前国内外对草龙的化学成分相关的研究报道比较少,仅有报道其中含有胡椒碱^[2]。为了进一步揭示草龙药理活性的化学基础,本实验对其化学成分进行了较系统的研究,分离出9个化合物,根据理化常数和波谱数据并与文献对照,分别鉴定为棕榈酸()、异香草醛()、 β -谷甾醇()、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷()、齐墩果酸()、没食子酸()、2,4,6-三羟基苯甲酸()、没食子酸乙酯()、熊果酸()。这些化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器、试剂与材料

MS Finnigan Trace DSQ 四极杆质谱仪; VGAutoSpec3000 有机磁质谱仪; NMR 瑞士 Bruker Drx-500 MHz; 瑞士 Bruker AV-400 MHz; 5973N 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent); BP211D 电子分析天平(德国赛多利斯); XT4-100A 型显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia 进口分装); 柱色谱用硅胶 H, 薄层硅胶 GF₂₅₄ 和薄层硅胶 H, 均由青岛海洋化工厂生产。其余试剂均为分析纯, 由国药集团化学试剂有限公司提供。

草龙全草采于广西玉林, 经广西中医学院中药研究所刘寿养副教授鉴定为柳叶菜科丁香蓼属植物线叶丁香蓼 *L. hyssopifolia* (G. Don) Exell 的全草。标本存于广西中医学院药学院中药化学教研室。

2 提取与分离

草龙干燥全草粗粉 5 kg, 用 95% 乙醇渗漉提取, 收集 10 倍量渗漉液; 药渣再用 60% 乙醇渗漉提取, 收集 10 倍量渗漉液, 合并渗漉液, 减压浓缩得浸膏。浸膏加水稀释后依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂, 得相应部位的萃取物。

石油醚萃取物 33 g 经硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇梯度洗脱, 得到 4 个粉末状粗结晶 A、B、C、D, A 经过硅胶柱色谱分离得到化合物 (30 mg) 和 (200 mg); B 经石油醚-醋酸乙酯反复重结晶得到化合物 (15 mg); C 和 D 经石油醚-醋酸乙酯-丙酮反复重结晶分别得到化合物 (10 mg) 和 (4 mg)。

醋酸乙酯萃取物 24.5 g 经反复硅胶柱色谱(氯仿-甲醇梯度洗脱)和 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇洗脱)得到化合物 (5 mg)、(8 mg)、(10 mg)

和 (4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 : 亮白色鳞片状结晶, 溶于石油醚, 不溶于甲醇、氯仿。mp 63~64。GC-MS 所得的色谱和质谱与棕榈酸对照图谱一致, 分子离子峰 m/z 为 256, 分子式为 $C_{16}H_{32}O_2$ 。熔点与文献^[3]所给出棕榈酸熔点一致; 与棕榈酸对照品共薄层色谱, Rf 值相同, 故鉴定为棕榈酸。

化合物 : 无色针晶, $FeCl_3$ 反应呈阳性, 提示含有酚羟基。EFMS m/z : 152 ($[M]^+$), 151 ($[M-H]^+$), 123 ($[M-H-CO]^+$), 分子式为 $C_8H_8O_3$ 。¹H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ : 9.82 (1H, s, -CHO), 7.42 (1H, d, $J=6.5$ Hz, H-6), 7.04 (1H, d, $J=6.5$ Hz, H-5), 6.28 (1H, s, H-2), 3.96 (3H, s, -OCH₃), 6.30 (1H, -OH); ¹³C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ : 191.0 (-CHO), 151.7 (C-4), 147.1 (C-3), 129.9 (C-1), 127.6 (C-6), 114.3 (C-5), 108.7 (C-2), 56.1 (-OCH₃)。以上光谱数据与异香草醛数据^[4]一致, 因此确定为异香草醛。

化合物 : 无色针晶, mp 128~130, 10% 浓硫酸显紫红色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。与 β -谷甾醇对照品混合熔点不下降; 二者共薄层色谱, Rf 值相同。因此确定为 β -谷甾醇。

化合物 : 白色块状结晶, 10% 浓硫酸显紫红色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EFMS m/z : 396 ($[M-glu+2H]^+$), 394 ($[M-glu]^+$), 382, 255, 213, 145, 81。结合 ¹³C-NMR 数据分析可知其分子式为 $C_{35}H_{58}O_6$ 。¹H-NMR (C_5D_5N , 500 MHz) 数据和 ¹³C-NMR (C_5D_5N , 125 MHz) 数据与豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷数据^[5]一致, 因此确定为豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 : 白色颗粒状结晶, 10% 浓硫酸显色呈紫红色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EFMS m/z : 456 ($[M]^+$), 438, 423, 395, 300, 248 (100%), 203, 189, 分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$ 。¹H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ : 5.25 (1H, brs, H-12), 0.86, 0.91, 0.94, 1.04, 1.10, 1.21, 1.30 (3H $\times$ 7, s, CH₃)。 ¹³C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ : 39.1 (C-1), 27.9 (C-2), 78.8 (C-3), 39.4 (C-4), 55.1 (C-5), 18.2 (C-6), 33.0 (C-7), 41.0 (C-8), 47.7 (C-9), 38.3 (C-10), 23.5 (C-11), 122.2 (C-12), 143.8 (C-13), 42.0 (C-14), 28.0 (C-15), 23.5 (C-16), 46.3 (C-17), 41.6 (C-18), 45.9 (C-19), 30.6 (C-20), 33.7 (C-21), 33.0 (C-22), 29.3 (C-23), 16.8 (C-24), 15.5 (C-25), 16.9 (C-26), 25.8

(C-27), 180.9 (C-28), 33.0 (C-29), 24.1 (C-30)。以上光谱数据与齐墩果酸的光谱数据^[6]一致, 故鉴定为齐墩果酸。

化合物: 无色针晶, mp 229~230, FeCl₃ 反应呈阳性, 提示含有酚羟基。EIMS m/z : 171 ($[M+1]^+$), 170 (M^+ , 100%), 153 ($[M-OH]^+$), 152 ($[M-H_2O]^+$), 分子式为 C₇H₆O₅。¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 170.4 (-COOH), 146.4 (C-3, 5), 139.6 (C-4), 122.0 (C-1), 110.3 (C-2, 6)。¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 7.04 (2H, s, H-2, 6)。以上光谱数据与没食子酸的数据^[7]一致, 故鉴定为没食子酸。

化合物: 黄色柱状结晶, mp 190~191, FeCl₃ 反应呈阳性, 提示含有酚羟基。EIMS m/z : 171 ($[M+1]^+$), 170 (M^+ , 100%), 153 ($[M-OH]^+$), 152 ($[M-H_2O]^+$), 分子式为 C₇H₆O₅。¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 170.4 (-COOH), 146.4 (C-3, 5), 139.6 (C-4), 121.9 (C-1), 110.3 (C-2, 6)。与没食子酸混合熔点下降。以上光谱数据与 2,4,6-三羟基苯甲酸数据^[8]一致, 故鉴定为 2,4,6-三羟基苯甲酸。

化合物: 乳白色粉末, mp 148~149, FeCl₃ 反应呈阳性, 提示含有酚羟基。¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) 数据和 ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) 数

据与没食子酸乙酯数据^[9]一致, 故鉴定为没食子酸乙酯。

化合物: 白色针晶, mp 277~278, Liebermann-Burchard 反应阳性, 溴甲酚绿反应阳性。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) 和 ¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) 数据与熊果酸数据^[10]一致, 与熊果酸对照品共薄层色谱, R_f 值相同, 故鉴定为熊果酸。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [2] Das B, Kundu J, Bachar S C, et al. Antitumor and antibacterial activity of ethylacetate extract of *Ludwigia hyssopifolia* linn and its active principle piperine [J]. *Pakistan J Pharm Sci*, 2007, 20(2): 128-131.
- [3] 贺国强. 化学化工大辞典 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [4] 苑艳光, 王录全, 吴立军, 等. 刺五加茎的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2002, 19(5): 325-327.
- [5] 吕金良, 热比古丽·斯拉木, 埃吉艾克拜尔·艾萨, 等. 芹菜籽黄酮类化学成分研究 [J]. 中成药, 2007, 29(23): 406-408.
- [6] 许旭东, 杨峻山. 偏斜淫羊藿的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(3): 175-177.
- [7] 付义成, 王晓静, 贾献慧, 等. 胡颓子叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(5): 671-672.
- [8] 冯浩, 王智民, 董歌扬, 等. 赶黄草化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(4): 260-261.
- [9] 李药兰, 苏妙贤, 岑颖洲, 等. 小紫金牛的化学成分研究 [J]. 中药材, 2006, 29(4): 331-333.
- [10] 邱桂华, 左文健, 王金辉, 等. 杜香化学成分的研究 [J]. 中国现代中药, 2006, 8(6): 18-20.

细梗胡枝子化学成分的研究()

夏新中¹, 周思祥², 屠鹏飞^{2*}

(1. 长江大学医学院, 湖北 荆州 434023; 2. 北京大学药学院 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191)

摘要:目的 研究细梗胡枝子 *Lespedeza virgata* 全草的化学成分。方法 采用多种色谱技术对其醋酸乙酯部分进行分离和纯化, 根据光谱数据和理化性质鉴定化合物结构。结果 分离鉴定了 10 个化合物, 分别鉴定为槲皮素-3-O-甲醚()、槲皮素-3-O-β-D-半乳糖苷()、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷()、槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖苷()、槲皮素()、山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷()、山柰酚-3-O-α-L-鼠李糖苷()、山柰酚()、正三十烷醇()、正三十四烷酸()。结论 化合物 、 、 为首次从胡枝子属植物中分离得到, 化合物 为首次从该种植物中分离得到。

关键词: 胡枝子属; 细梗胡枝子; 槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)09-1374-03

细梗胡枝子 *Lespedeza virgata* (Thunb.) DC

为豆科胡枝子属植物, 主产于湖北、湖南、江西、四川

* 收稿日期: 2009-02-16

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(2007ABA234)

作者简介: 夏新中(1959—), 男, 湖北武汉人, 主任药师, 主要研究天然产物的化学成分及其质量分析。

Tel: 13986690826 E-mail: xiaxinzhong@yangtzeu.edu.cn

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