

(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^[9]一致, 故鉴定为齐墩果酸。

化合物 VI: 无色针晶, mp 229~230 °C, FeCl₃ 反应呈阳性, 提示含有酚羟基。EI-MS 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 VII: 黄色柱状结晶, mp 190~191 °C, FeCl₃ 反应呈阳性, 提示含有酚羟基。EI-MS 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 VIII: 乳白色粉末, mp 148~149 °C, 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 IX: 白色针晶, mp 277~278 °C, 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(I)

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'-甲醚(I)、槲皮素-3-O β -D-半乳糖苷(II)、槲皮素-3-O β -D-葡萄糖苷(III)、槲皮素-3-O α -L-鼠李糖苷(IV)、槲皮素(V)、山柰酚-3-O β -D-吡喃葡萄糖苷(VI)、山柰酚-3-O α -L-鼠李糖苷(VII)、山柰酚(VIII)、正三十烷醇(IX)、正三十四烷酸(X)。结论 化合物 I、II、IX、X 为首次从胡枝子属植物中分离得到, 化合物 III 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

等省,为民间常用药材,药用其全草,具有润肺清热、强筋益肾的功能,主治慢性肾炎、肺热咳嗽、疟疾等病症。王彩云等^[1]报道细梗胡枝子总黄酮可明显改善微病变性大鼠的肾功能,促进肾小球病理改变的修复。关于化学成分的报道,陈艳等^[2,3]从细梗胡枝子的地上部分分离得到了黄酮类和酚酸类成分。对于细梗胡枝子全草化学成分报道较少,谭莉等^[4]从细梗胡枝子全草中分离得到 5 个黄酮化合物。为了阐明其化学成分,笔者对湖北麻城产细梗胡枝子全草进行了较系统的化学成分研究,从该植物的醋酸乙酯部位分离得到 10 个化合物,分别鉴定为槲皮素-3'-甲醚(I)、槲皮素-3-O β -D-半乳糖苷(II)、槲皮素-3-O β -D-葡萄糖苷(III)、槲皮素-3-O α -L-鼠李糖苷(IV)、槲皮素(V)、山柰酚-3-O β -D-吡喃葡萄糖苷(VI)、山柰酚-3-O α -L-鼠李糖苷(VII)、山柰酚(VIII)、正三十烷醇(IX)、正三十四烷酸(X)。其中化合物 I、II、IX、X 为首次从胡枝子属植物中分离得到,化合物 II 为首次从该种植物中分离得到。

1 仪器与材料

X-4 型显微熔点测定仪,Varian Unity-500 型核磁共振仪(TMS 为内标),(MDSSCIE) QSTAR(ABI, USA)ESI-TOF 质谱仪,U-3310 紫外检测仪。柱色谱葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品,ODS 为默克公司产品,薄层色谱及柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品,其他试剂均为分析纯,为北京化工厂产品。

细梗胡枝子药材于 2007 年购于湖北麻城药材公司,经北京大学药学院屠鹏飞教授鉴定为细梗胡枝子 *L. virgata* (Thunb.) DC. 的全草。

2 提取和分离

细梗胡枝子干燥全草 25 kg,粉碎后用 70%乙醇回流提取 3 次(2、1、1 h),溶剂用量分别为 8、6、6 倍量,合并提取液,浓缩后得浸膏 10 kg。将浸膏用适量水分散,依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取。醋酸乙酯萃取液经浓缩后得浸膏 365.5 g,经硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯(5:1, 2:1, 1:1)和醋酸乙酯-甲醇(5:1, 1:1)梯度洗脱,得到 13 个流份。将第 6 个流份 23 g 经硅胶柱色谱[石油醚-丙酮(5:1, 3:1, 1:1)和氯仿-丙酮(30:1, 20:1, 10:1)]洗脱、凝胶柱色谱[Sephadex LH-20, 氯仿-甲醇(2:1)]反复柱色谱分离纯化,得到化合物 I (10 mg)和 V (300 mg)。第 11 流份 81 g 经硅胶柱色谱氯仿-甲醇(30:1~3:1)、凝胶柱色谱 Sephadex LH-20, 氯仿-甲醇(1:1)分离,得到化合

物 II~IV(分别为 10、11.5、13.7 mg)和 VI~X(分别为 450、30、80、10、12 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:黄色粉末,365 nm 显黄色荧光, Mg-HCl 反应阳性。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ 12.50(1H, s, 5-OH), 10.82(1H, brs, 7-OH), 9.75(1H, brs, 4'-OH), 9.45(1H, brs, 3-OH), 7.75(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.68(1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 6.94(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.48(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.20(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 3.84(3H, s, 3'-OCH₃)。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ 175.8(C-4), 163.9(C-7), 160.6(C-5), 156.1(C-9), 148.8(C-3'), 147.3(C-4'), 146.4(C-2), 135.8(C-3), 121.9(C-1'), 121.7(C-6'), 115.5(C-5'), 111.6(C-2'), 103.0(C-10), 98.2(C-6), 93.6(C-8), 55.7(OMe)。以上数据与文献报道^[5]一致,故鉴定为槲皮素-3'-甲醚。

化合物 II:黄色粉末, Mg-HCl 反应阳性。ESI-MS m/z : 465.1[M+H]⁺。 ¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ 12.62(1H, s, 5-OH), 10.83(1H, brs, 7-OH), 9.68(1H, s, 4'-OH), 9.19(1H, s, 3'-OH), 7.65(1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.57(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.83(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.39(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.19(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.37(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ 176.9(C-4), 163.6(C-7), 160.7(C-5), 155.7(C-9), 155.6(C-2), 147.9(C-4'), 144.2(C-3'), 132.9(C-3), 121.4(C-6'), 120.6(C-1'), 115.4(C-2'), 114.6(C-5'), 103.3(C-10), 98.1(C-6), 92.9(C-8), 101.3(C-1'), 70.6(C-2''), 72.6(C-3''), 67.4(C-4''), 75.3(C-5''), 59.6(C-6'')。以上数据与文献报道^[6]基本一致,故鉴定为槲皮素-3-O β -D-半乳糖苷,即金丝桃苷。

化合物 III:淡黄色粉末, Mg-HCl 反应阳性。ESI-MS m/z : 465.1[M+H]⁺。 ¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ 12.60(1H, s, 5-OH), 10.78(1H, brs, 7-OH), 9.60(1H, s, 4'-OH), 9.20(1H, s, 3'-OH), 7.65(1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.57(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.81(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.38(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.20(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.45(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'')。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ 176.9(C-4), 163.6(C-7), 160.7(C-5), 155.7(C-9), 155.6(C-2), 147.9(C-4'), 144.2(C-3'), 132.9(C-3),

121. 4(C-6'), 120. 6(C-1'), 115. 4(C-2'), 114. 6(C-5'), 103. 3(C-10), 98. 1(C-6), 92. 9(C-8), 100. 3(C-1''), 77. 0(C-5''), 75. 9(C-3''), 73. 5(C-2''), 69. 4(C-4''), 60. 4(C-6''). 以上数据与文献报道^[7]一致, 故鉴定为槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物IV: 黄色粉末, Mg-HCl反应阳性。ESI-MS m/z : 449[$M+H$]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 12.50(1H, s, 5-OH), 10.80(1H, br s, 7-OH), 9.50(1H, s, 4'-OH), 9.25(1H, s, 3'-OH), 7.29(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.24(1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.85(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.37(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.19(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.24(1H, d, $J=1.5$ Hz, H-1'')。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 177.2(C-4), 163.6(C-7), 160.7(C-5), 156.7(C-9), 155.9(C-2), 147.9(C-4'), 144.6(C-3'), 133.6(C-3), 120.6(C-1'), 120.2(C-6'), 115.1(C-2'), 115.1(C-5'), 103.5(C-10), 98.2(C-6), 93.1(C-8), 101.3(C-1''), 70.6(C-4''), 70.1(C-3''), 69.8(C-2''), 69.5(C-5''), 17.0(C-6'')。以上数据与文献报道^[2]一致, 故鉴定为槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖苷。

化合物V: 黄色粉末, Mg-HCl反应阳性。ESI-MS m/z : 303[$M+H$]⁺。与槲皮素对照品共薄层色谱, R_f值一致, 其¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz)数据与文献^[8]中记载的槲皮素的氢谱数据相一致, 故鉴定为槲皮素。

化合物VI: 黄色粉末, Mg-HCl反应阳性。ESI-MS m/z : 449[$M+H$]⁺。 ¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 12.60(1H, s, 5-OH), 8.03(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.86(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.42(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.19(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.45(1H, d, $J=7.0$ Hz, H-1'')。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 176.9(C-4), 163.6(C-7), 160.6(C-5), 159.3(C-4'), 155.8(C-9), 155.6(C-2), 132.6(C-3), 130.3(C-2', 6'), 120.3(C-1'), 114.5(C-3', 5'), 103.4(C-10), 98.1(C-6), 93.1(C-8), 100.3(C-1''), 76.9(C-3''), 75.9(C-5''), 73.7(C-2''), 69.3(C-4''), 60.3(C-6'')。其氢谱、碳谱数据与文献报道^[4]基本一致, 鉴定为山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物VII: 黄色粉末, Mg-HCl反应阳性。ESI-MS m/z : 433[$M+H$]⁺。 ¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 12.58(1H, s, 5-OH), 7.73(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.90(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.40(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.20(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.27(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-1'')。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 177.1(C-4), 163.7(C-7), 160.7(C-5), 159.4(C-4'), 156.7(C-2), 156.0(C-9), 133.7(C-3), 130.4(C-2', 6'), 120.0(C-1'), 114.8(C-3', 5'), 103.6(C-10), 98.2(C-6), 93.2(C-8), 101.2(C-1''), 70.6(C-2''), 70.1(C-4''), 69.8(C-5''), 69.5(C-3''), 16.9(C-6'')。其氢谱、碳谱数据与文献报道^[4]基本一致, 鉴定为山柰酚-3-O-α-L-鼠李糖苷。

化合物VIII: 黄色粉末, Mg-HCl反应阳性。ESI-MS m/z : 287[$M+H$]⁺。其氢谱、碳谱数据与文献报道^[2]的一致, 故鉴定该化合物为山柰酚。

化合物IX: 无色片状结晶(丙酮)。EI-MS m/z : 420(M^+-H_2O), 392, 364, 334, 320 以下依次递减14(CH₂)质量单位。其IR、MS和¹H-NMR数据与文献报道^[9]的正三十烷醇一致。

化合物X: 无色片状结晶(石油醚-醋酸乙酯)。其IR、MS和¹H-NMR数据与文献报道^[10]的正三十四烷酸一致。

参考文献:

- [1] 王彩云, 邓虹珠, 李辉. 胡枝子总黄酮治疗大鼠微病变型肾病综合征的实验研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(8): 614-617
- [2] 陈艳, 邓虹珠, 梁磊, 等. 细梗胡枝子黄酮类成分的研究[J]. 南方医科大学学报, 2008, 28(5): 858-860
- [3] 陈艳, 邓虹珠, 周毅, 等. 细梗胡枝子化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(9): 1024-1026
- [4] 谭莉, 张秀凤, 刘扬, 等. 细梗胡枝子全草中5种黄酮化合物的结构解析[J]. 中草药, 2008, 39(2): 189-191
- [5] 高晓慧, 谢宁, 冯锋. 五层龙的化学成分研究[J]. 中药材, 2008, 31(9): 1348-1351
- [6] 许文东, 林厚文, 邱峰, 等. 蛇莓黄酮苷类化学成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(13): 981-983
- [7] 刘志军, 戚进, 朱丹妮, 等. 头花蓼化学成分及抗氧化活性研究[J]. 中药材, 2008, 31(7): 995-998
- [8] 来国防, 朱向东, 罗士德, 等. 野拨子化学成分研究[J]. 中草药, 2008, 39(5): 661-664
- [9] 梁志远, 杨小生, 朱海燕, 等. 肾蕨的化学成分研究[J]. 广西植物, 2008, 28(3): 420-421
- [10] 梁侨丽, 闵知大. 咸虾花有效部位的化学成分研究[J]. 南京中医药大学学报, 2008, 24(3): 192-193