

黄水枝化学成分研究

张晓丹¹, 刘向前^{1*}, 李丽丽¹, 金钟煥²

(1. 中南大学 制药工程系, 湖南 长沙 410083; 2. 韩国食品药品监督局, 韩国 首尔 122704)

摘要:目的 研究民间药黄水枝 *Tiarella polyphylla* 的化学成分。方法 采用各种色谱技术进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 从黄水枝 85%乙醇提取物的石油醚和醋酸乙酯萃取部位分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为豆甾醇(I)、十七烷酸(II)、没食子酸乙酯(III)、槲皮素(IV)、原儿茶酸(V)、杨梅素(VI)、没食子酸(VII)、山柰酚-3-O- β -D-芸香糖苷(VIII)、芦丁(IX)。结论 化合物 I~III、V、VII~IX 均为首次从该植物中分离得到。

关键词:黄水枝; 虎耳草科; 黄酮类化合物

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)12-1886-03

黄水枝 *Tiarella polyphylla* D. Don 系虎耳草科黄水枝属植物, 始载于《四川武隆药物植物志》, 在民间广泛使用, 以全草入药, 性寒, 味苦, 无毒, 归心、肝、肺、胃经, 具清热解毒、活血祛瘀、消肿止痛功效, 主治咳嗽气喘、跌打损伤、肝炎和痈疽肿毒等疾病^[1]。现代药理研究表明黄水枝甲醇提取物对人血浆胆碱酯酶抑制活性较强, 表现出大于 80% 的抑制活性。

黄水枝作为民间常用草药, 广泛应用于治疗哮喘及风湿疾病的药方中, 但对其化学成分少有报道, 到目前为止, 仅国外学者报道从黄水枝中分离得到抗补体活性的三萜皂苷类化合物^[2]。本实验对其石油醚和醋酸乙酯部位进行了研究, 从中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为豆甾醇(I)、十七烷酸(II)、没食子酸乙酯(III)、槲皮素(IV)、原儿茶酸(V)、杨梅素(VI)、没食子酸(VII)、山柰酚-3-O- β -D-芸香糖苷(VIII)、芦丁(IX)。其中化合物 I~III、V、VII~IX 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker DRX 500 超导核磁共振波谱仪; Pekin-Elmer 983G 型红外光谱仪; ZAB-HS 型质谱仪; X-4 型显微熔点仪。薄层色谱硅胶(GF₂₅₄)和柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂); 聚酰胺填料(青岛海洋化工厂); 所用试剂均为分析纯。黄水枝药材采自云南, 经韩国庆熙大学药学院陆昌洙教授鉴定为黄水枝 *Tiarella polyphylla* D. Don. 全草, 自然干燥后备用。

2 提取和分离

取干燥的黄水枝全草约 2 kg, 以 85%乙醇冷浸 2 次, 第 1 次 10 d, 第 2 次 20 d。合并 2 次冷浸滤

液, 浓缩回收乙醇, 得黄水枝粗浸膏 272 g。粗浸膏用热水混悬依次用石油醚脱脂, 醋酸乙酯萃取, 正丁醇萃取, 得石油醚部分约 20 g, 醋酸乙酯部分约 45 g, 正丁醇部分约 86 g。取石油醚部分粗提物约 10 g, 以活性炭脱色, 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(12:1→6:1)梯度洗脱, 得到 Fr. P_A(10:1), Fr. P_B(8:1), Fr. P_C(6:1) 3 个组分。其中从 Fr. P_B 中分离得到化合物 I, 从 Fr. P_C 中得到化合物 II。取醋酸乙酯部分粗提物约 20 g, 经硅胶柱色谱, 以正己烷-醋酸乙酯(15:18→15:3)梯度洗脱, 得到 4 个粗分组分, 即 Fr. E_A(15:18)、Fr. E_B(15:10)、Fr. E_C(15:5)、Fr. E_D(15:3)。经反复硅胶柱色谱和聚酰胺柱色谱由 Fr. E_A 分得化合物 III, 由 Fr. E_B 部分分得化合物 IV~VI, 由 Fr. E_C 分得化合物 VII, 由 Fr. E_D 分得化合物 VIII 和 IX。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 132~134 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 801.68, 1 059.91, 1 380.11, 1 464.81, 1 641.18, 2 867.41, 2 936.52, 2 959.81, 3 421.20; ¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) 谱给出 6 个甲基信号 δ : 0.68(3H, s, H-18), 1.01(3H, s, H-19), 0.90(3H, d, J = 6.6 Hz, H-29), 0.93(6H, d, J = 6.9 Hz, H-26, 27), 0.82(3H, d, J = 6.8 Hz, H-21), 3 个烯氢信号: 5.35(1H, d, H-6), 5.14(1H, dd, J = 6.6 Hz, H-22), 5.03(1H, dd, J = 6.6 Hz, H-23), 一个羟基信号: 3.52(1H, m, H-3); ¹³C-NMR(150 MHz, CDCl₃) δ : 1~29 位碳的化学位

收稿日期: 2009-02-20

作者简介: 张晓丹, 女, 硕士研究生, 主要从事天然产物的活性成分研究。E-mail: zxd_211@yahoo.com.cn

* 通讯作者 刘向前 E-mail: lxq0001cn@163.com

移分别为 37.2 (C-1), 31.7 (C-2), 71.83 (C-3), 42.33 (C-4), 140.77 (C-5), 121.73 (C-6), 31.69 (C-7), 31.69 (C-8), 50.15 (C-9), 36.16 (C-10), 21.0 (C-11), 39.70 (C-12), 42.23 (C-13), 56.88 (C-14), 23.09 (C-15), 28.26 (C-16), 55.97 (C-17), 12.00 (C-18), 19.83 (C-19), 42.23 (C-20), 21.2 (C-21), 138.32 (C-22), 129.29 (C-23), 51.25 (C-24), 33.97 (C-25), 21.1 (C-26), 18.80 (C-27), 26.10 (C-28), 12.26 (C-29), $^{13}\text{C-NMR}$ 谱给出 4 个烯碳信号 δ : 140.77, 121.73, 138.32, 129.29; 一个连氧碳信号: 71.83。以上数据与化合物豆甾醇文献值一致^[3], 故鉴定化合物 I 为豆甾醇。

化合物 II: 白色粉末 (三氯甲烷), $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$: 2 917.32, 2 849.28, 1 701.43, 1 469.09, 1 409.88, 1 293.68, 1 271.94, 从红外光谱中看出有一系列的饱和烃基存在, 还有羰基吸收峰以及 C-O 伸缩振动的吸收峰。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 谱给出了 13 个 CH_2 的信号 δ : 1.185 (2H, s), 一个甲基信号 δ : 0.810 (3H, m), 一个连羰基的 α 位亚甲基信号 δ : 2.27 (2H, m), 连羰基 β 位亚甲基信号 δ : 1.56 (2H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 谱给出了以下碳信号 δ : 14.10 (C-1), 22.68 (C-2), 31.92 (C-3), 29.68, 29.68, 29.66, 29.65, 29.63, 29.58, 29.42, 29.35, 29.23, 29.05 (11C, C-4~C-14), 24.67 (C-15), 34.02 (C-16), 179.92 (C-17)。以上数据与化合物十七烷酸文献值一致^[4], 故鉴定化合物 II 为十七烷酸。

化合物 III: 白色球状结晶 (甲醇), mp 149~150 $^{\circ}\text{C}$, 三氯化铁试剂显蓝色, 证明此物质为酚类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) 谱给出了苯环上 2 个 H 信号 δ : 7.03, 7.04 (2H, s), 一个与酯羰基相连的亚甲基氢信号 δ : 4.26 (2H, dd, $J=6.0$ Hz), 3 个甲基氢信号 δ : 1.33, 1.34, 1.35 (3H, t, $J=6.0$ Hz), 羟基信号未能显示出来。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) 谱给出了以下碳信号 δ : 121.74 (C-1), 110.03 (C-2, 6), 146.53 (C-3, 5), 139.82 (C-4), 168.61 (羰基碳), 61.70 (与酯氧基相连的亚甲基碳), 14.68 (甲基碳)。以上数据与没食子酸乙酯文献值一致^[5], 故鉴定化合物 III 为没食子酸乙酯。

化合物 IV: 淡黄色针状结晶 (甲醇), mp 310~313 $^{\circ}\text{C}$ 。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 盐酸-镁粉反应呈紫红色, 证明为黄酮类化合物。以槲皮素的对照品为对照, 在不同的溶剂系统中在同一块薄层板上展开, 如氯仿-甲醇 (6:1), 正己烷-醋酸乙酯 (15:7) 系统下多次展开, 与槲皮素的 R_f 值相同。与槲皮素对

照品混合熔点不下降。确定化合物 IV 为槲皮素。

化合物 V: 黄色粉末状结晶 (甲醇), mp 191~192 $^{\circ}\text{C}$ 。三氯化铁试剂显蓝色, 证明此物质为酚类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) 谱给出了 3 个苯环上的氢信号 δ : 7.43, 7.41, 6.78。其中 7.43 处裂分为四重峰, 此为 6 位氢, 这是与羧酸氢和羟基氢的偶合作用, 7.41 处与羟基氢偶合裂分为两重峰, 6.78 处与 4-OH 裂分为两重峰。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) 谱给出了以下碳信号 δ : 123.20 (C-1), 115.72 (C-2), 146.04 (C-3), 151.48 (C-4), 117.70 (C-5), 123.84 (C-6), 170.27 (C-7)。以上数据与原儿茶酸文献值一致^[4,6], 故鉴定化合物 V 为原儿茶酸。

化合物 VI: 黄色针状结晶 (甲醇), mp 346 $^{\circ}\text{C}$ 以上。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 盐酸-镁粉反应呈紫红色。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) 谱给出了 4 个氢信号 δ : 7.34 (2H, s), 6.17 (1H, d), 6.37 (1H, d)。其中 6.17 和 6.37 处分别与相邻羟基氢偶合裂分为两重峰。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) 谱给出了以下碳信号 δ : 177.26 (C-4), 165.72 (C-7), 162.47 (C-5), 158.19 (C-9), 147.97 (C-2), 146.71 (C-3', 5'), 136.93 (C-4'), 137.33 (C-3), 123.07 (C-1'), 108.49 (C-2', 6'), 99.25 (C-6), 94.38 (C-8), 104.43 (C-10)。以上数据与杨梅素文献值一致^[7], 故鉴定化合物 VI 为杨梅素。

化合物 VII: 白色粉末状结晶 (甲醇), 228 $^{\circ}\text{C}$ 下升华, 三氯化铁试剂显蓝色, 证明此物质为酚类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD) 谱给出了 2 个氢信号 δ : 7.06 (2H, s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, MeOD) 谱给出了以下碳信号 δ : 170.40 (C-7), 121.97 (C-1), 110.33 (C-2, 6), 146.37 (C-3, 5), 139.58 (C-4)。以上数据与没食子酸文献值一致^[8], 故鉴定化合物 VII 为没食子酸。

化合物 VIII: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 171~173 $^{\circ}\text{C}$, 盐酸-镁粉反应呈粉红色, 浓硫酸反应呈黄色。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.576 (5-OH), 10.878 (7-OH), 10.186 (4'-OH), 7.99 (d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.42 (d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.21 (d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.32 (d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 4.38 (s, H-1'''), 3.06~3.70 (10H, m, sugar protons), 0.986 (3H, d, $J=6$ Hz, H-6'''), 5.387 (br, 2''-OH), 5.13 (d, $J=12.5$ Hz, 3'', 4''-OH), 4.59 (br, 2'''-OH), 4.47 (br, 3''', 4'''-OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ :

177.83(C-4), 164.62(C-7), 161.65(C-5), 160.35(C-4'), 157.31(C-2), 147.97(C-9), 133.65(C-3), 131.34(C-2', 6'), 121.34(C-1'), 115.55(C-3', 5'), 104.42(C-10), 101.77(C-1''), 101.22(C-1'''), 99.19(C-6), 94.21(C-8), 76.79(C-3''), 74.62(C-2''), 72.25(C-4''), 71.04(C-3'''), 70.79(C-2'''), 70.36(C-4''), 68.71(C-5''), 67.33(C-6''), 18.19(C-6''), 其理化性质、波谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物Ⅷ为山柰酚-3-O-β-D-芸香糖苷。

化合物Ⅸ: 黄色粉末(甲醇), mp 167~168℃, 盐酸-镁粉反应呈粉红色, 浓硫酸反应呈黄色。¹H-NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.606(5-OH), 10.859(7-OH), 9.700(3'-OH), 9.206(4'-OH), 7.55(s, H-2'), 7.54(d, *J*=8.5 Hz, H-6'), 6.84(d, *J*=8 Hz, H-5'), 6.39(d, *J*=2 Hz, H-8), 6.20(d, *J*=2 Hz, H-6), 5.35(d, *J*=7.5 Hz, H-1''), 4.38(s, H-1'''), 3.03~3.71(10H, m, sugar protons), 0.985(3H, d, *J*=6 Hz, H-6'''), 5.31(d, *J*=4 Hz, 2''-OH), 5.14(d, *J*=4 Hz, 3''-OH), 5.10(d, *J*=6 Hz, 4''-OH), 4.56(d, *J*=5.5 Hz, 2'''-OH), 4.42(d, *J*=5.5 Hz, 3'''-OH), 4.369(s, 4'''-OH)。¹³C-NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 177.82(C-4),

164.51(C-7), 161.67(C-5), 157.06(C-2), 156.86(C-9), 133.65(C-3), 148.86(C-4'), 145.20(C-3'), 133.74(C-3), 122.04(C-1'), 121.61(C-6'), 116.70(C-5'), 115.67(C-2'), 104.41(C-10), 101.61(C-1''), 101.20(C-1'''), 99.12(C-6), 94.03(C-8), 76.87(C-3''), 76.35(C-5''), 74.51(C-2''), 72.27(C-4''), 70.99(C-3'''), 70.82(C-2'''), 70.44(C-4''), 68.69(C-5''), 67.44(C-6''), 18.19(C-6'')。其理化性质、波谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物Ⅸ为芦丁。

参考文献:

- [1] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编[M]. 第2版. 北京: 人民卫生出版社; 1996.
- [2] Park S H, Sei R O, Keun Y J, *et al.* Anticomplement activity of oleanolic acid monodesmosides and bisdesmosides isolated from *Tiarella polyphylla* [J]. *Arch Pharm Res*, 1999, 22(4): 428-431.
- [3] 杨培明, 罗恩齐, 李惠庭. 金腰箭化学成分研究[J]. 中国医药工业杂志, 1994, 25(6): 252-255.
- [4] Sadtler Research Laboratories. Sadtler Standard NMR Spectra [M]. USA: Sadtler Research Laboratories, 1980.
- [5] 于志斌, 杨广义, 吴霞, 等. 救心草的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19: 67-69.
- [6] Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra [S]. 1978.
- [7] 陈凤凰, 唐文明. 核桃树皮的化学成分分析及活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(1): 16-18.
- [8] 张作芳. 最近国外单宁酸、没食子酸应用研究动态[J]. 林业科技通讯, 1995, 2: 36.
- [9] 唐于平, 王颖, 楼凤昌, 等. 银杏叶中的黄酮醇苷类成分[J]. 药学学报, 2000, 35(5): 363-366.

山木通挥发油化学成分分析

邱晓春¹, 靳风云^{2*}, 黄婕², 王祥培²

(1. 贵阳医学院附属医院, 贵州 贵阳 550001; 2. 贵阳中医学院, 贵州 贵阳 550002)

山木通 *Clematis finetiana* Lévl. et Vant. 为毛茛科铁线莲属植物, 主要分布于云南、贵州、四川、湖北、浙江等省, 具有清热解毒、活血止痛、祛风除湿等功效, 临床用于治疗感冒、膀胱炎、尿道炎等症^[1]。据文献报道, 山木通与柱果铁线莲在南方地区均作威灵仙药材使用^[2,3]。到目前为止, 只见威灵仙和柱果铁线莲中挥发油化学成分的研究报道, 而未见山木通中挥发油成分的研究报道。因此, 采用气相色谱-质谱联用技术对山木通挥发性成分进行分析鉴定, 以探讨三者挥发油化学成分上是否存在相似性, 为进一步开发利用该药用资源提供科学

依据。

1 材料与仪器

1.1 材料: 山木通药材购于贵州省天柱县, 经贵阳中医学院王祥培副教授鉴定为毛茛科植物山木通 *C. finetiana* Lévl. et Vant. 干燥的根及根茎。

1.2 仪器: 日本岛津 GCMS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪。

2 方法与结果

2.1 挥发油提取: 取山木通药材 220 g, 粉碎, 置于挥发油提取器中, 加水适量, 浸泡过夜, 加入 4 mL 正己烷, 按《中国药典》2005 年版(一部)附录 XD 挥

收稿日期: 2009-06-05

基金项目: 国家中医药管理局西部重点学科建设资助项目(200414)

作者简介: 邱晓春(1964—), 女, 贵阳医学院附属医院主管药师, 研究方向为中药质量控制。

* 通讯作者 靳风云 Tel: (0851) 5615344 E-mail: jinfengyun01@163.com