

- ative obtained from "kansui" [J]. *Tetrahedron Lett*, 1974, 29: 2527-2528.
- [7] 梁侨丽, 戴传超, 吴启南, 等. 京大戟的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(12): 1779-1781.
- [8] Kamimura D, Ijichi K, Shigeta S, et al. Antiviral Agent [P]. Jpn: JP 08-245379 A2, 1996-09-24.
- [9] Ott H H, Hecker E. Highly irritant ingenane type diterpene esters from *Euphorbia cyparissias* L. [J]. *Experientia*, 1981, 37: 88-91.
- [10] Matsumoto T, Cyoun J C, Yamada H. Stimulatory effects of ingenols from *Euphorbia kansui* on the expression of macrophage Fc receptor [J]. *Planta Med*, 1992, 58: 255-258.

## 狭叶落地梅的化学成分研究

李胜华<sup>1,2</sup>, 向秋玲<sup>3</sup>

(1. 民族药用植物资源研究与利用湖南省重点实验室, 湖南 怀化 418008; 2. 湖南省怀化学院 生命科学系, 湖南 怀化 418008; 3. 湖南省常德职业技术学院 医学系, 湖南 常德 415000)

**摘要:**目的 对狭叶落地梅 *Lysimachia paridiformis* var. *stenophylla* 的化学成分进行研究。方法 采用超声波辅助提取和色谱法提取分离, 波谱法鉴定化合物结构。结果 从狭叶落地梅中分离得到了 12 个化合物, 分别鉴定为 -谷甾醇(1)、胡萝卜苷(2)、正十六烷酸(3)、原儿茶酸(4)、正四十二烷(5)、山柰酚(6)、槲皮素(7)、杨梅树皮素(8)、柚皮素(9)、5-甲基山柰酚(10)、山柰酚-3,7-O'-L-二鼠李糖苷(11)、山柰酚-3-O'-D-葡萄糖苷(12)。结论 所有化合物都是首次从该植物中分离得到, 化合物 5、10、12 为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:**狭叶落地梅; 珍珠菜属; 报春花科

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)06-0881-03

狭叶落地梅 *Lysimachia paridiformis* var. *stenophylla* Franch. 属报春花科珍珠菜属植物, 别名伞叶排草、破凉伞、背花草、灯台草、追风草, 分布于中国的贵州、四川、云南、湖南、广西、广东等地, 一般生长在林下及荫湿沟边, 全草入药, 祛风、活血, 治风湿痹痛、半身不遂、跌打损伤、小儿惊风等症<sup>[1]</sup>。狭叶落地梅药效广泛, 植物资源丰富、价格低廉, 作为一种民族药物已开始得到医药行业的关注。有关其化学成分还未见报道, 本实验利用色谱和波谱技术, 从该植物中分离并鉴定了 12 种化合物, 分别是 -谷甾醇(1)、胡萝卜苷(2)、正十六烷酸(3)、原儿茶酸(4)、正四十二烷(5)、山柰酚(6)、槲皮素(7)、杨梅树皮素(8)、柚皮素(9)、5-甲基山柰酚(10)、山柰酚-3,7-O'-L-二鼠李糖苷(11)、山柰酚-3-O'-D-葡萄糖苷(12)。

### 1 仪器、试剂和材料

柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂); 超声波循环提取仪(北京恒祥隆有限公司); Sephadex LH-20(美国 Amersham Pharmacia Biotech 公司); XRC-1 型显微熔点仪, 核磁共振波谱仪(vallian Inova 500 MHz); 质谱用 VG AUTO Spec-3000 质谱仪测定; 狭叶落地梅 *Lysimachia*

*paridiformis* var. *stenophylla* 采集于湖南通道县, 经本院伍贤进教授鉴定为正品。

### 2 提取与分离

取狭叶落地梅全草 15.0 kg, 粉碎, 用 70% 乙醇采用超声波辅助提取 45 min, 减压回收乙醇得浸膏, 加入少量水混悬后, 分别用石油醚、醋酸乙酯和水饱和正丁醇萃取, 回收溶剂, 得到相应的萃取物。

石油醚萃取物 45 g 经硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇梯度洗脱, 通过薄层色谱检测, 得到 3 个部分 A、B、C。A 部分经反复硅胶柱色谱分离得到化合物 1 (25 mg)、2 (16 mg)、3 (14 mg); B 部分经石油醚-醋酸乙酯结晶和重结晶得到化合物 4 (11 mg)、C 部分经硅胶柱色谱分离到化合物 5 (9 mg)、6 (19 mg)。醋酸乙酯萃取物 145.3 g 经反复硅胶柱色谱(氯仿-甲醇梯度洗脱) 和 Sephadex LH-20 柱色谱得到化合物 7 (5 mg)、8 (60 mg)、9 (46 mg)、10 (78 mg)、11 (22 mg)、12 (8 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1: 无色针晶(甲醇), mp 183~185。经 TLC 与 -谷甾醇对照品对照, 其 R<sub>f</sub> 值完全一致, 混合熔点不下降, 故确认该化合物为 -谷甾醇。

化合物 2: 白色无定形粉末(甲醇), 经 TLC 与

胡萝卜苷对照品对照,其 Rf 值完全一致,混合熔点不下降,故确认该化合物为胡萝卜苷。

化合物 3:白色粉末,mp 68~70,分子式  $C_{16}H_{32}O_2$ ,相对分子质量:256。EFMS  $m/z$ : 256  $[M]^+$ , 3(100), 73(77), 60(74), 41(74), 129(25)。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2.35 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz,  $-CH_2COOH$ ), 1.63 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz,  $-CH_2CH_2COOH$ ), 1.25 (brs,  $-CH_2$ ), 0.88 (3H, t,  $J = 7.0$  Hz,  $-CH_3$ )。 $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 179.8 (C-1,  $-COOH$ ), 34.2~22.8 分别为 2~15 的  $CH_2$ , 14.0 (C-16,  $CH_3$ )。以上数据与文献报道<sup>[2]</sup>的基本一致,故鉴定为正十六烷酸。

化合物 4:白色方晶,mp 199~200,分子式  $C_7H_6O_4$ ,EFMS  $m/z$ : 154 ( $M^+$ , 78), 137(100), 108(29)。 $^1H$ -NMR ( $CD_3OD$ ): 6.81 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5), 7.44 (1H, dd,  $J = 2.0, 8.5$  Hz, H-6), 7.46 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2)。 $^{13}C$ -NMR ( $CD_3OD$ ): 170.4 ( $COOH$ ), 151.3 (C-4), 145.8 (C-3), 123.9 (C-6), 122.9 (C-1), 117.6 (C-2), 115.7 (C-5)。上述数据与文献报道<sup>[3]</sup>的原儿茶酸一致。

化合物 5:白色粉末,mp 50~54。 $^1H$ -NMR ( $Me_2CO$ ): 0.88 (6H, t,  $CH_3 \times 2$ ), 1.29 (44H, brs,  $CH_2 \times 22$ ), 以上数据与文献报道<sup>[4]</sup>一致,故鉴定为正二十四烷。

化合物 6:黄色针晶,mp 275~277,盐酸-镁粉反应呈阳性,与对照品共薄层, Rf 值相同。 $^1H$ -NMR ( $CD_3OD$ ): 8.01 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2, 6), 6.84 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3, 5), 6.32 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.11 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6)。 $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 148.1 (C-2), 137.1 (C-3), 177.4 (C-4), 158.3 (C-5), 99.3 (C-6), 165.6 (C-7), 94.5 (C-8), 162.5 (C-9), 104.5 (C-10), 123.7 (C-1), 130.7 (C-2, 6), 116.3 (C-3, 5), 160.6 (C-4), 其 $^1H$ -NMR和 $^{13}C$ -NMR数据与文献报道<sup>[5]</sup>一致,故鉴定该化合物为山柰酚。

化合物 7:黄色粉末,mp 306~308, TLC 展开后紫外灯 (254 nm) 下有荧光,喷浓  $H_2SO_4$  显黄色;盐酸-镁粉反应呈紫红色,在紫外灯下呈黄色荧光,喷  $AlCl_3$  荧光变成黄绿色。 $^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ ): 12.5 (1H, s, 5-OH), 10.8 (1H, s, 7-OH), 9.6 (1H, s, 3-OH), 9.4 (1H, s, 3-OH), 9.3 (1H, s, 4-OH), 7.67 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-2), 7.53 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.6$  Hz, H-6), 6.87 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5), 6.39 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-8), 6.18

(1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-6)。 $^{13}C$ -NMR ( $DMSO-d_6$ ): 147.0 (C-2), 135.9 (C-3), 176.0 (C-4), 156.3 (C-5), 98.4 (C-6), 164.1 (C-7), 93.5 (C-8), 160.9 (C-9), 103.2 (C-10), 122.1 (C-1), 115.2 (C-2), 145.2 (C-3), 147.9 (C-4), 115.8 (C-5), 120.2 (C-6)。化合物 7 的碳谱数据与文献报道<sup>[6]</sup>的槲皮素一致。

化合物 8:黄色粉末, $^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ ): 12.5 (1H, s, 5-OH), 10.8 (1H, s, 7-OH), 9.3 (1H, s, 3-OH), 9.2 (2H, s, 3, 5-OH), 8.8 (1H, s, 4-OH), 7.25 (2H, s, H-2, 6), 6.37 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-8), 6.16 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-6);  $^{13}C$ -NMR ( $DMSO-d_6$ ): 146.7 (C-2), 135.8 (C-3), 175.7 (C-4), 160.6 (C-5), 98.0 (C-6), 163.8 (C-7), 93.1 (C-8), 156.0 (C-9), 102.9 (C-10), 120.7 (C-1), 107.1 (C-2), 145.6 (C-3), 135.8 (C-4), 145.6 (C-5), 107.1 (C-6)。化合物的碳谱数据与文献报道<sup>[7]</sup>的杨梅树皮素一致。

化合物 9:黄色无定形粉末。 $^1H$ -NMR ( $CD_3OD$ ): 5.30 (1H, d,  $J = 10.2$  Hz, H-2), 3.10 (1H, d,  $J = 10.2$  Hz, H-3a), 2.66 (1H, d,  $J = 17.1, 3.2$  Hz, H-3b), 5.87 (2H, s, H-6, 8), 7.29 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3, 5)。 $^{13}C$ -NMR ( $CD_3OD$ ): 80.4 (C-2), 44.0 (C-3), 197.0 (C-4), 165.5 (C-5), 97.0 (C-6), 168.3 (C-7), 96.1 (C-8), 164.9 (C-9), 103.3 (C-10), 131.0 (C-1), 129.0 (C-2, 6), 116.3 (C-3, 5), 159 (C-4)。以上数据与文献报道<sup>[8]</sup>的柚皮素一致。

化合物 10:淡黄色粉末(乙醇),分子式为  $C_{16}H_{12}O_6$ ,mp 215~216。盐酸-镁粉反应呈阳性。ESFMS  $m/z$ : 300。 $^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ ): 3.34 (3H, s, 5-OMe), 6.19 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 6.44 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.92 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-3, 5), 8.05 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2, 6), 9.40 (1H, s, 3-OH), 10.1 (1H, s, 7-OH), 10.8 (1H, s, 4-OH);  $^{13}C$ -NMR ( $DMSO-d_6$ ): 156.86 (C-2), 136.34 (C-3), 176.59 (C-4), 161.40 (C-5), 98.88 (C-6), 164.57 (C-7), 94.15 (C-8), 158.31 (C-9), 103.73 (C-10), 122.36 (C-1), 130.18 (C-2, 6), 116.12 (C-3, 5), 159.88 (C-4), 55.71 (OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献数据<sup>[9]</sup>对照,鉴定化合物 10 为 5-甲基山柰酚。

化合物 11:黄白色结晶,mp 188~189。 $^1H$ -NMR ( $CD_3OD$ ): 7.78 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-2, 6), 6.92 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3, 5), 6.70

(1H,d,J=1.9 Hz,H-8),6.44(1H,d,J=1.9 Hz,H-6),5.54(1H,s,H-1<sup>'''</sup>),5.38(1H,s,H-1),4.22~3.28(8H,m,H-2~5,2<sup>'''</sup>~5<sup>'''</sup>),1.25(3H,d,J=6.1 Hz,H-6),0.92(3H,d,J=5.5 Hz,H-6<sup>'''</sup>)。<sup>13</sup>C-NMR(CD<sub>3</sub>OD):158.0(C-2),136.5(C-3),179.7(C-4),162.9(C-5),99.8(C-6),163.5(C-7),95.6(C-8),161.8(C-9),107.5(C-10),122.4(C-1),132.0(C-2,6),116.6(C-3,5),159.8(C-4),103.5(C-1),100.5(C-1<sup>'''</sup>),73.6~71.3(C-2~5,2<sup>'''</sup>~5<sup>'''</sup>),180.6(C-6),17.7(C-6<sup>'''</sup>)。以上光谱数据均与文献报道<sup>[10]</sup>一致,故鉴定化合物 11 为山柰酚-3,7-O'-L-二鼠李糖苷。

化合物 12:黄色粉末(甲醇),TLC 喷 AlCl<sub>3</sub>-乙醇液,紫外(365 nm)下显黄色荧光,盐酸-镁粉反应阳性,Molish 反应阳性,提示该化合物为黄酮苷类化合物。mp 180~181,分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>):12.62(1H,s,5-OH),10.81(1H,brs,7-OH),10.15(1H,brs,4-OH),8.05(2H,dd,J=2.9,9.6 Hz,H-2,6),6.88(2H,dd,J=2.9,9.6 Hz,H-3,5),6.42(1H,d,J=2.1 Hz,H-8),6.20(1H,d,J=2.1 Hz,H-6),5.45(1H,d,J=7.5 Hz,H-1 糖端基质子,示苷键为构型)。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>):177.4(C-4),164.1(C-7),161.2(C-5),159.8(C-4),156.3(C-9),

156.2(C-2),133.1(C-3),130.8(C-2,6),120.8(C-1),115.0(C-3,5),103.9(C-10),100.8(C-1),98.6(C-6),93.6(C-8),77.5(C-5),76.4(C-3),74.1(C-2),69.9(C-4),60.6(C-6)。综合各光谱数据及与文献对比鉴定为山柰酚-3-O'-D-葡萄糖苷<sup>[11]</sup>。

参考文献:

- [1] 龙运光. 侗族常用药物图鉴 [M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2007.
- [2] 魏友霞, 陈立, 王军宪. 狭叶米口袋化学成分研究 [J]. 中药材, 2007, 30(8): 954-956.
- [3] 唐丽, 李国玉, 杨炳友, 等. 广枣化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 541-543.
- [4] 秦波, 鲁润华, 汪汉卿, 等. 地涌金莲化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12(2): 41.
- [5] 刘有强, 孔令义. 闹羊花中黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 199-201.
- [6] Markham K R, Ternal B, Stanley R, et al. Carbon-13 NMR studies of flavonoids [J]. Tetrahedron, 1978, 34: 1389.
- [7] 龚运淮. 天然产物核磁共振碳谱分析 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 1986.
- [8] 柳建军, 刘锡葵. 黄连木食用部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 186-189.
- [9] 刘洋, 邓玉林, 张经华, 等. 白蕊草中黄酮类化合物的研究 [J]. 中药材, 2009, 32(4): 518-519.
- [10] 魏峰, 阎文枚. 山野豌豆黄酮类化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1997, 32(10): 765-768.
- [11] 陈君, 许小方, 柴光云. 灰毡毛忍冬花蕾的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(5): 347-351.

## 连翘水提物化学成分研究

栾兰<sup>1,2</sup>, 王钢力<sup>2</sup>, 林瑞超<sup>2</sup>

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100029; 2. 中国药品生物制品检定所, 北京 100050)

摘要:目的 分离鉴定连翘 *Forsythia suspensa* 水提物中的化学成分。方法 采用薄层色谱、硅胶柱色谱、凝胶柱色谱和制备高效液相色谱进行分离纯化, 通过理化方法和<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR等谱学技术进行结构鉴定。结果 分离得到 9 个化合物, 鉴定为 -谷甾醇(-sitosterol, 1)、齐墩果酸(oleanolic acid, 2)、丁二酸(succinic acid, 3)、正三十二烷(tritriacontane, 4)、对羟基苯甲醛(4-hydroxybenzaldehyde, 5)、槲皮素(quercetin, 6)、连翘苷(phillyrin, 7)、连翘醇(rengyol, 8)、连翘酯苷 A (forsythoside A, 9)。结论 化合物 4、5 为首次从该属植物中分得。

关键词:连翘;连翘苷;连翘酯苷 A

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2010)06-0883-02

连翘为木犀科连翘属植物连翘 *Forsythia suspensa* (Thunb.) Vahl 的干燥果实, 具有清热解毒、

消肿散结之功效, 主治温热、丹毒、斑疹、疮疡肿毒、瘰疬等症<sup>[1]</sup>。本实验以连翘水提取物为原料, 通过

收稿日期:2009-12-30

作者简介:栾兰(1978—), 女, 辽宁大连人, 在读博士研究生, 研究方向为中药化学成分与质量控制研究。

Tel: (010) 67095387 13426061652 E-mail: luan9896@126.com

\*通讯作者 林瑞超 Tel: (010) 67095307 Fax: (010) 67023650