

山萇茎枝化学成分的研究

黄敏琪¹, 牙启康^{2*}, 陈海燕¹, 谭晓², 刘华东¹, 党美琼¹

(1. 广西卫生管理干部学院, 广西 南宁 530021; 2 广西中医药研究院, 广西 南宁 530022)

摘要:目的 研究山萇 *Rhodomyrtus tomentosa* 茎枝的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱和重结晶方法对山萇茎枝 80% 乙醇提取液进行分离, 得到 6 个化合物, 通过理化性质和波谱技术鉴定其结构。结果 6 个化合物分别鉴定为正三十四烷醇(1)、3-乙酰基齐墩果酸(2)、3 β -乙酰氧基 11 α , 12 α -环氧齐墩果烷 28, 13-内酯(3)、没食子酸(4)、2 α , 3 β , 23-三羟基齐墩果酸(5)、没食子酸乙酯(6)。结论 除了化合物 3, 其他化合物为首次从该植物中分离得到。

关键词: 山萇; 没食子酸; 没食子酸乙酯

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)07-1079-02

山萇 *Rhodomyrtus tomentosa* (Ait.) Hassk., 为桃金娘科植物, 分布于我国江西、福建、台湾、云南、广西、广东和贵州等省区^[1]。其根味辛、甘, 性平, 具有理气止痛, 利湿止泻, 祛瘀止血, 益肾养血等作用, 主治脘腹疼痛, 消化不良, 呕吐泻痢, 胁痛, 黄疸, 崩漏, 劳伤出血, 跌打损伤, 风湿痹痛, 血虚体弱, 肾虚腰痛, 膝软, 尿频, 血浊, 疝气, 痔疮, 汤火伤等症^[1]。药理试验结果表明其提取物具有降血压作用^[2,3]。有关其化学成分, 报道了萜类、黄酮类、没食子酸类等化合物^[4-8]。本实验从其茎枝中分离得到的 6 个成分, 其中, 5 个为首次从该植物中分离得到。

1 材料与仪器

熔点用国产 X-4 熔点仪测定; 红外光谱(溴化钾压片)用 Nicolet 4700FTIR 型仪器测定; 核磁共振谱用 Bruker AM-500 MHz 型仪器测定; EIMS 质谱用 Agilent 1100 LC-MSD TRAPSL 型仪器测定; 柱色谱和薄层色谱用硅胶由青岛海洋化工厂生产; 所用试剂均为国产分析纯。山萇于 2007 年 9 月采自广西大化县, 经广西中医药研究院何开家主任中药师鉴定为山萇 *Rhodomyrtus tomentosa* (Ait.) Hassk.。

2 提取与分离

山萇茎枝, 阴干, 粉碎, 取 6 kg 用 80% 乙醇提取 4 次, 每次 12 L, 提取液浓缩后得干浸膏 655 g。乙醇干浸膏用醋酸乙酯回流提取 7 次, 每次 1.5 L, 提取液浓缩后得干膏 52 g。取醋酸乙酯提取物进行硅

胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(100:0 \rightarrow 60:40)梯度洗脱, 得 492 个流份(1 000 mL/份), 第 46~50 流份经反复硅胶柱色谱和重结晶得化合物 1(30 mg), 第 75~79 流份经重结晶得化合物 2(56 mg), 第 81~89 流份经重结晶得化合物 3(44 mg), 第 421~437 流份经重结晶得化合物 4(100 mg), 第 468~481 流份经重结晶得化合物 5(12 mg), 第 485~488 流份经重结晶得化合物 6(20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色蜡状固体, mp 81.5~82 °C, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 显示特征的长链脂肪醇的信号, 由 ¹H-NMR 信号积分值推测可能是三十四烷醇。EIMS 可见准分子离子峰 m/z : 477[M-OH]⁺, 红外光谱与正三十四烷醇一致。IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 350, 2 920, 2 850, 1 468, 1 460, 1 060, 735, 720。EIMS m/z : 477[M-OH] (0.5), 153 (18), 139 (22), 125 (38), 111 (62), 97 (90), 83 (95), 69 (78), 57 (100)。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 3.62 (2H, t, $J=6.5$ Hz), 1.57 (4H, m), 1.23 (60H, brs), 0.86 (3H, t, $J=6.5$ Hz)。¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 63.1 (C-1), 32.8 (C-2), 31.9 (C-32), 29.7~29.7 (C-4~31), 25.7 (C-3), 22.7 (C-33), 14.1 (C-34)。以上数据与文献报道^[9]一致, 因此鉴定此化合物为正三十四烷醇。

化合物 2: 白色针状结晶。mp 245~246 °C, EIMS m/z : 498[M⁺], 248 (100), 203, 189, 129, 69, 43。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 5.27 (1H, s, H-

* 收稿日期: 2009-12-30

基金项目: 广西科学基金资助项目(桂科自 0640077)

作者简介: 黄敏琪(1958-), 女(壮族), 广西百色人, 教授, 研究方向为天然药物活性成分、药理及制剂。

Tel: (0771) 2853630 E-mail: gxhmq888@163.com

* 通讯作者 牙启康 Tel: (0771) 5868986 E-mail: yaqikang@163.com

12), 4.50 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-3), 2.82 (1H, dd, $J = 9.8, 3.7$ Hz, H-18), 2.04 (3H, s, CH_3CO^-), 1.12 (3H, s, H-27), 0.93 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, s, H-30), 0.89 (3H, s, H-29), 0.86 (3H, s, H-24), 0.84 (3H, s, H-23), 0.73 (3H, s, H-26)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 15.4 (C-25), 16.6 (C-23), 17.1 (C-26), 18.1 (C-6), 21.3 (CH_3CO^-), 22.8 (C-16), 23.5 (C-30), 23.5 (C-2), 25.9 (C-27), 27.6 (C-24), 28.0 (C-15), 30.6 (C-20), 32.4 (C-11), 33.0 (C-7), 33.9 (C-29), 36.9 (C-22), 37.7 (C-21), 38.0 (C-10), 39.2 (C-4), 39.2 (C-8), 40.8 (C-1), 41.5 (C-18), 45.8 (C-19), 46.5 (C-17), 47.5 (C-9), 55.2 (C-5), 80.9 (C-3), 122.5 (C-12), 143.6 (C-13), 171.0 (CH_3CO^-), 184.1 (C-28)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 确定此化合物为 3-乙酰基齐墩果酸。

化合物 3: 白色针晶, mp > 250 °C, ESI-MS m/z : 512 $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.86 (3H, s, CH_3), 0.91 (3H, s, CH_3), 0.99 (3H, s, CH_3), 1.04 (3H, s, CH_3), 1.05 (3H, s, CH_3), 1.08 (3H, s, CH_3), 2.05 (3H, s, CH_3CO^-); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 37.8 (C-1), 23.3 (C-2), 80.4 (C-3), 37.7 (C-4), 54.6 (C-5), 17.4 (C-6), 31.0 (C-7), 40.4 (C-8), 49.5 (C-9), 36.3 (C-10), 52.6 (C-11), 57.0 (C-12), 87.5 (C-13), 41.2 (C-14), 26.9 (C-15), 21.3 (C-16), 43.8 (C-17), 50.5 (C-18), 37.8 (C-19), 31.4 (C-20), 34.2 (C-21), 26.9 (C-22), 27.7 (C-23), 16.1 (C-24), 17.2 (C-25), 18.8 (C-26), 20.0 (C-27), 179.3 (C-28), 33.1 (C-29), 23.1 (C-30), 170.8 (CH_3CO^-), 21.2 (CH_3CO^-)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 确定此化合物为 3 β -乙酰氧基-11 α , 12 α -环氧齐墩果烷-28, 13-内酯。

化合物 4: 白色针晶, mp 236~240 °C, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3496, 3285 (-OH), 3063 (Ar-H), 1701 (C=O), 1615, 1540, 1431 (苯环), 1390 (OH), 1259, 1026 (C-OH), 1220 (br, C-O); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.05 (2H, s, H-2, 6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz) δ : 170.4 (COOH), 146.3 (C-3), 139.5 (C-4), 122.0 (C-1), 110.3 (C-2)。上述数据与文献报道的没食子酸的波谱数据一致^[12], 确定此化合物为没食子酸。

化合物 5: 白色针晶, mp > 250 °C, ESI-MS m/z : 488 $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 5.28

(1H, t, $J = 3.3$ Hz, H-12), 3.72 (1H, dt, $J = 10.3, 4.5$ Hz, H-2), 3.54 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-23a), 3.38 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-3), 3.28 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-23b), 2.03 ~ 1.31 (m), 1.20, 1.06, 0.97, 0.94, 0.84, 0.72 (各 3H, s, 6 个 CH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 确定此化合物为 2 α , 3 β , 23-三羟基齐墩果酸。

化合物 6: 无色针晶(氯仿和甲醇), mp 160~161 °C, ESI-MS m/z : 198 $[\text{M}]^+$ 。 IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3452, 3299 (OH), 3061 (Ar-H), 1707 (C=O), 1621, 1535, 1470 (Ar C=C), 1257, 1120 (C-O-C)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 1.33 (3H, t, $J = 8.00$ Hz, CH_3), 4.27 (2H, q, $J = 8.00$ Hz, CH_2), 7.04 (2H, s, H-2, 6)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 确定此化合物为没食子酸乙酯。

参考文献:

- [1] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草 [M]. 第 15 卷. 上海: 上海科学技术出版社, 1999
- [2] 黄敏琪, 曾宪彪, 王潮临, 等. 山慈提取对实验动物血压的影响 [J]. 中草药, 2007, 38(10): 1262-1263
- [3] 林忠文, 李茂, 曾宪彪, 等. 山慈不同提取物对正常动物颈总动脉血压影响的比较研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(7): 1613-1614
- [4] Hui W H, Li M M, Luk K. Triterpenoids and steroids from *Rhodomyrtus tomentosa* [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14(3): 833-834
- [5] 刘延泽, 侯爱君, 吴养洁. 桃金娘中的黄酮苷和一种逆没食子丹宁 [J]. 中草药, 1999, 30(9): 645-648
- [6] Yoshida T, Maruyama T, Nitta A, et al. Eucalbanins A, B and C, monomeric and dimeric hydrolyzable tannins from *Eucalyptus alba* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(7): 1750-1754
- [7] Behrbohm H, Kaschke O, Sydow K. Effect of the phytoergic secretolytic drug Gelomytrol forte on mucociliary clearance of the maxillary sinus [J]. *Laryngorhinotologie*, 1995, 74: 793-797
- [8] 楼启正. 气质联用法研究标准桃金娘油的化学成分 [J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(5): 924-927
- [9] 梁爽, 陈海生, 王厚鹏, 等. 二权狗牙花化学成分的研究 (II) [J]. 第二军医大学学报, 2007, 28(4): 425-426
- [10] 常军民, 热娜·斯木, 诸年生. 新疆鼠尾草的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13(1): 27-29
- [11] 马明, 王素娟, 李帅, 等. 盾叶木中具蛋白酪氨酸磷酸酶 1B 抑制活性的三萜类成分 [J]. 中草药, 2006, 37(8): 1128-1131
- [12] 石建辉, 王金辉, 车东, 等. 核桃楸树皮化学成分研究 [J]. 中药研究与信息, 2005, 7(1): 7-8
- [13] 周光雄, 杨永春, 石建功, 等. 金缕半枫荷化学成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33(7): 589-591
- [14] 柳建军, 刘锡葵. 黄连木食用部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 186-189