

檉木化学成分及抑菌活性研究

戚欢阳, 陈文豪, 师彦平*

(中国科学院兰州化学物理研究所 甘肃省天然药物重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要:目的 研究檉木 *Aralia chinensis* 树芽化学成分及生物活性。方法 采用硅胶柱色谱等方法分离纯化, 利用各种波谱技术(NMR)及理化性质确定化学结构, 并利用 MIC 法对分离得到的化合物进行抑菌活性筛选。结果 从檉木树芽中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为山柰酚(1)、山柰酚 7- α -L-鼠李糖苷(2)、山柰酚 3, 7-O- α -L-二鼠李糖苷(3)、齐墩果酸(4)、齐墩果酸 3-O- β -D-葡萄糖醛酸甲酯苷(5)、常春藤皂苷元 3-O- β -D-葡萄糖醛酸甲酯苷(6)、常春藤皂苷元 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基(6 $\rightarrow$ 1)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(7)、尿嘧啶(8)、尿嘧啶苷(9)、 β -谷甾醇(10)、 β -胡萝卜苷(11)。结论 化合物 1~3 及 5~9 为首次从檉木中分离得到, 化合物 1~7 具有抑菌活性。

关键词: 檉木; 树芽; 抑菌活性; 山柰酚 7- α -L-鼠李糖苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)12-1948-03

檉木 *Aralia chinensis* L. 为五加科檉木属植物, 早在初唐我国就以檉木的根、根皮及叶入药, 用于风湿、水肿、跌打损伤等证的治疗^[1]。甘肃省为檉木属植物亚洲分布区的西北边界, 分布区域较广, 资源丰富。为进一步研究证实檉木的活性成分, 本实验首次对甘肃产檉木树芽进行较系统的化学成分和抑菌活性研究, 从中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为山柰酚(1)、山柰酚 7- α -L-鼠李糖苷(2)、山柰酚 3, 7-O- α -L-二鼠李糖苷(3)、齐墩果酸(4)、齐墩果酸 3-O- β -D-葡萄糖醛酸甲酯苷(5)、常春藤皂苷元 3-O- β -D-葡萄糖醛酸甲酯苷(6)、常春藤皂苷元 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基(6 $\rightarrow$ 1)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(7)、尿嘧啶(8)、尿嘧啶苷(9)、 β -谷甾醇(10)、 β -胡萝卜苷(11), 化合物 1~3 及 5~9 为首次从檉木中分离得到, 抑菌活性筛选结果表明, 化合物 1~7 具有抑菌活性。

1 仪器和材料

XT-4 数字显微熔点仪; Nicolet Avatar 360 FT-IR 型红外光谱仪; Varian NOVA-400 MHz 核磁共振仪; Bruker APEX 型质谱仪; 柱色谱硅胶(200~300目)、薄层色谱硅胶(GF₂₅₄)均为青岛海洋化工厂产品。所用试剂均为分析纯(天津化学试剂有限公司)。菌种: 大肠杆菌(*Escherichia coli*, ATCC 25922)、绿脓杆菌(*Pseudomonas aeruginosa*, ATCC 27853)和 β -溶血性链球菌(*β -Hemolytic streptococcus*, ATCC 0604)均由江西省临床疾病检验中心提供。阳性对照: 盐酸小檗碱(中国药品生物制品检定所)。培养

基: 营养肉汤(杭州微生物试剂有限公司); 琼脂粉(成都科龙化工试剂厂); 苯酚红(天津市大茂化学试剂厂); 无菌脱纤维绵羊血(江西省临床疾病检验中心)。

药材采自甘肃天水, 经南方医科大学马骥教授鉴定为檉木 *Aralia chinensis* L. 的树芽, 凭证标本(No. 02008001)存放于甘肃省天然药物重点实验室。

2 提取和分离

1 kg 干燥的檉木树芽, 经 75% 乙醇超声循环提取, 减压浓缩后加入丙酮, 滤过, 即得粗皂苷 30.3 g (A); 滤液浓缩得 68 g 浸膏(B), 对 B 进行硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(10:1)洗脱得到 Fr. 10~42, 从 Fr. 14 中重结晶得到化合物 10(50 mg)和 4(9 mg); 从 Fr. 35 中得到化合物 8(35 mg); 氯仿-甲醇水(6:4:0.5)洗脱得到 Fr. 53~86, 分别利用硅胶和凝胶柱色谱以及重结晶等方法, 从 Fr. 55 中纯化得到化合物 1(15 mg)、2(10 mg)、3(9 mg)、9(12 mg)、5(15 mg)、6(11 mg)、7(10 mg)和 11(17 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色针晶(氯仿), mp 264~268 °C。¹H-NMR(400 MHz, acetone-*d*₆) δ 6.51(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 6.24(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.97(2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2', 6'), 8.09(2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3', 5')。¹³C-NMR(100.62 MHz, acetone-*d*₆) δ 145.7(C-2), 135.1(C-3), 175.1(C-4), 156.3(C-5), 97.6(C-6), 163.8(C-7), 93.0(C-8), 160.5(C-9), 102.5(C-10), 121.6(C-1'), 129.0(C-2'), 114.8(C-3'), 158.9(C-4'), 114.8(C-5'), 129.0(C-

收稿日期: 2010-02-18

基金项目: 中国科学院“西部之光”人才培养项目(090426XZG1); 甘肃省自然科学基金项目(0710RJZA120); 甘肃省省中青年科技基金计划项目(099RJYA009); 中国科学院知识创新工程青年人才领域前沿项目(070538YQR1)

* 通讯作者 师彦平 Tel: (0931)4968208 E-mail: npclshi@lzb.ac.cn shiyp@lzb.ac.cn

6), 与文献对照^[2], 确定该化合物为山柰酚。

化合物 2: 黄色针晶(氯仿), mp 210~ 213 °C。

¹H-NMR(400 MHz, acetone-*d*₆) δ: 6.80(1H, s, H-6), 6.41(1H, s, H-8), 6.97(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 8.12(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 5.62(1H, br s, rha, H-1), 1.20(3H, d, *J* = 6.4 Hz, rha, H-6)。¹³C-NMR(100.62 MHz, acetone-*d*₆) δ: 146.4(C-2), 135.4(C-3), 175.3(C-4), 155.7(C-5), 97.9(C-6), 161.5(C-7), 93.8(C-8), 160.1(C-9), 104.0(C-10), 121.4(C-1'), 129.1(C-2'), 114.8(C-3'), 159.0(C-4'), 114.8(C-5'), 129.1(C-6'), 7-rha(98.3, 71.5, 70.3, 69.6, 69.3, 16.7), 与文献对照^[3], 确定该化合物为山柰酚-7- α -L-鼠李糖苷。

化合物 3: 黄色针晶(氯仿), mp 203~ 205 °C。

¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.40(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.78(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 7.79(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.91(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 12.60(1H, s, OH-5), 10.29(1H, s, OH-4'), 5.28(1H, br s, rha, H-1), 5.54(1H, br s, rha, H-1), 0.80(3H, d, *J* = 5.6 Hz, 3-rha, H-6), 1.12(3H, d, *J* = 5.6 Hz, 7-rha, H-6)。¹³C-NMR(100.62 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 156.1(C-2), 134.5(C-3), 178.0(C-4), 160.9(C-5), 99.5(C-6), 161.7(C-7), 94.6(C-8), 157.8(C-9), 105.8(C-10), 120.3(C-1'), 130.7(C-2'), 115.4(C-3'), 160.1(C-4'), 115.4(C-5'), 130.7(C-6'), 3-rha(101.9, 71.6, 70.7, 70.1, 69.8, 17.5), 7-rha(98.4, 71.1, 70.2, 70.1, 69.8, 18), 与文献对照^[4], 确定该化合物为山柰酚-3, 7- O - α -L-二鼠李糖苷。

化合物 4: 白色针晶(氯仿-甲醇), mp 280~ 282 °C。¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 38.7(C-1), 27.2(C-2), 79.0(C-3), 39.3(C-4), 55.2(C-5), 18.3(C-6), 33.1(C-7), 39.3(C-8), 47.6(C-9), 37.1(C-10), 23.4(C-11), 122.6(C-12), 143.6(C-13), 41.6(C-14), 27.6(C-15), 22.9(C-16), 46.5(C-17), 40.9(C-18), 45.9(C-19), 30.7(C-20), 33.7(C-21), 32.6(C-22), 28.1(C-23), 15.5(C-24), 15.3(C-25), 17.1(C-26), 25.9(C-27), 183.7(C-28), 32.4(C-29), 23.6(C-30), 与文献对照^[5], 确定该化合物为齐墩果酸。

化合物 5: 白色针晶(丙酮), mp 222~ 223 °C。

¹H-NMR(400 MHz, acetone-*d*₆) δ: 0.76, 0.79, 0.88, 0.89, 0.90, 1.02, 1.13(各 3H, s, 7 × CH₃), 4.42(1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1 of Glu), 3.71(OMe)。¹³C-NMR(100.62 MHz, acetone-*d*₆) δ: 38.3(C-1),

26.7(C-2), 88.4(C-3), 38.6(C-4), 54.8(C-5), 17.4(C-6), 32.9(C-7), 40.6(C-8), 50.9(C-9), 37.7(C-10), 22.4(C-11), 121.5(C-12), 143.74(C-13), 45.3(C-14), 26.9(C-15), 22.4(C-16), 46.9(C-17), 40.9(C-18), 45.3(C-19), 31.8(C-20), 35.9(C-21), 31.9(C-22), 28.6(C-23), 16.1(C-24), 14.3(C-25), 15.4(C-26), 26.8(C-27), 180.0(C-28), 32.0(C-29), 22.4(C-30), Glucuronic acid δ: 105.1(C-1), 73.3(C-2), 75.6(C-3), 71.1(C-4), 74.8(C-5), 168.9(C-6), 54.8(COOMe), 与文献对照^[6], 确定该化合物为齐墩果酸-3- O - β -D-葡萄糖醛酸甲酯苷。

化合物 6: 白色针晶(丙酮), mp 166~ 168 °C。

¹³C-NMR(100 MHz, methanol-*d*₄) δ: 39.4(C-1), 26.4(C-2), 83.4(C-3), 43.9(C-4), 52.8(C-5), 18.8(C-6), 34.8(C-7), 123.5(C-12), 145.2(C-13), 28.6(C-23), 64.6(C-24), 16.4(C-25), 181.8(C-28)。Glucuronic acid δ: 106.0(C-1), 75.2(C-2), 77.5(C-3), 73.1(C-4), 76.7(C-5), 171.4(C-6), 52.8(COOMe), 与文献对照^[7], 确定该化合物为常春藤皂苷元-3- O - β -D-葡萄糖醛酸甲酯苷。

化合物 7: 白色粉末, mp 185~ 187 °C。

¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 80.0(C-3), 40.8(C-4), 48.6(C-5), 121.5(C-12), 143.9(C-13), 62.8(C-23), 178.6(C-28), Glc δ: 103.7(C-1'), 102.5(C-1''), 69.8(C-6'), 60.9(C-6''), 与文献对照^[8], 确定该化合物为常春藤皂苷元-3- O - β -D-吡喃葡萄糖基(6 $\rightarrow$ 1)- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 8: 白色粉末, mp > 300 °C。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 10.98(1H, br s, H-3), 10.78(1H, br s, H-1), 7.32(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-6), 5.42(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-5)。¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 164.3(C-4), 151.5(C-2), 141.8(C-6), 100.8(C-5), 与文献对照^[9], 确定该化合物为尿嘧啶。

化合物 9: 白色粉末, mp 165~ 167 °C。

¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.3(1H, br s, H-3), 7.32(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6), 5.64(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 5.77(1H, d, *J* = 4.4 Hz, H-1'), 4.03(m, H-2'), 3.94(m, H-3'), 3.83(m, H-4'), 3.82(m, H-5')。¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 163.3(C-4), 150.8(C-2), 140.8(C-6), 101.8(C-5), 87.7(C-1'), 70.0(C-2'), 73.6(C-3'), 84.9(C-4'), 60.9(C-5'), 与文献对照^[10], 确定该化合物为尿嘧啶苷。

化合物 10: 无色针晶(氯仿), mp 138~ 140 °C。Rf 值与 β -谷甾醇对照品一致, 且混合熔点不下降, 确定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 11: 白色粉末, Rf 与 β -胡萝卜素对照品一致, 且混合熔点不下降, 确定该化合物为 β -胡萝卜素。

4 抑菌活性筛选^[11]

采用最低抑菌浓度(MIC)法对从楸木树芽中分得的化合物进行抑菌活性筛选, 盐酸小檗碱(4 mg/mL)作为阳性对照药物, 以完全没有菌生长的最低药物浓度作为该药物对实验菌的 MIC, 结果见表 1。

参考文献:

- [1] 王忠壮, 檀密艳, 王中胜, 等. 甘肃省楸木属植物资源调查[J]. 西北药学杂志, 1995, 10(3): 107-109
- [2] 马燕燕, 伏劲松, 单晓庆, 等. 香柏的化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(1): 32-36.
- [3] 杜 玫, 谢家敏. 云南大花红景天化学成分研究[J]. 化学学报, 1994, 52: 927-931.
- [4] 陈全斌, 杨建香, 程忠泉, 等. 罗汉果叶黄酮甙的分离与结构鉴定[J]. 广西科学, 2006, 13(1): 35-42
- [5] 周媛媛, 王 栋, 牛 峰. 抗肿瘤中药青龙衣化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(1): 11-14

表 1 楸木中化合物的 MIC 值($n=2$)

Table 1 MIC Value of compounds from *A. chinensis* against different fungus ($n=2$)

化合物	MIC/(mg · mL ⁻¹)		
	大肠杆菌	绿脓杆菌	β -溶血性链球菌
1	0.008	0.004	0.016
2	0.048	—	0.012
3	0.625	0.16	0.07
4	0.066	0.066	0.26
5	0.31	0.078	0.039
6	0.28	—	—
7	—	—	0.062 5
盐酸小檗碱	2.00	2.00	0.005

- [6] 汪 豪, 范春林, 王 蓓, 等. 中药地肤子的三萜和皂苷成分研究[J]. 中国天然药物, 2003, 1(3): 134-136
- [7] Srivastava S K, Jain D C. Triterpenoid saponins from plants of Araliaceae[J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(2): 644-647.
- [8] 柴兴云, 李 萍, 窦 静, 等. 山银花中皂苷类成分研究[J]. 中国天然药物, 2004, 2(2): 83-87.
- [9] 王 莉, 肖红斌, 梁鑫淼. 天麻化学成分研究(III)[J]. 中草药, 2009, 40(8): 1186-1189
- [10] 王 波, 刘 屏, 沈月毛, 等. 回心草化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(12): 895-897.
- [11] 刘炳茹, 王 伟, 屈晓原. 柴黄片剂及其口服液的体外抑菌作用研究[J]. 时珍国医国药, 2000, 11(5): 397-398

三白草的化学成分研究

彭 冰, 何春年, 许利嘉, 肖 伟, 彭 勇*, 肖培根

(中国医学科学院北京协和医学院药用植物研究所 中草药物质基础与资源利用教育部重点实验室, 北京 100193)

摘 要:目的 研究三白草 *Saururus chinensis* 全草的化学成分。方法 采用各种柱色谱方法分离, 通过理化鉴别及波谱分析技术鉴定化合物的结构。结果 从三白草全草中分离得到了 9 个化合物, 分别鉴定为熊果酸(1)、木犀草素(2)、山柰酚(3)、*N*-反式阿魏酸酐酰胺(4)、原儿茶酸(5)、咖啡酸(6)、去氢吐叶醇(7)、吐叶醇(8)、尿嘧啶(9)。结论 化合物 1~ 9 均为首次从该植物中分离得到, 化合物 2~ 7、9 均为首次从该科中分离得到。

关键词: 三白草科; 三白草; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)12-1950-03

三白草 *Saururus chinensis* (Lour.) Baill 为三白草科三白草属植物, 别名塘边藕, 产于河北、山东、河南和长江流域及其以南各省区^[1], 收载于《中国药典》2010 版一部中, 有利尿消肿、清热解毒的功效。用于水肿, 小便不利, 淋沥涩痛, 带下; 外治疮疡肿毒, 湿疹^[2]。据研究报道, 三白草主要化学成分为木脂素化合物和黄酮类化合物, 具有抗炎、保肝以及抗氧化等作用^[3]。为了探寻三白草更为广泛的化学成分, 本实验对三白草乙醇提取物进行分离纯化, 得到 9 个单体化合物。根据其波谱数据并结合文献, 确定了这 9 个

化合物的结构, 分别鉴定为熊果酸(1)、木犀草素(2)、山柰酚(3)、*N*-反式阿魏酸酐酰胺(4)、原儿茶酸(5)、咖啡酸(6)、去氢吐叶醇(7)、吐叶醇(8)、尿嘧啶(9)。化合物 1~ 9 均为首次从该植物中分离得到, 化合物 2~ 7、9 均为首次从该科中分离得到。

1 材料和仪器

¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 用 Bruker AV600 型核磁共振仪测定(TMS 为内标); ESI-MS 用 Agilent 6210 TOF MS 质谱仪负离子模式测定; 薄层色谱用预制 GF₂₅₄ 硅胶板为青岛海洋化工厂出品; Sephar

收稿日期: 2010-05-10

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(30530860)

作者简介: 彭 冰(1978—)男, 江西靖安人, 博士研究生, 研究方向为中草药资源开发和利用

Tel: (010)62818235 E-mail: pengbing123@hotmail.com

* 通讯作者 彭 勇 Tel: (010)62894462 E-mail: ypeng@implad.ac.cn