

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<sup>[11]</sup>

采用最低抑菌浓度(MIC)法对从椴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. 甘肃省椴木属植物资源调查[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): 1-14

表 1 椴木中化合物的 MIC 值(n= 2)

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

化合物	MIC/(mg · mL <sup>-1</sup> )		
	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, 梁鑫森. 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-反式阿魏酸酪酰胺(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<sup>[1]</sup>, 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, 淋漓涩痛, 带下; 外治疮疡肿毒, 湿疹<sup>[2]</sup>。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<sup>[3]</sup>。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-反式阿魏酸酪酰胺(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

<sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-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 GF<sub>254</sub> 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

dex LH-20 为 Pharmacia 产品; MCI HP20 为日本三菱化学公司产品。

三白草全草于 2008 年 5 月购自广西玉林药材市场, 经中国医学科学院药用植物研究所肖培根研究员鉴定为三白草科三白草属植物三白草 *S. chinensis* (Lour.) Baill., 凭证标本保存于中国医学科学院药用植物研究所 (SCH080601)。

## 2 提取和分离

取三白草干燥全草 9.8 kg, 适当粉碎后, 加入 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 10 L, 提取液减压浓缩至无醇味, 依次用环己烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得环己烷部位 228.1 g, 醋酸乙酯部位 310.6 g, 正丁醇部位 81.9 g。

取环己烷萃取部分 200 g 上硅胶柱, 以环己烷-醋酸乙酯 (10:1 $\rightarrow$ 1:1) 进行梯度洗脱, 再经反复硅胶柱色谱、聚酰胺柱色谱分离, 得到化合物 1 (258.0 mg); 取醋酸乙酯萃取部分 240 g 上硅胶柱, 以氯仿-甲醇 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 进行梯度洗脱, 再经 MCI HP20 柱色谱、硅胶柱色谱、聚酰胺柱色谱和半制备 HPLC 分离, 得到化合物 2 (18.1 mg)、3 (26.6 mg)、4 (116.8 mg)、5 (17.5 mg)、6 (12.3 mg)、7 (25.2 mg)、8 (39.7 mg)、9 (10.1 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 455 [M-H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR 谱中烯氢质子信号  $\delta$  5.26 以及 <sup>13</sup>C-NMR 中双键碳信号  $\delta$  137.9 (C-13) 和 125.9 (C-12), 示为  $\Delta^12$  乌苏烷型三萜。质子信号  $\delta$  3.21 (1H, m) 为 H-3a。 <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz) & 38.8 (C-1), 27.2 (C-2), 79.0 (C-3), 38.8 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 33.0 (C-7), 39.5 (C-8), 47.6 (C-9), 36.7 (C-10), 23.6 (C-11), 125.9 (C-12), 137.9 (C-13), 42.0 (C-14), 28.0 (C-15), 24.2 (C-16), 47.9 (C-17), 52.7 (C-18), 39.1 (C-19), 38.6 (C-20), 29.7 (C-21), 37.0 (C-22), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 15.5 (C-25), 16.9 (C-26), 23.3 (C-27), 180.9 (C-28), 17.0 (C-29), 21.2 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[4]</sup>, 将化合物 1 与对照品熊果酸共 TLC 检查, R<sub>f</sub> 值相同, 故鉴定化合物 1 为熊果酸 (ursolic acid)。

化合物 2: 黄色晶体, ESI-MS  $m/z$ : 285 [M-H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz) & 12.8 (1H, s, 5-OH), 10.7 (1H, s, 7-OH), 9.7 (1H, s, 4'-OH), 9.3 (1H, s, 3'-OH), 7.42 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-6'), 7.40 (1H, s, H-2'), 6.90 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5'), 6.67 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d,  $J$  = 1.2 Hz,

H-8), 6.20 (1H, d,  $J$  = 1.2 Hz, H-6)。 <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz) & 182.2 (C-4), 164.6 (C-7), 164.4 (C-2), 162.0 (C-5), 159.6 (C-9), 150.5 (C-4'), 146.3 (C-3'), 122.0 (C-1'), 119.5 (C-6'), 116.4 (C-5'), 113.9 (C-2'), 104.5 (C-10), 103.6 (C-3), 99.4 (C-6), 94.6 (C-8)。以上数据与文献报道的木犀草素基本一致<sup>[5]</sup>, 故确定化合物 2 为木犀草素。

化合物 3: 浅黄色针晶 (MeOH), 盐酸-镁粉反应阳性。 <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz) & 12.17 (1H, s, 5-OH), 10.79 (1H, s, 7-OH), 10.12 (1H, s, 4'-OH), 9.39 (1H, s, 3-OH), 8.04 (2H, d,  $J$  = 9 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d,  $J$  = 9 Hz, H-3', 5'), 6.44 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-8), 6.19 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-6)。 <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz) & 146.8 (C-2), 135.6 (C-3), 175.9 (C-4), 156.1 (C-5), 98.1 (C-6), 163.9 (C-7), 93.4 (C-8), 160.7 (C-9), 103.0 (C-10), 121.6 (C-1'), 129.4 (C-2'), 115.4 (C-3'), 159.1 (C-4'), 115.4 (C-5'), 129.4 (C-6')。以上数据与文献报道的数据基本一致<sup>[6]</sup>, 故确定化合物 3 为山柰酚 (kaempferol)。

化合物 4: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 312.1 [M-H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz) & 7.43 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-7), 7.05 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-13, 17), 7.01 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 1.8 Hz, H-5), 6.40 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-8), 7.11 (1H, d,  $J$  = 1.8 Hz, H-4), 6.72 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-14, 16), 6.79 (1H, d,  $J$  = 8.2 Hz, H-1), 3.88 (1H, s, H-18), 3.46 (1H, t,  $J$  = 7.8 Hz, H-10), 2.75 (1H, t,  $J$  = 7.8 Hz, H-11); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz) & 169.4 (C-9), 157.1 (C-15), 150.0 (C-3), 149.5 (C-2), 142.2 (C-7), 131.5 (C-12), 130.9 (C-13), 128.5 (C-6), 123.4 (C-5), 119.0 (C-8), 116.7 (C-4), 116.5 (C-14), 111.8 (C-1), 56.6 (C-18), 42.8 (C-10), 36.0 (C-11)。以上数据与文献报道的数据基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 4 为 *N*-反式阿魏酸酪酰胺 (*N-trans*-feruloyl tyramine)。

化合物 5: 白色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 153.0 [M-H]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz) & 7.44 (1H, s, H-2), 7.42 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-6), 6.80 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-5)。 <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz) & 170.6 (COOH), 151.7 (C-4), 146.3 (C-3), 124.1 (C-6), 123.5 (C-1), 118.0 (C-2), 116.0 (C-5)。以上数据与文献中报道的数据一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 5 为原儿茶酸 (protocatechuic acid)。

化合物 6: 淡黄色粉末, ESI-MS  $m/z$ : 179.0 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz)  $\delta$ : 7.53 (1H, d,  $J$ = 15.6 Hz, H-7), 7.03 (1H, d,  $J$ = 1.8 Hz, H-2), 6.93 (1H, dd,  $J$ = 8.4, 1.8 Hz, H-6), 6.78 (1H, d,  $J$ = 8.4 Hz, H-5), 6.22 (1H, d,  $J$ = 15.6 Hz, H-8)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz)  $\delta$ : 171.3 (C-9), 149.6 (C-4), 147.2 (C-3), 147.0 (C-7), 128.1 (C-1), 123.0 (C-6), 116.7 (C-5), 115.9 (C-8), 115.3 (C-2)。以上数据与文献中报道的数据一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 6 为咖啡酸 (caffeic acid)。

化合物 7: 无色油状物, <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz)  $\delta$ : 5.93 (1H, s, H-4), 6.99 (1H, d,  $J$ = 15.6 Hz, H-7), 6.43 (1H, d,  $J$ = 15.6 Hz, H-8), 2.60 (1H, d,  $J$ = 17.4 Hz, H-2a), 2.27 (1H, d,  $J$ = 17.4 Hz, H-2b), 2.30 (3H, s, H-10), 1.89 (3H, d,  $J$ = 1.2 Hz, H-11), 1.06 (3H, s, H-12), 1.02 (3H, s, H-13); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz)  $\delta$ : 42.8 (C-1), 50.7 (C-2), 200.8 (C-3), 128.2 (C-4), 164.8 (C-5), 80.1 (C-6), 148.5 (C-7), 131.9 (C-8), 200.4 (C-9), 27.8 (C-10), 19.3 (C-11), 23.7 (C-12), 24.9 (C-13)。以上数据与文献报道的数据基本一致<sup>[10-11]</sup>, 故鉴定化合物 7 为去氢吐叶醇 (+)-dehydromifolol]。

化合物 8: 白色针晶 (CHCl<sub>3</sub>), <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 600 MHz)  $\delta$ : 5.88 (1H, s, H-4), 5.80 (1H, m, H-7), 5.79 (1H, m, H-8), 4.32 (1H, m, H-9), 2.48 (1H, d,  $J$ = 16.8 Hz, H-2a), 2.16 (1H, d,  $J$ = 16.8 Hz, H-2b), 1.92 (3H, s, H-11), 1.24 (3H, s, H-10), 1.04 (3H, s, H-12), 1.02 (3H, s, H-13); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD, 150 MHz)  $\delta$ : 42.6 (C-1), 51.0 (C-2), 201.4 (C-3), 127.3 (C-4), 167.6 (C-5), 80.2 (C-6), 130.2 (C-7), 137.1 (C-8), 68.8 (C-9), 24.0

(C-10), 19.7 (C-11), 23.7 (C-12), 24.7 (C-13)。以上数据与文献报道的数据基本一致<sup>[11-12]</sup>, 故鉴定化合物 8 为吐叶醇 (vomifolol)。

化合物 9: 淡黄色针晶 (DMSO), ESI-MS  $m/z$ : 111 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 600 MHz)  $\delta$ : 10.99 (1H, br s, NH-3), 10.79 (1H, br s, NH-1), 7.38 (1H, d,  $J$ = 7.2 Hz, H-6), 5.44 (1H, d,  $J$ = 7.2 Hz, H-5)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 150 MHz)  $\delta$ : 164.3 (C-4), 151.5 (C-2), 142.2 (C-6), 100.2 (C-5)。以上波谱数据与文献报道的尿嘧啶的数据<sup>[13]</sup>相符, 鉴定化合物 9 为尿嘧啶 (uracil)。

#### 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, 1982
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2010
- [3] 李泽友, 陈峰, 任守忠, 等. 三白草的化学成分和药理作用研究进展 [J]. 中国药房, 2007, 18(6): 473-474
- [4] 周先礼, 秦长红, 梅莹, 等. 鬐花杜鵑叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 206-208
- [5] 张秀云, 李伯刚, 周敏, 等. 短序醉鱼草的化学成分研究 [J]. 应用与环境生物学报, 2006, 12(3): 338-341
- [6] 赵超, 陈华国, 龚小见, 等. 杠板归的化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2010, 41(3): 356-367
- [7] Jae B P. Isolation and characterization of *N*-feruloyltyramine as the P-selectin expression suppressor from garlic (*Allium sativum*) [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(19): 8868-8872
- [8] 李元圆, 杨莉, 王长虹, 等. 草豆蔻化学成分及体外抗肿瘤作用研究 [J]. 上海中医药大学学报, 2010, 24(1): 72-75
- [9] 邱蕴绮, 漆淑华, 张德, 等. 阔苞菊的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 24-27
- [10] Kai H, Baba M, Okuyama T. Two new megastigmanes from the leaves of *Cucumis sativus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(1): 133-136
- [11] 杨念云, 段金殿, 李萍, 等. 连钱草的化学成分研究 [J]. 药学学报, 2006, 41(5): 431-434
- [12] Jong T T, Jean M Y. Constituents of *Houttuynia cordata* and the crystal structure of vomifolol [J]. *J Chin Chem Soc*, 1993, 40(4): 399-402
- [13] 包塔娜, 彭树林, 周正质, 等. 苦荞粉中的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(1): 24-26

## 白头翁化学成分研究

丁秀娟, 陈重, 李夏, 李笑然, 许琼明\*, 杨世林

(苏州大学药学院, 江苏苏州 215123)

**摘要:** 目的 研究毛茛科白头翁属植物白头翁 *Pulsatilla chinensis* 根的化学成分。方法 采用硅胶和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、高效液相制备色谱对白头翁化学成分进行分离, 通过其理化性质、波谱技术鉴定单体化合物结构。结果 从白头翁根中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 4,7-二甲氧基-5-甲基香豆素 (1)、齐墩果酸 (2)、二十四烷酸 (3)、二十三烷酸 (4)、白桦酸 (5)、桦木酮酸 (6)、乌苏酸 (7)、常春藤酮酸 (8)、 $\beta$ -谷甾醇 (9)、 $\beta$ -胡萝卜苷 (10)。

收稿日期: 2010-02-19

基金项目: 苏州大学青年基金项目 (2008); 苏州大学生创新实验计划项目资助 (57315509)

作者简介: 丁秀娟, 女, 江苏泰州人, 在读硕士研究生。

\* 通讯作者 许琼明 Tel: (0512) 65882080 E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn