

细叶勾儿茶根的化学成分研究

沈玉霞¹, 滕红丽^{2,3}, 陈小龙¹, 杨光忠¹, 梅之南^{1*}

(1 中南民族大学药学院, 湖北 武汉 430074; 2 广西壮族自治区民族医药研究院 广西壮医医院 广西南宁 530001; 3 湖北中医学院药学院 湖北 武汉 430065)

摘要:目的 研究细叶勾儿茶 *Berchemia lineata* 的根(铁包金)的化学成分。方法 利用硅胶、HPLC 和 Diaion HP-20 等色谱手段进行化学成分的分离纯化, 根据化合物的光谱数据鉴定结构。结果 分离并鉴定了 8 个化合物的结构, 分别为(-)-丁香脂素(1)、(+)-穗罗汉松树脂酚[(+)-matairesinol, 2]、(+)-南烛树脂酚[(+)-lyoniresinol, 3]、(+)-lyoniresinol-3 α -O- β -D-glucopyranoside(4)、大黄酚(5)、floribundiquinone C(6)、多花勾儿茶醌 A(flörbundiquinone A, 7)和羊齿烯醇(8)。结论 化合物 1~4 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 5~8 为首次从该种植物中分离得到。

关键词: 铁包金; (-)-丁香脂素; 大黄酚

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)12-1955-03

鼠李科勾儿茶属植物全世界有 31 种, 主要分布于亚洲东部至东南部的温带和热带地区。我国有 18 种, 6 变种, 主要集中于西南、华南、中南及华东地区。本属的一些种类的根、茎或叶可供药用, 有祛风利湿、活血止痛、止咳祛痰之功效。迄今为止从该属植物中获得的天然产物的类型主要有木脂素类、黄酮类、苷类和醌类^[1-4]。铁包金是鼠李科植物细叶勾儿茶 *Berchemia lineata* (L.) DC. 的根或全株, 为西南少数民族地区和广西壮族常用的一味重要的民族药物, 具有散瘀、止血、止痛、镇咳等功效^[5]。为研究勾儿茶属植物治疗疾病的生物活性成分, 更好地开发利用资源, 笔者对细叶勾儿茶根进行了系统的化学成分研究, 从醋酸乙酯和正丁醇提取物中分离并鉴定了 8 个化合物: (-)-丁香脂素(1)、(+)-穗罗汉松树脂酚[(+)-matairesinol, 2]、(+)-南烛树脂酚[(+)-lyoniresinol, 3]、(+)-lyoniresinol-3 α -O- β -D-glucopyranoside(4)、大黄酚(5)、floribundiquinone C(6)、多花勾儿茶醌 A(flörbundiquinone A, 7)和羊齿烯醇(8)。化合物 1~4 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 5~8 为首次从该植物中分离得到。

1 材料和仪器

药材采自广西玉林, 由中南民族大学药学院万定荣教授鉴定为 *Berchemia lineata* (L.) DC.。

Varian INOVA-300/600 Hz, Bruker 400 Hz 型核磁共振仪(TMS 内标); Ultimate 3000 HPLC 系

统; RP-C₁₈ 柱(250 mm × 10 mm, 5 μ m); RP-C₁₈ 反相材料由日本 YMC 公司生产; 柱色谱用硅胶由青岛海洋化工厂生产; Diaion HP-20 大孔吸附树脂由日本三菱公司生产; 所用试剂均为分析纯, 由天津市博迪化工有限公司生产。

2 提取与分离

细叶勾儿茶的根(25 kg)粉碎后用 95% 乙醇室温浸泡 3 次, 每次 24 h。真空抽滤得滤液, 减压旋蒸, 得乙醇提取物。将乙醇提取物用 90% 甲醇水溶解后用石油醚萃取 3 次, 合并上层并蒸干, 得到石油醚提取物。减压回收下层的甲醇得浸膏, 然后用水溶解, 依次用醋酸乙酯和正丁醇分别萃取 3 次, 蒸干, 得到醋酸乙酯和正丁醇提取物。

醋酸乙酯提取物(100 g)进行正相硅胶柱色谱, 用环己烷-丙酮梯度洗脱(9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 1:1, 3:7, 0:1), 洗脱液减压浓缩, TLC 检测合并相同份后得到 7 个组分 Fr. A~G。Fr. B(2.2 g)经过正相硅胶柱色谱得到化合物 5(5 mg)、7(45 mg)和 8(6 mg)。Fr. D(5 g)经过反复正相和反相硅胶柱色谱, 再经高效液相制备色谱, 用不同比例的甲醇和水洗脱, 得到化合物 1(65 mg)、2(7 mg)和 6(7 mg)。Fr. G(4.2 g)经过反复反相硅胶柱色谱, 再经高效液相制备色谱, 用 40% 甲醇-水等度洗脱, 得到化合物 3(22 mg)。

正丁醇提取物(150 g)上大孔吸附树脂, 依次用水和甲醇(100:0, 7:3, 1:1, 3:7, 0:100)洗脱,

收稿日期: 2010-03-18

基金项目: 广西科学基金资助项目(0991006)

作者简介: 沈玉霞(1986—), 女, 硕士研究生, 主要从事天然药物化学研究。E-mail: yuxiashen@163.com

* 通讯作者 梅之南 Tel: (027) 67843220 E-mail: meizhinan@163.com

洗脱液减压浓缩, TLC 检测合并相同流份后得到 5 个组分 Fr. A~ E。Fr. B(11.6 g) 经过反复反相硅胶柱色谱, 再经高效液相制备色谱, 用 15% 甲醇-水等度洗脱, 得到化合物 4(31 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色油状物, 分子式 $C_{22}H_{26}O_8$, 1H -NMR(300 MHz, CD_3OD) δ : 6.48(4H, s, H-2', 2'', 6', 6''), 4.52(2H, s, H-2, 6), 4.07(2H, dd, $J=9.0, 6.4$ Hz, H-4, 8), 3.16(2H, dd, $J=9.0, 3.6$ Hz, H-4, 8), 3.66(12H, s, 3', 3'', 5', 5''-OMe), 2.95(2H, m, H-1, 5)。 ^{13}C -NMR(75 MHz, CD_3OD) δ : 56.9(C-1), 87.7(C-2), 72.9(C-4), 56.8(C-5), 87.6(C-6), 72.8(C-8), 133.2(C-1', 1''), 136.2(C-4', 4''), 104.5(C-2', 2'', 6', 6''), 149.4(C-3', 3'', 5', 5''), 55.6(3', 3'', 5', 5''-OMe)。经与文献对照, 以上数据与(-)-丁香脂素一致^[6]。

化合物 2: 黄色油状物, 分子式 $C_{20}H_{22}O_6$, 1H -NMR(600 MHz, CD_3OD) δ : 6.80(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5), 6.61(1H, s, H-2), 6.59(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-6), 2.55(1H, m, H-7), 2.48(1H, m, H-8), 4.09(1H, t, $J=8.4$ Hz, H-9), 3.90(1H, t, $J=8.4$ Hz, H-9), 6.66(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5'), 6.61(1H, s, H-2'), 6.45(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-6'), 2.84(1H, dd, $J=13.8, 4.8$ Hz, H-7'), 2.75(1H, dd, $J=13.8, 6.6$ Hz, H-7'), 2.60(1H, m, H-8')。 ^{13}C -NMR(75 MHz, CD_3OD) δ : 133.0(C-1), 113.1(C-2), 150.6(C-3), 146.6(C-4), 116.5(C-5), 122.1(C-6), 38.9(C-7), 42.8(C-8), 73.0(C-9), 130.9(C-1'), 117.6(C-2'), 149.2(C-3'), 145.3(C-4'), 113.6(C-5'), 121.9(C-6'), 35.4(C-7'), 47.7(C-8'), 181.7(C-9'), 56.5(3, 3'-OMe)。经与文献对照, 以上数据与(+)-matairesinol 一致^[7]。

化合物 3: 红棕色油状物, 分子式 $C_{22}H_{28}O_8$, 1H -NMR(300 MHz, CD_3OD) δ : 6.24(1H, s, H-8), 6.44(2H, s, H-2', 6'), 4.17(1H, d, $J=5.4$ Hz, H-4), 3.46(1H, m, H-2 α), 3.36(2H, m, H-3 α), 1.82(1H, br s, H-3), 2.50(2H, m, H-1), 1.49(1H, br s, H-2), 3.71(6H, s, 5, 7-OMe), 3.59(6H, s, 3', 5'-OMe)。 ^{13}C -NMR(75 MHz, CD_3OD) δ : 33.7(C-1), 41.0(C-2), 64.2(C-2 α), 42.4(C-3), 66.9(C-3 α), 148.8(C-5), 139.0(C-6), 147.8(C-7), 107.8(C-8), 130.3(C-9), 126.4(C-10), 139.4(C-1'), 106.9(C-2', 6'), 149.1(C-3', 5'), 134.6(C-4'), 60.3(5-OMe), 56.9(3', 5'-OMe), 56.8(7-OMe)。

经与文献对照, 以上数据与(+)-lyoniresinol 一致^[8]。

化合物 4: 黄色油状物, 分子式 $C_{28}H_{38}O_{13}$, 1H -NMR(400 MHz, CD_3OD) δ : 6.35(1H, s, H-8), 6.50(2H, s, H-2', 6'), 4.34(1H, d, $J=5.6$ Hz, H-4), 4.21(1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1''), 3.56(2H, m, H-2 α), 3.15~3.49(6H, m, H-2'', 3'', 4'', 5'', 3 α), 2.00(1H, br s, H-3), 2.60(2H, m, H-1), 1.63(1H, br s, H-2), 3.75(6H, s, 7-OMe), 3.66(6H, s, 3', 5'-OMe)。 ^{13}C -NMR(100 MHz, CD_3OD) δ : 3.40(C-1), 40.7(C-2), 63.0(C-2 α), 46.8(C-3), 66.3(C-3 α), 42.9(C-4), 148.8(C-5), 139.5(C-6), 147.7(C-7), 108.0(C-8), 130.3(C-9), 126.6(C-10), 134.6(C-1'), 107.0(C-2', 6'), 149.1(C-3', 5'), 139.0(C-4'), 105.0(C-1''), 75.3(C-2''), 78.1(C-3''), 71.8(C-4''), 78.4(C-5''), 71.6(C-6''), 60.3(5-OMe), 57.0(3', 5'-OMe), 56.7(7-OMe)。经与文献对照, 以上数据与(+)-lyoniresinol 3 α -O- β -D-glucopyranoside 一致^[8]。

化合物 5: 橙黄色晶体, 分子式 $C_{15}H_{10}O_4$, 1H -NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.15(1H, s, Ar-OH), 12.04(1H, s, Ar-OH), 7.11(1H, s, H-2), 7.67(1H, s, H-4), 7.83(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-5), 7.67(1H, t, $J=8.0$ Hz, H-6), 7.34(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-7), 2.48(3H, s, 3-Me)。经与文献对照, 以上数据与大黄酚一致^[9]。

化合物 6: 黄褐色粉末, 分子式 $C_{31}H_{24}O_9$, 1H -NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.05(1H, s, H-3), 13.37(1H, s, H-5), 5.14(1H, q, $J=6.4$ Hz, H-11), 1.67(3H, d, $J=6.3$ Hz, H-12), 2.11(1H, d, $J=16.9$ Hz, H-13), 2.28~2.34(1H, m, H-13), 3.62(1H, m, H-14), 1.22(3H, d, $J=6.2$ Hz, H-15), 3.81(3H, s, 2-OMe), 11.95(1H, s, H-1'), 7.09(1H, s, H-2'), 7.67(1H, s, H-4'), 7.92(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5'), 7.40(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-6'), 12.34(1H, s, H-8'), 2.47(3H, s, 3'-OMe)。 ^{13}C -NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.6(C-1), 161.0(C-2), 108.8(C-3), 191.5(C-4), 159.2(C-5), 137.6(C-6), 143.4(C-7), 126.5(C-9), 71.3(C-11), 21.2(C-12), 36.8(C-13), 69.3(C-14), 21.5(C-15), 56.8(2-OMe), 163.0(C-1'), 124.6(C-2'), 149.7(C-3'), 121.6(C-4'), 133.2(C-4 α), 120.7(C-5'), 136.7(C-6'), 135.9(C-7'), 160.0(C-8'), 193.0(C-9'), 114.1(C-9 α), 182.1(C-10'), 133.7(C-10 α), 22.5(3'-Me)。经与文献对照, 以上数据与 floribundiquir

none C一致^[10]。

化合物 7: 黄色晶体, 分子式 $C_{32}H_{26}O_{10}$, 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 6.04 (1H, s, H-3), 5.13 (1H, q, $J=6.0$ Hz, H-11), 1.68 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-12), 2.24 (1H, br s, H-13), 3.63 (1H, m, H-14), 1.22 (3H, d, $J=6.6$ Hz, H-15), 3.80 (3H, s, 2-OMe), 7.07 (1H, s, H-2'), 7.65 (1H, s, H-4'), 7.53 (1H, s, H-5'), 3.89 (3H, s, 6'-OMe), 2.46 (3H, s, 3'-Me)。 ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 179.7 (C-1), 160.7 (C-2), 108.7 (C-3), 191.5 (C-4), 159.2 (C-5), 137.0 (C-6), 144.1 (C-7), 126.5 (C-8), 125.6 (C-9), 112.9 (C-10), 71.2 (C-11), 21.1 (C-12), 35.0 (C-13), 69.1 (C-14), 21.5 (C-15), 56.8 (2-OMe), 162.7 (C-1'), 124.8 (C-2'), 148.8 (C-3'), 121.6 (C-4'), 133.3 (C-4' α), 104.0 (C-5'), 163.5 (C-6'), 121.5 (C-7'), 160.9 (C-8'), 111.4 (C-8' α), 191.5 (C-9'), 113.8 (C-9' α), 182.3 (C-10'), 134.8 (C-10' α), 22.4 (3'-Me), 56.8 (6'-OMe)。经与文献对照, 以上数据与 floribundiquinone A 一致^[10]。

化合物 8: 白色晶体, 分子式 $C_{30}H_{50}O$, 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 5.23 (1H, d, $J=5.7$ Hz, H-11), 1.83 (2H, d, $J=5.7$ Hz, H-12), 3.21 (1H, dd, $J=4.5, 11.7$ Hz, H-3), 1.03, 0.98, 0.98, 0.90, 0.88, 0.84, 0.80, 0.75 (各 3H, s, $8 \times CH_3$)。 ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 36.8 (C-1), 27.9 (C-

2), 78.9 (C-3), 36.8 (C-4), 52.3 (C-5), 26.6 (C-6), 22.6 (C-7), 52.0 (C-8), 148.5 (C-9), 39.0 (C-10), 114.0 (C-11), 35.9 (C-12), 38.1 (C-13), 39.6 (C-14), 29.6 (C-15), 36.0 (C-16), 42.8 (C-17), 40.9 (C-18), 20.2 (C-19), 28.2 (C-20), 59.6 (C-21), 30.8 (C-22), 28.2 (C-23), 17.0 (C-24), 22.1 (C-25), 15.6 (C-26), 15.3 (C-27), 14.0 (C-28), 21.4 (C-29), 21.1 (C-30)。经与文献对照, 以上数据与羊齿烯醇一致^[9]。

参考文献:

- [1] 陈立, 董俊兴. 勾儿茶属植物化学成分及其生物活性研究进展 [J]. 中草药, 2006, 37(4): 627-630
- [2] Bekker R, Ferreira D, Swart K J, *et al*. Structure and stereochemistry of the first bibenzofuranoids [J]. *Tetrahedron*, 2000, 56(30): 5297-5302
- [3] Bekker R, Brandt E V, Ferreira D. Structure and stereochemistry of the first isoflavanone benzofuranone biflavonoids [J]. *Tetrahedron Lett*, 1998, 39(35): 6407-6410
- [4] 杨娟, 潘琪, 魏东法, 等. 光枝勾儿茶化学成分研究 (II) [J]. 中国药理学杂志, 2006, 41(2): 255-257
- [5] 广西中药材标准 [S]. 1990
- [6] 李云志, 黄静, 郭弘川, 等. 红芪化学成分和抗肿瘤活性研究 [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1195-1198
- [7] Mohammad S, Stephen M, Yashodharan K, *et al*. Americin, a bioactive dibenzylbutyrolactone lignan, from the seeds of *Centaurea americana* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(21): 2370-2375
- [8] 鲍官虎. 羊躑躅根、清风藤和二色桌片参化学成分的研究 [D]. 上海: 中国科学院上海药物研究所, 2002
- [9] 杨娟, 段文峰, 彭英, 等. 光枝勾儿茶化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2006, 37(6): 836-837
- [10] Wei X, Jiang J S, Feng Z M, *et al*. Anthraquinone benzisochromanquinone dimers from the roots of *Berberis floribunda* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56(9): 1248-1252

唐古特雪莲的化学成分研究

徐彦, 吴春蕾, 刘圆, 张志锋*

(西南民族大学少数民族药物研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 目的 研究唐古特雪莲 *Saussurea tangutica* 全草的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱法和 Sephadex LH-20 进行反复柱色谱分离, 通过理化常数和 UV、IR、EFMS、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 波谱解析进行结构鉴定。结果 从该藏药材乙醇提取物中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为槲皮素 (quercetin, 1)、洋芹素 (apigenin, 2)、大波斯菊苷 (cosmosin, 3)、木犀草素 (luteolin, 4)、秋水仙碱 (colchicine, 5)、东莨菪素 (scopolin, 6)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 7)、二十三烷 (tricosane, 8) 及三十二烷 (dotriacontane, 9)。结论 化合物 1~9 系首次从该植物中分离得到。

关键词: 唐古特雪莲; 秋水仙碱; 槲皮素

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)12-1957-04

唐古特雪莲 *Saussurea tangutica* Maxim. 属于菊科凤毛菊属植物, 分布于西藏、四川、青海等省区,

生长在海拔 4 000~5 300 m 的高山流石滩上^[1]。为汉、藏、纳西、普米等民族广泛药用。唐古特雪莲是

收稿日期: 2010-03-03

基金项目: 西南民族大学中央高校基本科研业务费专项基金资助 (09NZYZJ01)

* 通讯作者 张志锋 (1973—), 男, 四川成都人, 博士, 从事高原药用植物的资源研究及品质评价。

Tel: (028) 85522315 Fax: (028) 85524382 E-mail: zhangzhf99@gmail.com