

黄秋葵水溶性部位化学成分研究

贾 陆^{*}, 钟丽君, 李焕芬, 敬林林
郑州大学药学院, 河南 郑州 450001

摘要: 目的 对黄秋葵 *Abelmoschus esculentus* 水溶性部位的化学成分进行研究。方法 利用 MCI、ODS 和硅胶等柱色谱分离纯化, 根据波谱数据和理化性质鉴定结构。结果 分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为色氨酸(1)、鸟嘌呤脱氧核苷(2)、次黄嘌呤(3)、3, 4-二羟基苯甲酸甲酯(4)、3'-脱氧次黄嘌呤核苷(5)、胸腺嘧啶脱氧核苷(6)、次黄苷(7)、胡萝卜苷(8)、金色酰胺醇酯(9)、黄嘌呤(10)、ethyl- β -D-xyloside(11)、ethyl- α -D-arabinofuranoside(12)。结论 化合物 2~12 均为首次从黄秋葵中分离得到。

关键词: 黄秋葵; 秋葵属; 核苷; 鸟嘌呤脱氧核苷; ethyl- β -D-xyloside

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)11-2186-03

Chemical constituents in water fraction of *Abelmoschus esculentus*

JIA Lu, ZHONG Li-jun, LI Huan-fen, JING Lin-lin
School of Pharmacy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Abelmoschus esculentus*. **Methods** Compounds were isolated and purified by MCI, ODS, and silica gel column chromatography. Their chemical structures were elucidated on the basis of spectral data and physicochemical properties. **Results** Twelve compounds were isolated and identified as tryptophan (1), deoxyguanosine (2), hypoxanthine (3), 3, 4-dihydroxy benzoate (4), 3'-deoxyinosine (5), thymidine (6), inosine (7), β -daucosterol (8), aurantiamide acetate (9), xanthine (10), ethyl- β -D-xyloside (11), and ethyl- α -D-arabinofuranoside (12). **Conclusion** Except compound 1, other compounds are separated from *A. esculentus* for the first time.

Key words: *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench; *Abelmoschus* Medicus; nucleoside; deoxyguanosine; ethyl- β -D-xyloside

黄秋葵 *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench 是锦葵科秋葵属一年生草本植物^[1], 原产非洲热带地区, 20 世纪 90 年代初引入我国内陆, 现全国各地均有栽培。黄秋葵以嫩果供食用, 既是营养丰富的鲜美蔬菜, 又有药用保健效果, 含有丰富的蛋白质、不饱和脂肪酸、游离氨基酸和矿物质、生物碱等多种生物活性成分^[2]。黄秋葵味淡, 性寒, 具有利咽、通淋、下乳、调经等功效^[3]。黄秋葵的花、种子、根均可入药, 对恶疮及痈疖有良好疗效。黄秋葵还具有抗疲劳、健胃保肝、减少肺损伤、提高机体免疫力、抗癌、利尿、增强血管扩张力、保护心脏等功效^[4]。但该植物化学成分目前尚缺乏系统研究。

为了探讨黄秋葵生物活性的物质基础, 本课题组对黄秋葵水溶性部位的化学成分进行了研究, 并利用 ¹H-NMR、¹³C-NMR 等波谱技术, 鉴定了其中

12 个化合物的结构, 分别为色氨酸(tryptophan, 1)、鸟嘌呤脱氧核苷(deoxyguanosine, 2)、次黄嘌呤(hypoxanthine, 3)、3, 4-二羟基苯甲酸甲酯(3, 4-dihydroxy benzoate, 4)、3'-脱氧次黄嘌呤核苷(3'-deoxyinosine, 5)、胸腺嘧啶脱氧核苷(thymidine, 6)、次黄苷(inosine, 7)、胡萝卜苷(β -daucosterol, 8)、金色酰胺醇酯(aurantiamide acetate, 9)、黄嘌呤(xanthine, 10)、ethyl- β -D-xyloside(11)、ethyl- α -D-arabinofuranoside(12)。化合物 2~12 均为首次从黄秋葵中分离得到。

1 仪器与试剂

DPX-400 型超导核磁共振谱仪(瑞士 Bruker 公司); XT4A 显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂)。薄层色谱硅胶 GF₂₅₄(青岛海洋化工厂); 柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂); MCI(日本三菱公

收稿日期: 2011-03-08

*通讯作者 贾 陆(1965—), 男, 博士, 副教授, 主要从事天然药物化学研究。Tel: (0371)67781891 E-mail: jialuj@163.com

司)。醋酸乙酯、无水乙醇、甲醇均为分析纯(天津市凯通化学试剂有限公司)。

药材采于广东江门,由郑州大学药学院潘成学教授鉴定为黄秋葵 *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench 的成熟果实,标本存放于郑州大学药学院。

2 提取与分离

取黄秋葵成熟果实(去种子)7.5 kg,干燥粉碎,分别以药材10、8、6倍量95%乙醇闪式提取3次,合并提取液,滤过,活性炭脱色,浓缩得总浸膏351 g。将总浸膏用水分散,依次用石油醚(60~90 °C)、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取,得到石油醚部位42.5 g、氯仿部位21 g、醋酸乙酯部位11 g、正丁醇部位37 g、水溶性部位239.5 g。

水溶性部位经大孔吸附树脂D-101,水-乙醇梯度洗脱,通过薄层检测,合并相同流份。再通过MCI、ODS、硅胶柱色谱、硅胶制备薄层色谱及重结晶等一系列方法进行分离纯化,得到化合物1(13 mg)、2(2 mg)、3(3 mg)、4(2 mg)、5(17 mg)、6(5 mg)、7(6 mg)、8(2 mg)、9(8 mg)、10(3 mg)、11(2 mg)、12(2 mg)。

3 结构鉴定

化合物1:淡黄色粉末(DMSO),mp 289 °C,茚三酮反应显紫红色。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.0(1H, br s, -NH), 7.57(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-4), 7.36(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-7), 7.22(1H, s, H-2), 7.07(1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-6), 6.98(1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-5), 3.46(1H, m, -CH), 2.98(1H, m), 3.32(1H, d, *J* = 15.2 Hz, -CH₂); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 170.5(-C=O), 136.8(C-7a), 127.7(C-3a), 124.5(C-2), 121.3(C-6), 118.8(C-4), 118.7(C-5), 111.8(C-7), 110.1(C-3) 55.2(-CH), 27.6(-CH₂)。核磁数据与文献数据基本一致^[5],与色氨酸对照品共薄层,Rf值一致,故鉴定化合物1为色氨酸。

化合物2:白色固体,¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 10.64(1H, br s, -NH), 7.90(1H, s, H-8), 6.48(2H, br s, -NH₂), 6.09(1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-1'), 5.26(1H, d, *J* = 4.0 Hz, OH-3'), 4.95(1H, m, OH-5'), 4.31(1H, m, H-4'), 3.78(1H, m, H-3'), 3.50(1H, m, H-5'), 2.48(1H, m, H-2'a), 2.17(1H, m, H-2'b)。核磁数据与文献数据基本一致^[6],故鉴定化合物2为鸟嘌呤脱氧核苷。

化合物3:白色粉末(甲醇),mp 248~250 °C。

¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)谱图中显示出δ 8.11(1H, s)和7.97(1H, s)两个质子信号,与次黄嘌呤对照品共薄层,Rf值一致,核磁数据与文献数据基本一致^[7],故鉴定化合物3为次黄嘌呤。

化合物4:白色粉末,¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)显示δ: 7.45(1H, s), 7.32(1H, d, *J* = 7.6 Hz), 6.65(1H, d, *J* = 7.6 Hz)可能为芳环邻位耦合质子信号, 3.75(3H, s)为一个甲氧基信号。核磁数据与文献数据基本一致^[8],故鉴定化合物4为3,4-二羟基苯甲酸甲酯。

化合物5:白色粉末,¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.33(1H, s, H-2), 8.06(1H, s, H-8), 5.86(1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-1'), 5.70(1H, d, *J* = 4.0 Hz, 2'-OH), 5.04(1H, m, 5'-OH), 4.50(1H, s, H-2'), 4.46(1H, m, H-4'), 3.69(1H, m, H-5'a), 3.52(1H, m, H-5'b), 2.21(1H, m, H-3'), 1.89(1H, m, H-3'); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 157.1(C-6), 148.2(C-4), 146.2(C-8), 138.6(C-2), 124.8(C-5), 91.2(C-1'), 81.5(C-4'), 75.6(C-2'), 62.7(C-5'), 34.3(C-3')。核磁数据与文献数据基本一致^[7],故鉴定化合物5为3'-脱氧次黄嘌呤核苷。

化合物6:白色结晶,mp 185~187 °C。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.28(1H, s, -NH), 7.70(1H, s, H-6), 6.17(1H, t, *J* = 6.8 Hz, H-1'), 5.25(1H, d, *J* = 4.4 Hz, OH-3'), 5.04(1H, t, *J* = 5.2 Hz, OH-5'), 4.24(1H, m, H-3'), 3.76(1H, m, H-4'), 3.56(2H, m, H-5'), 2.08(2H, m, H-2'), 1.78(3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 164.2(C-4), 150.9(C-2), 136.6(C-6), 109.8(C-5), 87.7(C-1'), 84.2(C-4'), 70.9(C-3'), 61.8(C-5'), 40.2(C-2'), 12.7(-CH₃)。核磁数据与文献数据基本一致^[6],故鉴定化合物6为胸腺嘧啶脱氧核苷。

化合物7:白色粉末(甲醇),mp 210~213 °C。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.39(1H, br s, OH-6), 8.34(1H, s, H-2), 8.07(1H, s, H-8), 5.87(1H, d, *J* = 5.6 Hz, H-1'), 5.50(1H, d, *J* = 6.0 Hz, OH-2'), 5.22(1H, d, *J* = 4.4 Hz, OH-3'), 5.10(1H, t, *J* = 5.6 Hz, OH-5'), 4.49(1H, m, H-2'), 4.13(1H, m, H-3'), 3.97(1H, m, H-4'), 3.64(1H, m, H-5'a), 3.54(1H, m, H-5'b); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 157.0(C-6), 148.7(C-4), 146.4(C-8), 139.2(C-2), 124.9(C-5), 87.9(C-1'), 86.1(C-4'), 74.6(C-2'), 70.8(C-3'), 61.7(C-5')。核磁数据与文献数据基本一致^[10],故

鉴定化合物 7 为次黄苷。

化合物 8: 白色无定形粉末, mp 287~289 °C, Molish 反应呈阳性, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR 谱推断分子结构中含有 β-谷甾醇单元和一个葡萄糖单元, 核磁数据与文献数据一致^[11], 与胡萝卜苷对照品共薄层 Rf 值一致, 故鉴定化合物 8 为胡萝卜苷。

化合物 9: 白色固体, 易溶于甲醇, TLC 紫外 254 nm 观察下有暗斑。HR-ESI-MS 给出 [M+Na]⁺ 峰 *m/z* 467.3 (C₂₇H₂₈O₄N₂Na), 从而确定分子式为 C₂₇H₂₈N₂O₄。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.49 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 8.13 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 在 δ 7.16~7.80 有一系列的芳环质子信号, δ 4.67 (1H, m) 和 4.19 (1H, m) 为 2 个次甲基信号, δ 4.02 (1H, dd, *J* = 11.2 Hz), 3.86 (1H, dd, *J* = 11.2 Hz) 为一亚甲基上的 2 个质子信号, δ 2.98 (2H, m) 和 2.79 (2H, m) 为 2 个亚甲基信号, δ 1.98 为一个与羰基相连的甲基信号; ¹³C-NMR 给出 21 个碳信号, δ 171.63, 170.74, 166.59 为 3 个羰基碳信号, δ 138.74, 138.45, 134.50 为 3 个季碳信号, δ 131.74, 129.58, 129.43, 128.67, 128.62, 128.49, 127.85, 127.63, 126.68 都为苯环上的碳信号, 推测该化合物可能含有 3 个单取代苯环, δ 65.08, 37.69, 37.03 为 3 个亚甲基碳信号, δ 55.30, 49.59 为 2 个次甲基碳信号, δ 21.06 为甲基碳信号。核磁数据与文献数据一致^[12], 鉴定化合物 9 为金色酰胺醇酯。

化合物 10: 白色无定形粉末, mp > 320 °C, ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.33 (1H, br s), 11.53 (1H, br s), 10.84 (1H, br s), 7.93 (1H, s)。数据与文献一致^[13], 故鉴定化合物 10 为黄嘌呤。

化合物 11: 白色固体, ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 1.13 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, -CH₃), 4.08 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1), δ 2.90~3.10, 3.46~3.48, 3.61~3.76 有复杂的相互重叠的氢信号, 为糖上的氢信号和 -CH₂ 信号; ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 15.6 (-CH₃), 64.4 (-CH₂), 103.9 (C-1), 73.7 (C-2), 77.1 (C-3), 70.0 (C-4), 66.1 (C-5)。核磁数据与文献数据一致^[14], 故鉴定化合物 11 为 ethyl-β-*D*-xyloside。

化合物 12: 白色粉末, ¹³C-NMR (100 MHz,

DMSO-*d*₆) δ: 108.1 (C-1), 82.6 (C-2), 77.4 (C-3), 84.0 (C-4), 61.8 (C-5), 15.7 (-CH₃), 62.8 (-CH₂)。核磁数据与文献数据基本一致^[15], 故鉴定化合物 12 为 ethyl-α-*D*-arabinofuranoside。

参考文献

- [1] 贾 陆, 李焕芬, 敬林林. 黄秋葵正丁醇部位化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(11): 1771-1773.
- [2] Savhlo P A, Martins F, Hull W. Nutrition composition of okra seed meals [J]. *J Agric Food Chem*, 1980, 28(6): 1163-1166.
- [3] 国家中医药管理局中华本草编辑委员会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版, 1999.
- [4] 吴燕春, 谢金鲜. 黄秋葵的研究进展 [J]. 中医药学刊, 2005, 23(10): 1898-1899.
- [5] 李莉娅, 邓志威, 李 军, 等. 中国南海海绵 *Cinachyrella australiensis* 化学成分研究 [J]. 北京大学学报: 医学版, 2004, 36(1): 12-17.
- [6] 嵯如朋, 付宏征, 张礼和, 等. 绿海葵中的核苷类成分 [J]. 中草药, 2001, 32(4): 289-291.
- [7] 李建林. 中药蛇虫化学成分的研究 II [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2007.
- [8] 汪向海, 巢启荣, 黄 浩, 等. 瞿麦化学成分研究 [J]. 中草药, 2000, 31(4): 248-249.
- [9] 吕子明, 姜永涛, 吴立军, 等. 人工蛹虫草子实体化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(24): 2914-2917.
- [10] 宋 妍, 陈广通, 孙博航, 等. 留兰香水溶性部分化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(9): 705-707.
- [11] 陈国庆, 刘艳丽, 谢 茜, 等. 苎麻根化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(5): 683-686.
- [12] 王明炎, 苏镜娱, 曾陇梅, 等. 用 2D NMR 确定金色酰胺醇酯的结构 [J]. 分析测试学报, 2000, 19(5): 45-47.
- [13] Feng W S, Li Q, Zheng X K, *et al.* A new alkaloid from the aerial part of *Rabdosia rubescens* [J]. *Chin J Nat Med*, 2007, 5(2): 92-95.
- [14] Jiang Z Q, Zhu Y P, Li L T, *et al.* *Trans*-glycosylation reaction of xylanase B from the hyperthermophilic *Thermotoga maritima* with the ability of synthesis of tertiary alkyl β-*D*-xylobiosides and xylosides [J]. *J Biotechnol*, 2004(114): 125-134.
- [15] 吴立军. 天然药物化学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2005.