

黑草的化学成分研究

卢文杰¹, 牙启康¹, 陈家源¹, 谭晓¹, 黄艳¹, 李晓华², 周斌²

1. 广西中医药研究院, 广西 南宁 530022

2. 广西工业职业技术学院, 广西 南宁 530001

摘要: 目的 研究黑草 *Buchnera cruciata* 的化学成分。方法 采用柱色谱和重结晶方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从黑草中共分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为芹菜素(1)、木犀草素(2)、香叶木素(3)、 β -胡萝卜苷(4)、 β -谷甾醇(5)、甘露醇(6)、正二十七烷醇(7)、植醇(8)、二十九烷(9)、棕榈酸(10)、2-十八碳烯酸(11)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 黑草; 芹菜素; 木犀草素; 香叶木素; 植醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)06-1079-03

Chemical constituents from herb of *Buchnera cruciata*

LU Wen-jie¹, YA Qi-kang¹, CHEN Jia-yuan¹, TAN Xiao¹, HUANG Yan¹, LI Xiao-hua², ZHOU Bin²

1. Guangxi Institute of Chinese Medicine and Pharmaceutical Science, Nanning 530022, China

2. Guangxi Vocational Technical Institute of Industry, Nanning 530001, China

Key words: herb of *Buchnera cruciata* Hamilt.; apigenin; luteolin; diosmetin; phytol

黑草为玄参科植物鬼羽箭 *Buchnera cruciata* Hamilt. 的干燥全草, 在我国分布于江西、福建、湖南、湖北、广东、广西、贵州和云南, 其味微苦, 性寒凉, 具有清热、凉血、解毒等功效, 用于治疗流行性感、中暑腹痛、癍痧发热、皮肤风毒肿痛等疾患^[1]。目前, 除本课题组^[2]利用 GC-MS 对黑草的石油醚部位的成分进行研究外, 对其化学成分尚未见有系统研究报道。本课题组还对黑草的水提取物进行了药理研究, 发现黑草水提取物具有一定的抗凝、抗炎、镇痛和抗过敏作用^[3]。为进一步阐明其化学成分, 扩大药用资源, 本实验对黑草的化学成分进行了系统研究, 从中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为芹菜素 (apigenin, 1)、木犀草素 (luteolin, 2)、香叶木素 (diosmetin, 3)、 β -胡萝卜苷 (β -daucosterol, 4)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 5)、甘露醇 (*D*-mannitol, 6)、正二十七烷醇 (*n*-heptacosanol, 7)、植醇 (phytol, 8)、二十九烷 (nonacosane, 9)、棕榈酸 (palmitic acid, 10)、2-十八碳烯酸 (2-octadecenoic acid, 11)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与试剂

Finnigan LCQDEcA 型质谱仪; Bruker AM-600 型核磁共振仪; 检测用薄层色谱硅胶 GF254 和分离用柱色谱硅胶 (160~200 目、200~300 目) 均为青岛海洋化工厂产品。

黑草药材采自广西百色市, 由广西中医药研究院何开家主任中药师鉴定为黑草 *Buchbera cruciata* Hamilt., 样品标本 (No.120) 存放在广西中医药研究院中药研究所标本室。

2 提取与分离

黑草 2.6 kg, 粉碎成粗粉, 用 95%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h。提取液减压回收溶剂得浸膏 200 g。浸膏用水混悬, 分别用石油醚 (60~90 °C)、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂, 分别得到石油醚萃取物 35 g、氯仿萃取物 23 g、醋酸乙酯萃取物 17 g、正丁醇萃取物 14 g。石油醚萃取物经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (100:0→70:30) 梯度洗脱, TLC 检测, 合并相同组分, 再经反复硅胶柱色谱得到化合物 4 (16 mg)、5 (27 mg)、6 (9 mg)、7 (17 mg)、8 (23 mg)、9 (11 mg)、10

收稿日期: 2011-11-08

基金项目: 广西自然科学基金项目 (桂科自 0991068)

作者简介: 卢文杰 (1957—), 男, 主任药师, 主要从事天然产物研究。E-mail: luwenjie0771@yahoo.com.cn

(18 mg)、**11** (14 mg); 醋酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱分离, 以醋酸乙酯-甲醇系统梯度洗脱, 再经反复重结晶, 得到化合物 **1** (19 mg)、**2** (24 mg)、**3** (11 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色粉末, mp > 300 °C。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.96 (1H, s, 5-OH), 7.92 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 94.0 (C-8), 98.8 (C-6), 102.8 (C-3), 103.7 (C-10), 11 6.0 (C-3', 5'), 121.2 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 157.3 (C-9), 161.2 (C-4'), 161.4 (C-5), 163.7 (C-7), 164.2 (C-2), 181.7 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为芹菜素。

化合物 **2**: 黄色粉末, mp 228~230 °C。ESI-MS *m/z*: 287 [M+H]⁺, 相对分子质量为 286.23。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.87 (1H, s, 7-OH), 9.96 (1H, s, 4'-OH), 9.45 (1H, s, 3'-OH), 7.42 (1H, dd, *J* = 8.3, 2.2 Hz, H-6), 7.39 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2), 6.89 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5), 6.67 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 164.6 (C-2), 103.3 (C-3), 182.1 (C-4), 161.9 (C-5), 99.3 (C-6), 164.6 (C-7), 94.3 (C-8), 157.8 (C-9), 104.2 (C-10), 122.0 (C-1'), 113.8 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.2 (C-4'), 116.5 (C-5'), 119.5 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为木犀草素。

化合物 **3**: 黄色粉末, mp 257~259 °C。ESI-MS *m/z*: 301 [M+H]⁺, 相对分子质量为 300.26。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.94 (1H, s, 5-OH), 10.88 (1H, s, 7-OH), 9.50 (1H, s, 5-OH), 7.55 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.3 Hz, H-6), 7.43 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-2), 7.09 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5), 6.76 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 164.6 (C-2), 103.3 (C-3), 181.6 (C-4), 161.9 (C-5), 99.3 (C-6), 164.6 (C-7), 94.3 (C-8), 157.8 (C-9), 104.2 (C-10), 122.0 (C-1'), 113.8 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.2 (C-4'), 116.5 (C-5'), 119.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为香叶木素。

化合物 **4**: 白色粉末, mp 289~291 °C。¹H-NMR (600 MHz, Pyridine-*d*₅) δ: 5.36 (1H, m, H-6), 4.44 (1H, m, H-3), 5.06 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'); ¹³C-NMR

(150 MHz, Pyridine-*d*₅) δ: 39.4 (C-1), 30.3 (C-2), 78.6 (C-3), 40.0 (C-4), 141.0 (C-5), 121.9 (C-6), 32.2 (C-7), 32.1 (C-8), 50.4 (C-9), 24.6 (C-10), 20.0 (C-11), 28.6 (C-12), 42.5 (C-13), 56.9 (C-14), 23.4 (C-15), 40.0 (C-16), 56.3 (C-17), 12.0 (C-18), 19.3 (C-19), 37.0 (C-20), 19.1 (C-21), 36.4 (C-22), 37.5 (C-23), 46.1 (C-24), 29.5 (C-25), 18.9 (C-26), 19.5 (C-27), 21.3 (C-28), 12.2 (C-29), 102.6 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.9 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 β-胡萝卜素。

化合物 **5**: 无色针状结晶 (甲醇), mp 135~137 °C。Libermann-Burchard 反应呈阳性。IR 数据与文献报道一致^[8]; 与 β-谷甾醇对照品共薄层, R_f 值及显色行为一致, 混合熔点不下降。故鉴定化合物 **5** 为 β-谷甾醇。

化合物 **6**: 无色结晶 (氯仿-甲醇), mp 163~165 °C。IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 300 (-OH), 2 960, 2 920 (-CH), 1 080, 1 045, 1 020 (C-O-C)。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 3.30~4.00 (6H, m, H-1~6); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 64.4 (C-1, 6), 69.7 (C-2, 5), 71.3 (C-3, 4)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为甘露醇。

化合物 **7**: 白色粉末 (丙酮), mp 75~77 °C, EI-MS *m/z*: 378 (M⁺-18), 相对分子质量为 396.73。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 3.64 (2H, t, *J* = 6.6 Hz, H-1), 1.54~1.62 (4H, m, H-2, 3), 1.25 (46H, brs, H-4~26), 0.88 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, -CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为正二十七烷醇。

化合物 **8**: 无定形粉末。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 5.43 (1H, t, *J* = 6.9 Hz, H-2), 4.14 (2H, d, *J* = 6.9 Hz, H-1), 1.99 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-4), 1.67 (3H, s, H-20), 1.56~1.10 (19H, m, H-5~15), 0.86 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-16), 0.82 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-17); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 59.2 (C-1), 123.0 (C-2), 140.2 (C-3), 39.8 (C-4), 25.1 (C-5), 36.7 (C-6), 32.3 (C-7), 37.5 (C-8), 24.2 (C-9), 37.3 (C-10), 32.6 (C-11), 37.6 (C-12), 24.5 (C-13), 39.1 (C-14), 28.0 (C-15), 22.5 (C-16), 22.4 (C-17), 19.5 (C-18), 19.5 (C-19), 16.2 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为植醇。

化合物 **9**: 白色鳞片状结晶 (石油醚), mp 58~60 °C; EI-MS *m/z*: 408, 351, 309, 267, 211, 169, 113,

57, 43, 呈现一系列相差 CH 的碎片峰, 显示典型饱和和长链脂肪烃的特征; 其 IR 数据、TLC 的 Rf 值均与二十九烷对照品一致, 混合熔点不下降。故鉴定化合物 **9** 为二十九烷。

化合物 **10**: 白色粉末(氯仿), mp 62~64 °C, 与棕榈酸对照品共薄层, 其 Rf 值及色谱行为一致。IR、¹H-NMR 数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为棕榈酸。

化合物 **11**: 无色固体(氯仿)。EI-MS *m/z*: 282 [M]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.85 (3H, t, *J* = 6.5 Hz, H-18), 5.48 (1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-2), 6.24 (1H, dt, *J* = 15.8, 7.5 Hz, H-3); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 14.2 (C-18), 22.6, 24.6, 27.1, 29.2~29.7 (C-6~17), 31.8 (C-6), 34.3 (C-5), 129.3 (C-3), 130.2 (C-2), 180.7 (C-1)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为 2-十八碳烯酸。

参考文献

- [1] 吴征镒. 新华本草纲要 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
- [2] 陈家源, 牙启康, 卢文杰, 等. GC-MS 法分析黑草石油醚部位中的成分 [J]. 中国民族民间医药, 2009, 18(13): 1-2.
- [3] 钟正贤, 李燕婧, 张颖, 等. 黑草水提物的药理作用研究 [J]. 云南中医中药杂志, 2010, 31(10): 50-51.
- [4] 刘玉明, 杨峻山, 刘庆华. 红花化学成分研究 [J]. 中药材, 2005, 28(4): 288-289.
- [5] 沈进, 梁健, 彭树林, 等. 星状凤毛菊的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(5): 391-393.
- [6] 刘伟, 白素平, 梁会娟, 等. 小叶忍冬藤的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(7): 1065-1068.
- [7] 周大颖, 杨小生, 杨波, 等. 黔产毛子草化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19: 807-808.
- [8] 郑卫平, 唐于平, 楼凤昌, 等. 迭鞘石斛的化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2000, 31(1): 5.
- [9] 梁侨丽, 丁林生. 扁豆花化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 1994, 27(4): 205-207.
- [10] 周伟, 周欣, 龚小见, 等. 黔产吴茱萸化学成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(6): 1334-1335.
- [11] 朱向东, 徐波, 王飞. 沙针 (*Osyris wightiana*) 的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(6): 956-959.
- [12] 王莉, 肖红斌, 梁鑫淼. 天麻化学成分研究 [J]. 中草药, 2003, 34(7): 584-585.