

福建野鸦椿籽中的酚酸类化学成分

黄云¹, 向德标^{2#}, 胡乔民², 谭洋², 孟英才², 裴刚^{2*}

1. 湖南食品药品职业学院, 湖南长沙 410000

2. 湖南中医药大学药学院, 湖南长沙 410208

摘要: 目的 对福建野鸦椿 *Euscaphis fukienensis* 籽的化学成分进行分离与鉴定。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、重结晶等方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从福建野鸦椿籽 70%乙醇提取物中分离得到 10 个化合物, 其中 8 个为酚酸类成分, 分别鉴定为邻苯二甲酸-双(2'-乙基庚基)酯(1)、琥珀酸(2)、没食子酸(3)、异鼠李素-3-O-葡萄糖苷(4)、对羟基苯甲酸(5)、2-甲基-5, 7-二羟基色原酮(6)、己二烯二酸(7)、槲皮素-3-O-葡萄糖苷(8)、 β -谷甾醇(9)、胡萝卜苷(10)。结论 化合物 1~7 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 福建野鸦椿; 琥珀酸; 没食子酸; 异鼠李素-3-O-葡萄糖苷; 对羟基苯甲酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)18-2611-03

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.18.007

Phenolic acids from fruits of *Euscaphis fukienensis*

HUANG Yun¹, XIANG De-biao², HU Qiao-min², TAN Yang², MENG Ying-cai², PEI Gang²

1. Hunan Food and Drug Vocational College, Changsha, 410000, China

2. College of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha, 410208, China

Abstract: Objective To investigate the compounds from methylene dichloride and *n*-butyl alcohol parts of 70% ethanol extract of the fruits of *Euscaphis fukienensis*. **Methods** The compounds were isolated and purified by Sephadex LH-20, silica gel column chromatographies, and recrystallization. Their structures were identified by physicochemical properties and spectroscopic methods. **Results** Ten compounds were isolated and identified as 1, 2-benzenedicarboxylic acid (1), butanedioic acid (2), gallic acid (3), isorhamnetin-3-O-glucoside (4), 4-hydroxy-benzoic acid (5), 2-methyl-5, 7-dihydroxychromone (6), muconic acid (7), quercetin-3-O-glycosidase (8), β -sitosterol (9), and daucostrol (10). **Conclusion** Compounds 1—7 are isolated from the fruits of *E. fukienensis* for the first time.

Key words: *Euscaphis fukienensis* Hsu; butanedioic acid; gallic acid; isorhamnetin-3-O-glucoside; 4-hydroxy-benzoic acid

野鸦椿属植物共有 3 种, 我国有 2 种, 分别为野鸦椿 *Euscaphis japonica* (Thunb.) Dippel 和福建野鸦椿 *E. fukienensis* Hsu。福建野鸦椿性辛、甘、平, 具理气止痛、消肿散结的功效。福建野鸦椿干果入药, 有温中理气、消肿止痛、祛风除湿之效。据《浙江天目山药植志》载: “治泄泻、痢疾、妇女血崩, 外伤肿痛”。《福建中草药》载: “野鸦椿籽温中理气, 消肿止痛。治胃痛、寒疝、泻痢、脱肛、子宫下垂、

睾丸肿痛”。《福建药物志》载: “果治头痛, 眩晕, 感冒, 荨麻疹, 漆过敏, 疝气; 根治风湿, 腰痛, 胃痛, 产后风”。福建野鸦椿籽的成分研究并不多见, 本研究对福建野鸦椿籽进行了系统研究, 从其 70% 乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位分离得到 10 个化合物, 其中 8 个为酚酸类化合物, 分别鉴定为邻苯二甲酸-双(2'-乙基庚基)酯(1, 2-benzenedicarboxylic acid, 1)、琥珀酸(butanedioic acid, 2)、没食

收稿日期: 2014-07-21

基金项目: 湖南省“十二五”重点学科中药学资助; 湖南中医药大学“十二五”校级重点学科药物分析学资助; 湖南省高层次卫生人才“225”工程项目资助

作者简介: 黄云(1968—), 女, 副研究员, 研究方向为天然药物化学。Tel: 13787413898 E-mail: huangyun1234@126.com

向德标(1989—), 男, 硕士, 研究方向为中药化学。Tel: 15343310781 E-mail: xiangdebiao@163.com

*通信作者 裴刚(1971—), 男, 教授, 研究方向为中药化学与分析。Tel: 13467548983 E-mail: peigang@hotmail.com

#为共同第一作者

子酸 (gallic acid, **3**)、异鼠李素-3-*O*-葡萄糖苷 (isorhamnetin-3-*O*-glucoside, **4**)、对羟基苯甲酸 (4-hydroxy-benzoic acid, **5**)、2-甲基-5, 7-二羟基色原酮 (2-methyl-5, 7-dihydroxychromone, **6**)、己二烯二酸 (muconic acid, **7**)、槲皮素-3-*O*-葡萄糖苷 (quercetin-3-*O*-glycosidase, **8**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **9**)、胡萝卜苷 (daucostrol, **10**)。其中, 化合物 **1**~**7** 均是首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker—500 超导核磁共振仪 (Bruker 公司); 硅胶 G、硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工有限公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 十八烷基键合相硅胶 (YMC); 所用试剂均为分析纯 (广东光华科技股份有限公司)。

野鸦椿 *Euscaphis fukienensis* Hsu 籽购自福建省三明市, 经湖南中医药大学刘叶曼副教授鉴定为正品, 晒干, 置电热恒温箱中 60 °C 烘干至恒重, 粉碎备用。

2 提取与分离

野鸦椿籽粗粉 2 kg, 70%乙醇回流提取 3 次, 浓缩至 3 000 mL, 放冷滤过, 滤液依次用二氯甲烷、醋酸乙酯进行萃取, 回收溶剂, 浓缩液蒸干, 得到醋酸乙酯部分浸膏 50.2 g。经硅胶柱色谱, 以醋酸乙酯-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱, TLC 检测合并后得到 15 个流分 E.1~E.15, E.4 经硅胶柱色谱, 以醋酸乙酯-甲醇 (95:5→1:1) 梯度洗脱, TLC 合并后, 得到 25 个流分 E.4.1~E.4.25。其中 E.4.6 挥发溶剂至小体积, 放置, 得淡黄色粉末状固体, 滤过, 甲醇重结晶后得到化合物 **1** (12.4 mg)。E.4.12 中析出白色针状结晶, 滤过, 重结晶后得到化合物 **3** (20.5 mg)。E.5 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (100:0→1:1) 梯度洗脱后得到 15 个流分 E.5.1~E.5.15, 其中 E.5.6 中有黄色固体析出, 滤过后溶解, TLC 显示 2 个主斑点, 再经过 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 柱色谱, 重结晶后分别得到化合物 **4** (30.4 mg)、**8** (40.1 mg)。E.7 经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (90:10→30:70) 梯度洗脱, 得到 20 个流分 E.7.1~E.7.20。E. 7.1 中析出白色针状结晶, 滤过后得到化合物 **7** (9.1 mg)。E.7.7 经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇 1:1) 柱色谱后, 得到化合物 **6** (8.3 mg)。E.7.15 再经过硅胶柱色谱, 醋酸乙酯-甲醇 3:1 等度洗脱, 得到 12 个流分 E.7.15.1~E.7.15.12, 在 E.7.15.4 中析出白色针状结晶, 得到化

合物 **5** (12 mg)。E.9 经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (2:1) 洗脱, 得到 15 个流分 E.9.1~E.9.15, 其中 E.9.5 流分中析出白色固体, 滤过后得到化合物 **10** (40 mg)。E.13 经过硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (1:1) 洗脱后得到 15 个流分 E.13.1~E.13.15。E.13.6 中析出白色针状结晶, 得到化合物 **2** (15 mg)。E.2 放置一段时间后析出透明针状结晶, 得到化合物 **9** (60 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色粉末状 (甲醇), 茴香醛-硫酸试剂显紫色。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.69 (2H, dd, J = 5.0, 4.9 Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, dd, J = 5.0, 4.8 Hz, H-4, 5), 4.21 (4H, m, H-1', 1''), 1.68 (2H, m, H-2', 2''), 1.25 (18H, m, 10×CH₂), 0.89 (6H, t, J = 4.8 Hz, H-7', 7''), 0.91 (6H, t, J = 4.9 Hz, H-b', b''); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 167.7 (-C=O), 132.4 (C-1, 2), 130.8 (C-3, 6), 128.7 (C-4, 5), 68.1 (C-1', 1''), 38.7 (C-2', 2''), 30.3 (C-3', 3''), 29.6 (C-4', 4''), 28.9 (C-5', 5''), 23.7 (C-6', 6''), 22.9 (C-a', a''), 14.0 (C-7', 7''), 10.9 (C-b', b'')。以上数据与文献报道一致^[1], 故鉴定化合物 **1** 为邻苯二甲酸-双 (2'-乙基庚基) 酯。

化合物 **2**: 淡黄色针状结晶 (水), 溴甲酚绿反应阳性, 推测为有机酸类化合物。¹H-NMR (500 MHz, D₂O) δ : 1.77 (4H, s, H-2, 3); ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O) δ : 181.7 (-COOH), 23.2 (-CH₂)。以上数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物 **2** 为琥珀酸。

化合物 **3**: 透明针状结晶 (甲醇), FeCl₃ 反应显蓝色, 显示含有酚羟基。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.09 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 170.6 (-COOH), 146.6 (C-3, 5), 139.8 (C-4), 122.2 (C-1), 110.6 (C-2, 6)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **3** 为没食子酸。

化合物 **4**: 黄色簇状结晶 (甲醇), 盐酸镁粉反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.94 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2'), 7.58 (1H, dd, J = 8.3, 2.1 Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.44 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 3.94 (3H, s, -OCH₃), 3.20~3.70 (6H, m, Glc-H-2~6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 177.9 (C-4), 164.5 (C-7), 161.5 (C-5), 157.2 (C-2), 156.9 (C-9), 149.3 (C-3'), 146.9 (C-4'), 133.9 (C-3), 122.3 (C-6'), 121.6 (C-1'), 114.6 (C-5'), 112.9 (C-2'), 104.3 (C-10), 102.2 (C-1''), 98.4 (C-6), 93.3 (C-8),

77.0 (C-5''), 76.6 (C-3''), 74.4 (C-2''), 70.0 (C-4''), 61.1 (C-6''), 55.3 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **4** 为异鼠李素-3-O-葡萄糖苷。

化合物 **5**: 白色针状结晶 (甲醇), 三氯化铁反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.91 (2H, d, $J=10.0$ Hz, H-2, 6), 6.85 (2H, d, $J=9.8$ Hz, H-3, 5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 170.1 (-COOH), 163.3 (C-4), 132.9 (C-2, 6), 122.7 (C-1), 116.0 (C-3, 5), 以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **5** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **6**: 淡黄色片状结晶 (甲醇), FeCl₃ 反应为阳性。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.37 (1H, d, $J=2.6$ Hz, H-8), 6.24 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 6.11 (1H, s, H-3), 2.42 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 183.9 (C-4), 169.2 (C-7), 165.9 (C-2), 163.2 (C-5), 159.90 (C-9), 108.9 (C-3), 105.0 (C-10), 100.0 (C-6), 94.9 (C-8), 20.2 (-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **6** 为 2-甲基-5, 7-二羟基色原酮。

化合物 **7**: 白色针状结晶 (甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.86 (2H, dt, $J=8.8, 2.7$ Hz, H-3, 4), 6.80 (2H, dt, $J=8.8, 2.7$ Hz, H-2, 5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 161.8 (C-1, 6), 131.5 (C-3, 4), 114.5 (C-2, 5)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **7** 为己二烯二酸。

化合物 **8**: 黄色无定形粉末 (甲醇), 盐酸镁粉反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.71 (2H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 7.58 (1H, dd, $J=8.5, 2.1$ Hz, H-6'), 6.86 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.37 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 5.24 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1''), 3.20~3.70 (6H, m, Glc-H-2~6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 178.0 (C-4), 164.6 (C-7), 161.6 (C-5), 157.5 (C-2), 157.0

(C-9), 148.4 (C-4'), 144.4 (C-3'), 134.1 (C-3), 121.7 (C-6'), 121.6 (C-1'), 116.1 (C-5'), 114.5 (C-2'), 104.2 (C-10), 102.9 (C-1''), 98.5 (C-6), 93.2 (C-8), 76.9 (C-5''), 76.68 (C-3''), 74.2 (C-2''), 69.7 (C-4''), 61.1 (C-6''), 以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **8** 为槲皮素 3-O-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 透明针片状结晶 (三氯甲烷), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 与 β -谷甾醇对照品在 TLC 中的 R_f 值及显色行为一致, 故鉴定化合物 **9** 为 β -谷甾醇。

化合物 **10**: 白色无定形粉末 (三氯甲烷-甲醇), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 与 β -胡萝卜素对照品在 TLC 中的 R_f 值及显色行为一致, 故鉴定化合物 **10** 为胡萝卜素。

参考文献

- [1] 马 瑜, 桂 伟. 宽羽鳞毛蕨化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(9): 1315-1316.
- [2] 康小东, 吴学芹, 张 鹏. 薤白的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2012, 27(2): 97-99.
- [3] 任 源. 没食子化学成分及溃结安灌肠剂的研究 [D]. 乌鲁木齐: 新疆医科大学, 2005.
- [4] Kim J Y, Cho J Y. Dicafeoylquinic acid derivatives and flavonoid glucosides from *glasswort* (*Salicornia herbacea* L.) and their antioxidative activity [J]. *Food Chemistry*, 2011, 125(1): 55-62.
- [5] 倪付勇, 陈 重, 许琼明, 等. 高山红景天化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(7): 798-802.
- [6] 薛珺一. 水团花化学成分研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2007.
- [7] 马柱坤, 牛宝静, 张蓓蓓, 等. 斑唇马先蒿化学成分的研究 [J]. 中草药, 2013, 44(4): 404-405.
- [8] 史 新, 王立升. 一点红药材中异槲皮苷的分离鉴定及指纹图谱研究 [J]. 药物分析杂志, 2012, 32(5): 809-810.