

倒地铃化学成分研究 (I)

韦建华¹, 陈君², 蔡少芳¹, 卢汝梅^{1*}, 林世炜¹

1. 广西中医学院, 广西 南宁 530001

2. 柳州医学高等专科学校, 广西 柳州 545006

摘要: 目的 研究倒地铃 *Cardiospermum halicacabum* 的化学成分。方法 利用硅胶色谱分离纯化, 通过理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从倒地铃中分离了 11 个化合物, 分别鉴定为正二十七烷 (1)、 β -香树脂醇棕榈酸酯 (2)、 β -胡萝卜苷 (3)、 3β -赤杨醇 (4)、 β -香树脂醇 (5)、 β -谷甾醇 (6)、棕榈酸 (7)、蒲公英赛醇 (8)、豆甾醇 (9)、金圣草黄素 (10)、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (11)。结论 化合物 1~5、7~11 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 倒地铃; 3β -赤杨醇; β -香树脂醇; 蒲公英赛醇; 金圣草黄素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)08-1509-03

Chemical constituents in whole herb of *Cardiospermum halicacabum* (I)

WEI Jian-hua¹, CHEN Jun², CAI Shao-fang¹, LU Ru-mei¹, LIN Shi-wei¹

1. Guangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanning 530001, China

2. Liuzhou Medical College, Liuzhou 545006, China

Key words: the whole herb of *Cardiospermum halicacabum* L.; 3β -hydroxyglutin-5-ene; β -amyrin; taraxerol; chrysoeriol

倒地铃为无患子科植物倒地铃 *Cardiospermum halicacabum* L. 的干燥全草。主要分布在广东、广西、福建、台湾等地。具有清热、利尿、凉血、祛瘀、解毒之功效。民间多用于治疗肺炎、黄疸、糖尿病、淋病、疔疮、风湿、跌打损伤等^[1-2]。目前国内外对倒地铃全草的相关研究报道较少。Ahmed 等^[3]从该植物的种子中分离鉴定了花生酸、亚油酸、硬脂酸、 β -谷甾醇、木犀草素-7-O-葡萄糖醛酸苷; Chandra 等^[4]对倒地铃的乙醇和水提取物的药理研究表明两种提取物能稳定炎症期间的溶酶体膜, 抑制溶酶体内酶的漏出, 从而阻止细胞内和细胞外的损伤。但对倒地铃全草的化学成分未见研究报道。本实验对倒地铃化学成分进行了较系统的研究, 从中共分得 11 个化合物, 分别鉴定为正二十七烷 (heptacosane, 1)、 β -香树脂醇棕榈酸酯 (β -amyrin plamitate, 2)、 β -胡萝卜苷 (β -daucosterol, 3)、 3β -赤杨醇 (3β -hydroxyglutin-5-ene, 4)、 β -香树脂醇 (β -amyrin, 5)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 6)、棕榈酸 (palmitic acid, 7)、

蒲公英赛醇 (taraxerol, 8)、豆甾醇 (stigmasterol, 9)、金圣草黄素 (chrysoeriol, 10)、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (stigmasterol-3-O- β -D-glucopyranoside, 11)。其中化合物 1~5、7~11 为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

XT4—100A 型显微熔点测定仪 (北京科仪电光仪器厂); Mettler—AE100 电子分析天平 (瑞士 Mettler 公司); MS Finnigan Trace DSQ 四极杆质谱仪; NMR 瑞士 Bruker Dre—500 MHz; 瑞士 Bruker AV—400 MHz; VGAutoSpec 3000 有机磁质谱仪; 5973N 气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent); Sephadex LH-20 (Pharmacia 进口分装, 北京化学试剂公司); 柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶 H、G 均由青岛海洋化工厂生产; 其余试剂均为分析纯。

倒地铃全草采于广西南宁郊区, 经广西中医学院中药鉴定教研室廖月葵高级实验师鉴定为无患子科植物倒地铃 *Cardiospermum halicacabum* L. 干燥全草。标本存于广西中医学院中药化学教研室。

收稿日期: 2010-12-18

基金项目: 广西省自然科学基金资助项目 (2011GXNSFB)

作者简介: 韦建华 (1972—), 女, 广西都安人, 硕士, 广西中医学院讲师, 从事中药、民族药化学成分和质量标准研究。

Tel: 13977166476 E-mail: weijianhua607@tom.com

*通讯作者 卢汝梅 Tel: 13507714262 E-mail: lrm1969@163.com

2 提取与分离

倒地铃干燥全草粗粉 25 kg, 用 95%乙醇渗漉提取, 收集 10 倍量渗漉液; 药渣再用 60%乙醇渗漉提取, 收集 10 倍量渗漉液, 合并渗漉液, 减压浓缩得到总浸膏。浸膏加适量水悬浮后依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂, 得到相应部位的萃取物。

石油醚部位 140 g 经硅胶柱色谱, 用石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 得到化合物 **1** (1.98 g) 和 5 个粉末粗结晶 A、B、C、D、E, A 和 B 粉末经硅胶柱色谱分离得到化合物 **2** (30 mg) 和 **3** (6.5 mg); C、D、E、F 粉末经石油醚-醋酸乙酯反复重结晶得到化合物 **4** (192.4 mg)、**5** (40.2 mg)、**6** (307.6 mg)。

醋酸乙酯部位 80 g 经反复硅胶柱色谱 (氯仿-丙酮) 分离和氯仿-甲醇反复重结晶, 得到化合物 **7** (15 mg)、**8** (452 mg)、**9** (27 mg)、**10** (40.3 mg)、**11** (16 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 亮白色珠光鳞片状结晶 (石油醚)。EI-MS m/z : 380 $[M]^+$, 337, 309, 281, 253, 225, 197, 189, 155, 141, 113, 97, 85, 71, 57。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.88, 1.26 两组氢质子信号; $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 31.94, 29.71, 29.38, 22.70, 14.12。推测该化合物为长链烷烃。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **1** 为正二十七烷。

化合物 **2**: 白色颗粒状结晶 (氯仿), mp 128~130 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS m/z : 664 $[M]^+$, 649, 218, 207, 203, 189, 175, 147, 135, 121, 107, 95, 81, 69。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 1.14, 0.98, 0.93, 0.88, 0.86, 0.84 (3H, s, $\text{CH}_3 \times 8$), 0.84 (3H, s, $\text{CH}_3 \times 2$), 0.88 (3H, s, $\text{CH}_3 \times 2$), 3.46 (1H, br s, H-3), 5.62 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 38.3 (C-1), 23.7 (C-2), 80.6 (C-3), 36.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 32.8 (C-7), 39.8 (C-8), 47.6 (C-9), 37.1 (C-10), 23.6 (C-11), 121.7 (C-12), 145.2 (C-13), 41.7 (C-14), 26.1 (C-15), 26.9 (C-16), 32.6 (C-17), 47.3 (C-18), 46.8 (C-19), 31.1 (C-20), 34.8 (C-21), 37.3 (C-22), 28.1 (C-23), 16.8 (C-24), 15.5 (C-25), 16.8 (C-26), 25.9 (C-27), 28.4 (C-28), 33.3 (C-29), 23.5 (C-30) 173.6 (C-1'), 34.8 (C-2'), 25.2 (C-3'), 29.1-29.6 (C-4'-13'), 31.9 (C-14'), 22.6 (C-15'), 14.1 (C-16')。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为 β -香树脂醇棕榈酸酯。

化合物 **3**: 白色粉末状结晶 (甲醇), mp 291~293 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 经酸水解后用 PC 检测含有葡萄糖, 说明该化合物为甾体苷类化合物。与 β -胡萝卜苷对照品共薄层, 在 3 种展开系统中 Rf 值完全一致, 且显色相同, 与 β -胡萝卜苷对照品混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **3** 为 β -胡萝卜苷。

化合物 **4**: 白色针状结晶 (氯仿), Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS m/z : 426 $[M]^+$, 408, 393, 274, 259, 245, 205, 173, 119, 109, 95, 69, 55。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.15, 1.09, 1.04, 1.00, 0.98, 0.94, 0.93, 0.85 (3H, s, $\text{CH}_3 \times 8$), 3.46 (1H, br s, H-3), 5.62 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 19.6 (C-1), 27.8 (C-2), 76.3 (C-3), 40.8 (C-4), 141.6 (C-5), 122.1 (C-6), 23.6 (C-7), 47.4 (C-8), 34.6 (C-9), 49.7 (C-10), 33.1 (C-11), 30.3 (C-12), 37.8 (C-13), 38.9 (C-14), 34.5 (C-15), 34.8 (C-16), 30.1 (C-17), 43.0 (C-18), 35.0 (C-19), 28.2 (C-20), 32.0 (C-21), 39.3 (C-22), 28.9 (C-23), 25.4 (C-24), 16.2 (C-25), 18.2 (C-26), 18.4 (C-27), 32.4 (C-28), 32.0 (C-29), 36.0 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 β -赤杨醇。

化合物 **5**: 白色粉末状结晶 (氯仿), mp 197~198 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS m/z : 426 $[M]^+$, 408, 393, 274, 259, 245, 205, 173, 119, 109, 95, 69, 55。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.20, 1.10, 0.99, 0.96, 0.93, 0.86, 0.82, 0.78 (3H, s, $\text{CH}_3 \times 8$), 3.22 (1H, br s, H-3), 5.18 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.6 (C-1), 27.2 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.2 (C-5), 18.4 (C-6), 32.6 (C-7), 39.8 (C-8), 47.6 (C-9), 36.9 (C-10), 23.5 (C-11), 121.7 (C-12), 145.2 (C-13), 41.7 (C-14), 26.1 (C-15), 26.9 (C-16), 32.5 (C-17), 47.2 (C-18), 46.8 (C-19), 31.1 (C-20), 34.7 (C-21), 37.1 (C-22), 28.1 (C-23), 15.5 (C-24), 15.6 (C-25), 16.8 (C-26), 26.0 (C-27), 28.4 (C-28), 33.3 (C-29), 23.7 (C-30)。以上数据与文献报道的基本一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 β -香树脂醇。

化合物 **6**: 无色针状结晶 (石油醚), mp 137~139 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。IR 与 β -谷甾醇对照品基本一致, 与 β -谷甾醇对照品共薄层, 在 3 种展开系统中 Rf 值完全一致, 且显色相同, 二者混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **6** 为 β -谷

甾醇。

化合物 **7**: 白色粉末状结晶(氯仿), mp 62~63 °C, 溴甲酚绿反应呈阳性。EI-MS m/z : 256 $[M]^+$, 227, 213, 199, 185, 171, 157, 143, 129, 73, 69, 57, 55。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (3H, t, $J=6.8$ Hz), 1.25 (br s); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 180.23 (C-1), 34.08 (C-2), 31.9 (C-3), 29.1 (C-4), 29.1 (C-5), 29.4 (C-6), 29.4 (C-7), 29.5 (C-8), 29.6 (C-9), 29.7 (C-10), 29.7 (C-11), 29.7 (C-12), 29.3 (C-13), 24.7 (C-14)。以上数据与文献报道的基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为棕榈酸。

化合物 **8**: 白色针状结晶(氯仿), mp 248~249 °C, Libermann-Burchard 反应呈阳性。与蒲公英赛醇对照品共薄层, 在3种展开系统中 R_f 值完全一致, 且显色相同, 故鉴定化合物 **8** 为蒲公英赛醇。

化合物 **9**: 白色针状结晶(氯仿), mp 168~170 °C, Libermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS m/z : 413 $[M+1]^+$, 397, 382, 255, 213, 145, 81; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.92 (H-3), 5.33 (H-6), 5.07 (H-22), 5.04 (H-23); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.6 (C-1), 30.3 (C-2), 78.2 (C-3), 39.7 (C-4), 140.8 (C-5), 121.2 (C-6), 32.0 (C-7), 31.9 (C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.3 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.8 (C-14), 24.6 (C-15), 28.9 (C-16), 56.0 (C-17), 12.1 (C-18), 12.0 (C-19), 40.5 (C-20), 19.0 (C-21), 138.7 (C-22), 129.3 (C-23), 51.3 (C-24), 31.9 (C-25), 21.2 (C-26), 19.0 (C-27), 25.4 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献报道的基本一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为豆甾醇。

化合物 **10**: 黄色片状结晶(石油醚), 盐酸-镁粉反应呈阳性。EI-MS m/z : 300 $[M]^+$, 285, 272, 257, 229, 153, 136, 133, 105; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 10.83 (H-OH), 7.59 (H-6'), 7.54 (H-2'), 6.93 (H-5'), 6.49 (H-8), 6.18 (H-6), 3.88 (H-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 163.7 (C-2), 103.2 (C-3), 181.8 (C-4), 157.3 (C-5), 98.8 (C-6), 164.1 (C-7), 94.1 (C-8), 161.4 (C-9), 103.2 (C-10), 121.5 (C-1'), 110.2 (C-2'), 150.7 (C-3'), 148.0 (C-4'), 115.8 (C-5'), 120.4 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为金圣草黄素。

化合物 **11**: 白色粉末(甲醇), mp 262~265 °C,

Libermann-Burchard、Molish 反应呈阳性。EI-MS m/z : 396 $[M-\text{Glu}+2\text{H}]^+$, 394 $[M-\text{Glu}]^+$, 382, 255, 213, 145, 81。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 3.93 (H-3), 5.34 (H-6), 5.07 (H-22), 5.04 (H-23), 4.42 (H-Glu); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 37.3 (C-1), 30.3 (C-2), 78.2 (C-3), 39.4 (C-4), 141.0 (C-5), 121.9 (C-6), 32.2 (C-7), 32.1 (C-8), 50.4 (C-9), 37.0 (C-10), 21.3 (C-11), 40.0 (C-12), 42.6 (C-13), 56.9 (C-14), 24.6 (C-15), 28.6 (C-16), 56.3 (C-17), 12.2 (C-18), 12.0 (C-19), 40.8 (C-20), 19.0 (C-21), 138.9 (C-22), 129.6 (C-23), 51.5 (C-24), 32.1 (C-25), 20.0 (C-26), 19.2 (C-27), 26.5 (C-28), 12.6 (C-29), 102.7 (Glu-1), 75.4 (Glu-2), 78.2 (Glu-3), 71.8 (Glu-4), 78.7 (Glu-5), 62.9 (Glu-6)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为豆甾醇-3- O - β -D-葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [2] 中华本草编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [3] Ahmed I, Krishnamoorthy G. Probing of coenzyme quinone binding site of mitochondrial NADH: CoQ reductase by fluorescence dynamics [J]. *Biochemistry*, 1994, 33(32): 9675-9683.
- [4] Chandra T, Sadique J. Anti-inflammatory effect of the medicinal plant *Cardiospermum halicacabum* Linn. *in vitro* study [J]. *Arogya*, 1984, 100(1): 57-60.
- [5] 吴志平, 陈雨, 王平, 等. 葱莲的化学成分的研究 [J]. *中草药*, 2008, 31(10): 1508-1510.
- [6] 赵磊, 李智敏, 白艳婷, 等. 滇龙胆地上部分的化学成分研究 [J]. *云南中医学院学报*, 2009, 32(2): 27-31.
- [7] 来国防, 赵沛基, 倪志伟, 等. 中华青荚叶的一个新果糖脂 [J]. *云南植物研究*, 2008, 30(1): 115-120.
- [8] 彭少平, 芦金清. 金菊花的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2006, 37(1): 38-39.
- [9] 刘桂艳, 马双成. 深绿山龙眼种子化学成分研究(I) [J]. *中草药*, 2005, 36(6): 814-816.
- [10] 何轶, 赵明, 宗玉英, 等. 伞花木化学成分研究 [J]. *中草药*, 2010, 41(1): 36-39.
- [11] 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.
- [12] 卢汝梅, 周媛媛, 韦建华. 草龙化学成分的研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(9): 1372-1374.