

楮头红化学成分研究

张锦文^{1,5},陈华栋²,廖梅³,张勇慧^{4,5*}(1.华中科技大学同济医学院附属同济医院,武汉 430030 2.浙江省东阳市人民医院,浙江东阳 322100 3.嘉应学院医学院,广东 梅州 514031; 4.华中科技大学同济医学院药学院,武汉 430030 5.湖北省天然药物化学与资源评价重点实验室,武汉 430030)

摘要: 目的 研究楮头红(*Sarcopyram is nepdensis*)的化学成分。方法 采用硅胶、大孔树脂、Sephadex LH-20和ODS等色谱手段进行化学成分的分离纯化,依据理化性质、波谱数据和相关文献进行结构鉴定。结果 分离鉴定了11个化合物,分别为丁香树脂酚(syringaresinol 1),羟基苯甲酸甲酯(methyl 4-hydroxybenzoate 2),3-甲氧基-4-羟基苯甲醛(3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde 3),胆甾烯基亚油酸酯(cholestery 9,12-octadecadienoate 4),胆甾醇基十七酸酯(cholesteryl heptadecanoate 5),cholestery trans-cinnamate(6),arjunic acid(7),咖啡酸(3,4-dihydroxycinnamic acid 8),β-谷甾醇(β-sitosterol 9),β-胡萝卜苷(daucostenol 10),aralidioside(11)。结论 除化合物9和10外,其余所有化合物均为首次从楮头红中分离得到。

关键词: 楮头红; 化学成分

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 1001-2494(2011)01-0017-04

Studies on Chemical Constituents of *Sarcopyram is nepdensis*

ZHANG Jin-wen^{1,5}, CHEN Hua-dong², LIAO Mei³, ZHANG Yong-hui^{4,5*} (1. Tongji Hospital of Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030 China; 2. Zhejiang Dongyang People's Hospital, Dongyang 322100 China; 3. Medical College of Jiaying University, Meizhou 514031, China; 4. School of Pharmacy, Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030 China; 5. Hubei Key Laboratory of Natural Medicinal Chemistry and Resource Evaluation, Wuhan 430030 China)

ABSTRACT OBJECTIVE To study chemical constituents of *Sarcopyram is nepdensis*. **METHODS** The compounds were isolated by means of column chromatography on silica gel DIAION HP20, Sephadex LH-20 and ODS. Their structures were elucidated by physicochemical properties and spectra. **RESULTS** Eleven compounds were obtained and identified as syringaresinol(1), methyl 4-hydroxybenzoate(2), 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde(3), cholestery 9,12-octadecadienoate(4), cholesteryl heptadecanoate(5), cholestery trans-cinnamate(6), arjunic acid(7), 3,4-dihydroxycinnamic acid(8), β-sitosterol(9), daucostenol(10) and aralidioside(11). **CONCLUSION** Compound 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 and 11 were isolated from the plant for the first time.

KEY WORDS *Sarcopyram is nepdensis*; chemical constituents

楮头红(*Sarcopyram is nepdensis* Wall.),又名风柜斗草,系野牡丹科肉穗草属植物。主要分布于东南亚和我国四川、云南、湖北、广西、广东、江西、台湾、福建等地。据《中药大辞典》记载:楮头红全草可药用,具有清热解毒、清肝泻火之效,是治疗急性肝炎、肺热咳嗽、蛇头疔、无名肿毒、胃肠炎等疾病的珍稀名贵中草药。对急性肝炎(甲肝、乙肝急性期)疗效最佳,对慢性肝炎及乙肝病毒携带者有效,在福建、湖北等民间广为使用,是一种极有价值的天然药用植物和中草药资源^[1]。本实验对楮头红化学成分进行了系统的分离,利用各种柱色谱方法,从其乙醇提取物中分离得到11个化合物,分别为丁香树脂

酚(1),羟基苯甲酸甲酯(2),3-甲氧基-4-羟基苯甲醛(3),胆甾烯基亚油酸酯(4),胆甾烯基十七酸酯(5),cholestery trans-cinnamate(6),arjunic acid(7),咖啡酸(8),β-谷甾醇(9),β-胡萝卜苷(10),aralidioside(11)。除化合物9和10外,其余所有化合物均为首次从楮头红中分离得到。

1 仪器与材料

1.1 仪器

X₄型显微熔点测定仪(温度未校正),R-460红外光谱测定仪(日本岛津公司),Bruker AM-400型核磁共振光谱仪(Bruker VG Auto Spec-3000 ESI-

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-08-0224)

作者简介:张锦文,女,主管药师 研究方向:中药药理 * 通讯作者:张勇慧,男,教授,博士生导师 研究方向:天然产物活性成分研究

Tel (027) 83691325 E-mail zhangyh@mails.tjnu.edu.cn

M S 质谱仪, HEWLETT PACKARD 1100 系列分析型高效液相色谱仪, ZORBAX SB-C₁₈ 型分析柱), W elChrom K-1800 制备液相色谱仪(德国诺尔), RE-52AA 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂)。

1.2 试剂

柱色谱、薄层色谱用硅胶 H, 硅胶 G, 硅胶 GF254(青岛海洋化工厂), 大孔吸附树脂 DIA DN HP20(日本三菱化学公司), Sephadex LH - 20(瑞士 GE Healthcare 公司), ODS(日本 Nacalaitesque 公司)。

1.3 药材

实验用药材楮头红采于福建省漳州市南靖县和溪镇, 由华中科技大学同济药学院陈家春教授鉴定为野牡丹科肉穗草属植物楮头红 (*Sarcopyramis nepalensis*) 的全草。

2 提取与分离

楮头红全草 10 kg 干燥, 粉碎, 用体积分数 95% 的乙醇反复加热回流提取 4 次, 合并提取液, 滤过, 滤液减压浓缩, 得总浸膏 3.3 kg。总浸膏用水混悬, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 萃取液减压浓缩得石油醚浸膏、乙酸乙酯浸膏、正丁醇浸膏、水浸膏。

正丁醇部分(477 g)经大孔吸附树脂分离, 收集体积分数 50% 等洗脱物, 经反复硅胶柱色谱, Sephadex LH - 20 和 ODS 柱色谱纯化, 得到 1(12.4 mg), 2(15.3 mg), 3(11.9 mg), 8(18.1 mg) 和 11(7.3 mg)。乙酸乙酯部分浸膏(812 g)经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯-甲醇梯度洗脱, TLC 指导合并相同成分, 得化合物 4(5.9 mg), 5(13.5 mg), 6(17.6 mg), 7(12.7 mg), 9(18.3 mg) 和 10(12.8 mg)。

化合物 1 棕黄色结晶(乙酸乙酯), mp 174.3~175.2 °C, 易溶于氯仿、乙酸乙酯、甲醇。ESI MS *m/z* 419 [M + H]⁺。¹H-NMR(DMSO) δ 8.26(2H, s, 4'-OH), 6.59(4H, s, H-2' 6' 2', 6'), 4.61(2H, d, *J* = 4 Hz, H-7' 7'), 4.15(2H, dd, *J* = 6.8~11.6 Hz, H-8a), 3.78(2H, dd, *J* = 5.4~11.6 Hz, H-8b), 3.75(12H, s, -OCH₃), 3.34(2H, m, H-8').¹³C-NMR(DMSO) δ 148.4(C-3' 5' 3', 5'), 135.3(C-4' 4'), 131.9(C-1' 1'), 104.1(C-2' 6' 2', 6'), 85.8(C-7' 7'), 71.5(C-9' 9'), 54.1(C-8' 8'), 56.4(-OCH₃)。上述数据与文献^[2]报道的丁香树脂酚一致。

化合物 2 白色结晶(氯仿), mp 129.2~131.7 °C, 溶于甲醇、丙酮等有机溶剂, 微溶于氯仿。ESI MS *m/z* 153 [M + H]⁺。¹H-NMR(CD₃COCD₃) δ 7.91(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2' 6'), 6.93(2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3' 5'), 3.82(3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR(CD₃COCD₃) δ 166.2(COO), 161.7(C-1), 131.5(C-3' 5'), 121.6(C-4'), 115.2(C-2' 6'), 51.0(-OCH₃)。上述数据与文献^[3]报道的对羟基苯甲酸甲酯一致。

化合物 3 浅黄色粉末(乙醇), mp 80.3~82.1 °C, 易溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂。ESI MS *m/z* 153 [M + H]⁺。¹H-NMR(CDC_l) δ 9.87(1H, -CHO), 7.22(1H, H-6), 7.15(1H, H-2), 6.81(1H, H-5), 3.73(3H, -OCH₃)。¹³C-NMR(CDC_l) δ 190.9(-CHO), 151.8(C-4), 147.2(C-3), 129.8(C-1), 127.5(C-6), 114.4(C-5), 108.9(C-2), 56.1(-OCH₃)。上述数据与文献^[4]报道的 3 甲氧基-4-羟基苯甲醛一致。

化合物 4 白色粉末(氯仿)。Liebermann-Burchard 和 Sakowski 反应阳性。ESI MS *m/z*: 649 [M + H]⁺。¹H-NMR(CDC_l) δ 0.68(s, H-18), 0.86(d, H-27), 0.87(d, H-26), 0.92(d, H-21), 1.03(s, H-19), 4.61(H-3), 2.30(H-4), 5.33~5.38(H-6 H-9', H-10', H-12', H-13'), 2.79(H-11'), 2.27(H-2')。¹³C-NMR(CDC_l) δ 37.3(C-1), 27.8(C-2), 73.6(C-3), 38.2(C-4), 139.8(C-5), 122.6(C-6), 32.1(C-7), 31.9(C-8), 50.0(C-9), 36.6(C-10), 21.0(C-11), 39.9(C-12), 42.3(C-13), 56.7(C-14), 24.5(C-15), 28.2(C-16), 56.7(C-17), 11.8(C-18), 19.3(C-19), 35.9(C-20), 18.7(C-21), 36.4(C-22), 23.1(C-23), 39.5(C-24), 28.2(C-25), 22.5(C-26), 24.2(C-27), 173.3(C-1'), 34.4(C-2'), 24.5(C-3'), 29.3(C-4'), 29.1(C-5'), 29.1(C-6'), 29.6(C-7'), 27.2(C-8'), 130.0(C-9'), 128.0(C-10'), 25.6(C-11'), 127.8(C-12'), 130.3(C-13'), 27.2(C-14'), 29.3(C-15'), 31.5(C-16'), 22.5(C-17'), 14.0(C-18')。上述数据与文献^[5,6]报道的胆甾烯基亚油酸酯一致。

化合物 5 浅黄色结晶(氯仿)。Liebermann-Burchard 反应阳性, 提示该化合物可能为甾体类或三萜类化合物。ESI MS *m/z* 639 [M + H]⁺。¹H-NMR(CDC_l) δ 4.61(H-3), 2.29(H-4), 5.37(H-6), 0.69(3H, 18-CH₃), 1.03(3H, 19-CH₃), 0.92(3H, 21-CH₃), 0.86(3H, 26-CH₃), 0.85(3H, 27-

CH_3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 37.1(C-1), 27.8(C-2), 73.7(C-3), 38.2(C-4), 139.7(C-5), 122.5(C-6), 31.8(C-7), 31.9(C-8), 50.1(C-9), 36.6(C-10), 21.0(C-11), 39.7(C-12), 42.3(C-13), 56.7(C-14), 24.3(C-15), 28.2(C-16), 56.7(C-17), 11.8(C-18), 19.3(C-19), 35.5(C-20), 18.8(C-21), 36.6(C-22), 23.1(C-23), 39.7(C-24), 28.2(C-25), 2217(C-226), 2311(C-227), 17313(C-21c), 3417(C-22c), 2510(C-23c), 2911(C-24c), 2912(C-25c), 2914(C-26c), 2916(C-27c), 2916(C-28c), 2916(C-29c), 2916(C-210c), 2916(C-211c), 2916(C-212c), 2916(C-213c), 2913(C-214c), 3119(C-215c), 2311(C-216c), 1411(C-217c)。上述数据与文献^[5,7]报道的胆甾烯基十七酸酯一致。

化合物 6 白色粉末(氯仿)。 Liebermann-Burchard 及 Salkowski 反应阳性, 提示该化合物可能为三萜类或甾体类化合物。 ESI-MS m/z 651 [M + H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) 中 D 1187, 1127, 1125, 1112, 1104, 0199, 0191 为 7 个角甲基信号。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) D 4153(H-23), 0199(H-23), 0190(H-24), 1104(H-25), 0187(H-26), 1126(H-27), 1140(H-29), 0197(3H, H-20), 6137(1H, d, $J = 16\text{ Hz}$) H-2), 7152(1H, d, $J = 16\text{ Hz}$) H-23c), 7108(1H, m, H-2d), 6179(1H, d, $J = 8\text{ Hz}$) H-25d), 7127(1H, d, $J = 8\text{ Hz}$) H-26d)。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) D 17817 为羧基碳信号, D 14418, 12312 为烯碳信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) D 4811(C-21), 6513(C-22), 8410(C-23), 3916(C-24), 5418(C-25), 1814(C-26), 3313(C-27), 4112(C-28), 4712(C-29), 3810(C-210), 2413(C-211), 12612(C-212), 13818(C-213), 4113(C-214), 2810(C-215), 2610(C-216), 4811(C-217), 5418(C-218), 7217(C-219), 4212(C-220), 2611(C-221), 3810(C-222), 2911(C-223), 1814(C-224), 1617(C-225), 1713(C-226), 2313(C-227), 17910(C-228), 2716(C-229), 1619(C-230), 16712(C-21c), 11610(C-22c), 14418(C-23c), 12615(C-21d), 11518(C-22d), 14413(C-23d), 14713(C-24d), 11418(C-25d), 12118(C-26d)。上述数据与文献^[8]报道的 cholestry trans-2-cinnamate 一致。

化合物 7 无色粉末(甲醇)。 Liebermann-Burchard 及 Salkowski 反应阳性。 ESI-MS m/z 489 [M + H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 波谱数据提示该化合物具有 7 个角甲基信号, D 1175, 1128, 1119, 1117, 1105, 1102, 0191(3H, s)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) D 3138(H-23), 1146(H-23), 1175(H-24), 1172(H-25),

1168(H-26), 1163(H-27), 1119(H-29), 1114(3H, H-230)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) D 4814(C-21), 6813(C-22), 8313(C-23), 4018(C-24), 5819(C-25), 6719(C-26), 4116(C-27), 3914(C-28), 4812(C-29), 3910(C-210), 2510(C-211), 12210(C-212), 14410(C-213), 4217(C-214), 3012(C-215), 2718(C-216), 4613(C-217), 4519(C-218), 7618(C-219), 3514(C-220), 3012(C-221), 3315(C-222), 3012(C-223), 2011(C-224), 1717(C-225), 2319(C-226), 1719(C-227), 18016(C-228), 2819(C-229), 2510(C-230)。上述数据与文献^[9]报道的 arjunic acid 一致。

化合物 8 黄色块状结晶(乙醇), mp 19411~19617 e。 ESI-MS m/z 181 [M + H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) D 12109(1H, s, H-21), 6115(1H, d, $J = 1516\text{ Hz}$) H-22), 7140(1H, d, $J = 1516\text{ Hz}$) H-23), 7101(1H, d, $J = 210\text{ Hz}$) H-22c), 9111(1H, s, 3cOH), 9151(1H, s, 4cOH), 6174(1H, d, $J = 814\text{ Hz}$) H-25c), 6195(1H, dd, $J = 814, 210\text{ Hz}$) H-26c)。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) D 16813(C-21), 11512(C-22), 14816(C-23), 12611(C-21c), 11516(C-22c), 14610(C-23c), 14510(C-24c), 11612(C-25c), 12116(C-26c)。上述数据与文献^[10]报道的咖啡酸一致。

化合物 9 白色针状结晶(石油醚), mp 13712~13917 e。 与 B₂谷甾醇对照品的薄层色谱 R_f 值相同, CO₂TLC 实验斑点不分离。与 B₂谷甾醇对照品混合后测定熔点不下降, 故鉴定该化合物为 B₂ 谷甾醇。

化合物 10 白色粉末(乙酸乙酯), mp 29013~29311 e。 Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性, 与 B₂胡萝卜苷标准品的薄层色谱 R_f 值相同, CO₂TLC 实验斑点不分离, 故鉴定该化合物为 B₂ 胡萝卜苷。

化合物 11 黄色黏稠物, 溶于甲醇、丙酮, 难溶于石油醚、氯仿。 ESI-MS m/z 449 [M + H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) D 610(1H, d, $J = 119\text{ Hz}$) H-21), 7141(1H, s, H-23), 2179(1H, d, $J = 1318\text{ Hz}$) H-27a), 2150(1H, d, $J = 715, 1613\text{ Hz}$) H-27b), 2191(1H, dd, $J = 117, 1018\text{ Hz}$) H-28), 2176(1H, dd, $J = 119, 1017\text{ Hz}$) H-29), 3176(3H, s, 10cOCH₃), 3169(3H, s, 112cOCH₃), 4163(1H, d, $J = 718\text{ Hz}$) H-21c), 3120(1H, t, $J = 814\text{ Hz}$) H-22c), 3140(1H, dd, $J = 816, 717\text{ Hz}$) H-23c), 3134(1H, m, H-24c), 3134(1H, m, H-25c), 3190(1H, dd, $J = 110, 1019\text{ Hz}$) H-26ac), 3170(1H, dd, $J = 615, 1019\text{ Hz}$) H-26bc)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) D 9515(C-2)

1), 15711(C23), 10618(C24), 7414(C25), 20918(C26), 3516(C27), 3619(C28), 4815(C29), 17416(C210), 16712(C211), 5313(102CH₃), 5211(112OCH₃), 10019(C21c), 7414(C22c), 7715(C23c), 7114(C24c), 7815(C25c), 6216(C26c)。上述数据与文献^[11]报道的 aralidioside一致。

REFERENCES

- [1] Institute of Botany Chinese Academy of Sciences *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Vol 53. part I Beijing Science Publishing House, 1984: 1352151.
- [2] WEI P, YU G M. Chemical study on *Acanthopanax brachypus* Hems (A. obovatus Hov) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1989, 20(4): 1522153.
- [3] SHAN C Y, YE Y H, JIANG H F, et al. Study on chemical constituents isolated from *Juncus effusus* [J]. *J Chin Medic Mater* (中药材), 2008, 31(3): 3742376.
- [4] XIE H G, ZHANG H W, ZHANG J. Chemical constituents from *Inula cappa* [J]. *China J Nat Med* (中国天然药物), 2007, 5(5): 1932196.
- [5] DAVIS H C, DONALD M S, JAMES A H. Temperature dependent molecular motions of saturated acyl cholesterol esters: A ¹³C-NMR study [J]. *J Chem Phys*, 1986, 85(12): 738127887.
- [6] WANG R, CHOU G X, ZHU E Y, et al. Studies on chemical constituents of *Paeonia veitchii* L [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2007, 42(9): 661263.
- [7] LIANG Q L, GONG Z N, MIN Z D. Studies on triterpenes from *Elephantopus scaber* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2007, 42(7): 4942496.
- [8] NUNZIATINA D T, FRANCESCO D S, COSMO P, et al. Constituents of *Eriobotrya japonica*: a study of their antiviral properties [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(8): 106721073.
- [9] ADNYANA I K, TEZUKA Y, BANSKOTA A H, et al. Three new triterpenes from the seeds of *Canarium quadrangulare* and their hepatoprotective activity [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(3): 3602363.
- [10] ZHU Z J, PAN R L, SI J Y, et al. Study on the chemical constituents of *Bupleurum bicaulatum* Hebe [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然药物研究与开发), 2008, 20(5): 8332835.
- [11] ONO M, OSHIKI K, ABE H, et al. New iridoid glucosides from the aerial parts of *Verbena brasiliensis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(10): 142121424.

(收稿日期: 2010204225)

翻白草中多酚类化学成分研究

张巍巍¹, 张鹏¹, 程伟¹, 王邠¹, 王京丽², 张庆英^{1*}, 梁鸿¹, 赵玉英¹ (1) 北京大学药学院天然药物学系, 北京 100191; 21 总参管理保障部北极寺老干部服务管理局门诊部药房, 北京 100083)

摘要: 目的 研究中药翻白草 (*Potentilla discolor* Bunge) 中的化学成分。方法 采用各种色谱技术分离纯化化合物, 并通过理化性质和波谱学方法鉴定化合物的结构。结果 从翻白草中分离鉴定了 11 个多酚类化合物, 其中黄酮苷元 4 个分别为芹菜素(1), 木犀草素(2), 山柰酚(3), 槲皮素(4); 黄酮苷 3 个分别为槲皮苷(5), 刺蒺藜苷(6), 山柰酚 23-O-2BD-葡萄糖醛酸苷(7); 鞣花酸及衍生物 3 个分别为鞣花酸(8), 鞣花酸 23-O-醚(9), 鞣花酸 23-O-醚 24-O-2AL-2-吡喃鼠李糖苷(10) 以及有机酸类 1 个没食子酸(11)。结论 化合物 2, 3 和 9 为首次从翻白草中分离得到, 化合物 9 为首次从委陵菜属植物中分离得到。

关键词: 委陵菜属; 翻白草; 多酚类; 黄酮类; 鞣花酸类

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 1001-2494(2011)01-0020-04

Polyphenols from *Potentilla discolor* Bunge

ZHANG Weiwei¹, ZHANG Peng¹, CHENG Wei¹, WANG Bin¹, WANG Jingli², ZHANG Qingying^{1*}, LIANG Hong¹, ZHAO Yuying¹ (1) Department of Natural Medicines School of Pharmaceutical Sciences Peking University Health Science Center, Beijing 100191 China; 21 Pharmacy of Beiji Retired Cadre Service Administration Clinic, PLA General Staff Administration and Guarantee Ministry, Beijing 100083 China)

ABSTRACT OBJECTIVE To study the polyphenols of *Potentilla discolor* Bunge. **METHODS** The crude drug of *Potentilla discolor* was extracted with 95% ethanol and purified by repeated chromatographic methods. The structures of the isolated compounds were elucidated by physicochemical and spectral analysis. **RESULTS** Eleven compounds were yielded and identified as kaempferol(1),

基金项目: 5中国药典62010版一部标准研究项目 (YS2015)

作者简介: 张巍巍, 女, 硕士 研究方向: 天然药物活性成分及中药质量分析 * 通讯作者: 张庆英, 博士, 副教授, 硕士生导师 研究方向: 天然药物活性成分及中药质量分析 Tel/Fax (010) 82801725 Email qyzhang@hsc.pku.edu.cn