

黎药角花胡颓子乙酸乙酯萃取部位的化学成分

魏娜,王勇,李佩佩,李洪福

(海南医学院药学院,海口 571101)

[摘要] 目的:研究黎药角花胡颓子茎叶乙酸乙酯萃取部位的化学成分。方法:黎药角花胡颓子茎叶用70%乙醇提取后,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,对乙酸乙酯萃取部位采用各种柱色谱方法进行分离、纯化,通过理化性质、薄层色谱及波谱分析等方法对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果:从角花胡颓子茎叶乙酸乙酯萃取部位分离得到6个化合物,分别鉴定为 β -谷甾醇(1),羽扇豆醇(2),齐墩果酸(3),熊果酸(4), α -香树脂(5), β -胡萝卜苷(6)。结论:化合物1~6均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 角花胡颓子;黎药;化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)21-0118-03

[DOI] CNKI: 11-3495/R. 20110906. 1109. 008 **[网络出版时间]** 2011-09-06 11:09

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20110906.1109.008.html>

Research on Chemical Constituents of Ethyl Acetate Fraction from Li Nationality Medicine Elaeagnus gonyanthes Caulis et Folium

WEI Na, WANG Yong, LI Pei-pei, LI Hong-fu

(School of Pharmaceutical Sciences, Hainan Medical University, Haikou 571101, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of ethyl acetate fraction from Elaeagnus gonyanthes Caulis et Folium. **Method:** The medicinal plants were first extracted by 70% ethanol-water and then partitioned with petroleum ether, ethyl acetate and n-butanol, respectively. The chemical constituents of the ethyl acetate fraction were separated and purified by column chromatography methods and their structures were identified by physicochemical properties, thin-layer chromatography and spectra analyses. **Result:** 6 compounds were isolated and identified as β -sitosterol (1), lupeol (2), oleanolic acid (3), ursolic acid (4), α -amyrin (5), β -daucosterol (6), respectively. **Conclusion:** All the six compounds were isolated from this plant for the first time.

[收稿日期] 20110516(001)

[基金项目] 海南省自然科学基金项目(30716)

[第一作者] 魏娜,硕士,讲师,从事热带药用植物研究与开发,Tel: 0898-31350773, E-mail: weina-0613@163.com

批号20100401样品天麻素转移率为92.8%,与原药材粉投料转移率相吻合。

本实验经过反复探索,得出了天麻素的流动相梯度洗脱方法,使其达到了较好的分离效果。通过对天麻素进行高效液相测定方法的建立,对天麻壮骨丸的质量控制提供了一定依据。

[参考文献]

[1] 王兴,周明眉.天麻中有效成分的提取工艺[J].华西

药学杂志 2003,18(4):269.

- [2] 聂孝平,彭艳梅.高效液相色谱法测定天麻醒脑片中天麻素的含量[J].中南药学 2008,6(5):636.
- [3] 胡一冰,崔佳,韩笑.中药天麻研究进展[J].贵阳中医学院学报,2001,23(4):48.
- [4] 中国药典.一部[S].2010.

[责任编辑] 蔡仲德

[Key words] *Elaeagnus gonyanthes* Caulis et Folium; Li nationality medicines; chemical constituents

角花胡颓子 *Elaeagnus gonyanthes* Benth. 为胡颓子科胡颓子属植物,又名羊母奶子、吊中子藤,以根、叶、果入药,主要分布于广东、广西、湖南、云南等省区。《全国中草药汇编》中记载胡颓子叶能平喘止咳,其根能祛风通络、行气止痛、消肿解毒,其果能收敛止泻^[1]。目前从胡颓子属植物中已分离得到黄酮类、三萜类、生物碱类等成分,而国内外尚未见有关角花胡颓子化学成分的报道^[2]。为了开发和利用该药用植物资源,本文对胡颓子茎叶进行化学成分研究。通过硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 等色谱分离手段,从乙酸乙酯萃取部位分离得到了 6 个化合物,分别鉴定为 β -谷甾醇(1),羽扇豆醇(2),齐墩果酸(3),熊果酸(4), α -香树脂素(5), β -胡萝卜苷(6)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 材料

XT-5 型显微熔点测定仪(未校正),JASCO-FT-IR-4100 型红外分光光度仪,核磁共振用 BRUKER-ARX-300 型核磁共振仪,薄层色谱和柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂),Sephadex LH-20 (Pharmacia biotech Sweden),普通色谱用试剂均为分析纯(天津大茂化学试剂公司)。氘代试剂(中国科学院武汉波谱公司)。角花胡颓子采自海南省万宁市,经中国医学科学院药用植物研究所海南分所陈伟平研究员鉴定为胡颓子科胡颓子属角花胡颓子 *E. gonyanthes*。

2 提取和分离

角花胡颓子茎叶 6 kg,阴干,粉碎。用 70% 乙醇加热回流提取 3 次,合并提取液,浓缩,得到角花胡颓子乙醇提取物。醇提物加水混悬后依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇反复萃取,得石油醚萃取物 30 g,乙酸乙酯萃取物 70 g,正丁醇萃取物 170 g。将乙酸乙酯萃取物经硅胶开放柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(100:0-0:100)进行梯度洗脱,TLC 检测,合并相同组分,共得到 6 个馏分(Fr. I ~ Fr. VI),再经硅胶柱色谱及凝胶柱色谱进一步分离纯化,得到化合物 1~6。

3 结构鉴定

化合物 1 无色针晶(CHCl_3),mp 135~137 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。IR (KBr ν · cm^{-1}): 3 424(OH), 2 958, 2 869(CH_2), 1 637(C=

C), 1 466, 1 040(C=O)。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 5.43(1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 3.50(1H, m, H-3), 1.03(3H, s, -Me), 0.94(3H, d, J = 6.0 Hz, -Me), 0.90-0.80(9H, m, -Me), 0.69(3H, s, -Me)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ : 37.4(C-1), 31.8(C-2), 71.7(C-3), 42.4(C-4), 140.7(C-5), 121.8(C-6), 32.3(C-8), 50.3(C-9), 36.7(C-10), 21.3(C-11), 39.9(C-12), 42.5(C-13), 56.9(C-14), 24.4(C-15), 28.3(C-16), 56.8(C-17), 12.4(C-18), 19.8(C-19), 36.6(C-20), 18.8(C-21), 34.9(C-22), 26.5(C-23), 45.9(C-24), 29.5(C-25), 19.8(C-26), 19.7(C-27), 23.0(C-28), 12.2(C-29)。以上数据与文献[3]报道的 β -谷甾醇一致,故化合物 1 鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 2 白色针状结晶(石油醚),mp 214~215 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.72(1H, br. s, H-29), 4.60(1H, br. s, Hb-29), 3.25(1H, m, H-3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ : 39.1(C-1), 27.2(C-2), 79.1(C-3), 38.5(C-4), 56.1(C-5), 18.3(C-6), 32.0(C-7), 40.5(C-8), 55.4(C-9), 37.0(C-10), 20.8(C-11), 25.2(C-12), 37.0(C-13), 42.1(C-14), 27.8(C-15), 34.2(C-16), 46.6(C-17), 50.3(C-18), 49.0(C-19), 150.1(C-20), 30.6(C-21), 38.6(C-22), 29.5(C-23), 15.3(C-24), 16.1(C-25), 15.9(C-26), 14.7(C-27), 18.0(C-28), 109.8(C-29), 19.0(C-30)。以上数据与文献[4]报道的羽扇豆醇基本一致,故化合物 2 鉴定为羽扇豆醇。

化合物 3 无色针状结晶(CHCl_3), Liebermann-Burchard 反应及磷钼酸反应均呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 5.28(1H, m, H-12), 3.23(1H, m, H-3), 1.10(3H, s, -CH₃), 1.03(3H, s, -CH₃), 0.90(9H, s, -CH₃), 0.76(3H, s, -CH₃), 0.70(3H, s, -CH₃)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ : 183.2(C-28), 143.1(C-13), 122.5(C-12), 78.7(C-3), 55.7(C-5), 47.4(C-9), 46.8(C-17), 41.5(C-8), 41.3(C-18), 42.0(C-14), 38.4(C-1, 4), 38.2(C-20), 38.0(C-19), 37.2(C-10), 36.3(C-22), 32.6(C-7), 30.0(C-21), 28.1(C-23), 27.5(C-15), 27.3(C-2), 23.8(C-16), 25.3(C-27), 23.0(C-1)。

11) 21.0(C-30), 18.0(C-6), 33.0(C-29), 17.8(C-26), 16.1(C-24), 15.2(C-25)。以上数据与文献[5]报道的齐墩果酸基本一致,故化合物3鉴定为齐墩果酸。

化合物4 无色针晶(乙醇), Liebermann-Burchard反应阳性。¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) δ : 5.25(1H, m, H-12), 3.20(1H, m, H-3), 2.78(1H, br, d, J = 13.2 Hz, H-18), 1.14(3H, s, -CH₃), 1.06(3H, s, -CH₃), 0.90(9H, br, s, -CH₃), 0.76(3H, s, -CH₃), 0.73(3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR(75 MHz, CDCl₃) δ : 178.2(C-28), 138.1(C-13), 124.5(C-12), 76.7(C-3), 54.7(C-5), 52.3(C-48), 47.0(C-9), 46.8(C-17), 41.5(C-8), 38.3(C-1,4), 38.2(C-20), 38.0(C-19), 36.2(C-10), 36.3(C-22), 32.6(C-7), 30.0(C-21), 28.1(C-23), 27.5(C-15), 27.1(C-2), 23.8(C-16), 23.3(C-27), 23.0(C-11), 21.0(C-30), 18.0(C-6), 17.0(C-29), 16.8(C-26), 16.1(C-24), 15.2(C-25)。以上数据与文献[6]报道的熊果酸基本一致,故化合物4鉴定为熊果酸。

化合物5 白色针晶(CHCl₃), Liebermann-Burchard反应阳性, mp 178~182 °C。IR(KBr) ν ·cm⁻¹: 3400(OH), 2960, 2870, 1640, 1460, 1378, 1035, 820。¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) δ : 5.13(1H, br, s, H-12), 3.26(1H, m, H-3), 1.03(3H, s, -CH₃), 1.00(3H, s, -CH₃), 0.96(3H, s, -CH₃), 0.94

(3H, d, J = 6.6 Hz, -CH₃), 0.87(3H, s, -CH₃), 0.83(3H, d, J = 6.6 Hz, -CH₃), 0.79(6H, s, 2 \times -CH₃)。以上数据与文献[7]报道一致,故化合物5鉴定为 α -香树脂醇。

化合物6 白色粉末, Liebermann-Burchard反应阳性, Molish反应阳性。将其与 β -胡萝卜素对照品比较,薄层色谱显色行为一致,与对照品混合后熔点不下降,故化合物6鉴定为 β -胡萝卜素。

[参考文献]

- 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志. 第 52 卷: 第 2 分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1983: 10.
- 付义成, 王晓静. 胡颓子属植物化学成分及药理活性研究综述 [J]. 齐鲁药事, 2007, 26(4): 232.
- 申向荣, 张德志. 枳椇子石油醚部位的化学成分研究 [J]. 广东药学院学报, 2006, 22(6): 594.
- 袁久志, 孙启时. 蒙古栎化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(9): 548.
- 黄文哲, 刘伟强, 李玉环. 玫根中齐墩果酸的分离鉴定及含量测定 [J]. 中国野生植物资源, 1999, 18(1): 30.
- 徐捷, 邓志威, 林文翰, 等. 中国海南红树植物海漆的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(11): 1704.
- 甘海秀, 周欣, 陈华国, 等. 贵州苗药黑骨藤化学成分的研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2009, 17(2): 160.

[责任编辑 邹晓翠]

《中国中药杂志》2012年征订启事

《中国中药杂志》系中国科协主管,中国药学会主办,中国中医科学院中药研究所承办的综合性中药学术期刊。创刊于1955年7月,是创刊最早、发行量最大的中药学术刊物。《中国中药杂志》全面反映我国中医科研最高学术水平,主要报道该领域新成果、新技术、新方法与新思路,内容包括栽培、资源与鉴定、炮制、药剂、化学、药理、不良反应、临床等。设有专论、综述、研究论文、研究报告、临床、学术探讨、药事管理、经验交流、信息等栏目。主要读者对象为医药领域各级管理部门、研究院所、大专院校、企业以及医院等从事医药科研、管理、生产、医院制剂及临床研究等方面的专业人员。

《中国中药杂志》现为半月刊,128页,2012年定价每期30元,全年24期定价为720元。国内刊号11-2272/R,国际刊号1101-5302。

本刊现已全面实现网络编辑办公,如欲投稿或联系本刊、获取本刊各种信息动态请登录中国中药杂志网站www.cjemm.com.cn或www.中国中药杂志.com。

联系电话: 稿件查询010-64045830转602;主任电话010-64058556;资源与栽培栏编辑:010-64048925;制剂栏编辑:010-64040392;化学栏编辑:010-64040113;药理栏编辑:010-84022522;临床栏编辑:010-64059766;电子杂志制作发行及网上维护:010-64030625。