

## 瓦松化学成分的研究(II)

安琨<sup>1</sup>, 郑万金<sup>2</sup>, 李海波<sup>3</sup>, 孙敬勇<sup>3</sup>, 仲英<sup>3\*</sup>

(1.山东省医学科学院 山东 济南 250062; 2.山东省皮肤病性病防治研究所 山东 济南 250022; 3.山东省医学科学院药物研究所 山东 济南 250062)

**摘要:** 目的 研究瓦松的化学成分。方法 用硅胶、Sephadex LH-20色谱柱分离、纯化, 通过理化性质、光谱数据分析鉴定结构。结果 从瓦松中分离鉴定了5个化合物, 分别为齐墩果酸(I), 胡萝卜苷(II), 草质素-8-O- $\alpha$ -D-来苏糖苷(III), 3,4-二羟基苯甲酸(IV), 尿嘧啶(V)。结论 化合物II~V为首次从该属植物中分离得到; 化合物I系首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 瓦松; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R979.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-979X (2011) 07-0247-03

### Chemical Constituents of *Orostachys fimbriatus*(Turcz.)Berg.(II)

AN Kun<sup>1</sup>, ZHENG Wan-jin<sup>2</sup>, LI Hai-bo<sup>3</sup>, SUN Jing-yong<sup>3</sup>, ZHONG Ying<sup>3</sup>

(1. Shandong Academy of Medical Sciences, Jinan 250062, China; 2. Shandong Provincial Institute of Dermatology and Venereology, Jinan 250022, China; 3. Institute of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Sciences, Jinan 250062, China)

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents of *Orostachys fimbriatus* (Turcz.)Berg.. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography. Their chemical structures were elucidated on the basis of physico-chemical properties and spectral data. **Results** Five compounds were isolated and identified as: oleanolic acid(I), daucosterol(II), herbacetin-8-O- $\alpha$ -D-lyxopyranoside(III), 3,4-dihydroxybenzoic acid(IV), uracil(V). **Conclusion** II~V were first isolated from the plants of *Orostachys*; I was first isolated from this plant.

**Key Words:** *Orostachys fimbriatus*(Turcz.)Berg.; chemical constituents; structure identification

瓦松[*Orostachys fimbriatus*(Turcz.)Berg.]为景天科瓦松属植物, 别名流苏瓦松, 全国各地均有分布, 以全草入药; 具有清热解毒、止血、利湿、消肿等功效; 用于吐血、鼻衄、血痢、疟疾、痔疮、湿疹、痈毒、疔疮等症<sup>[1]</sup>。始载于《唐本草》, 《中国药典》2005年版一部首次收载瓦松药源, 据记载其味酸性平, 归肝、肺、脾经。现代药理研究表明该植物具有抗癌、抗炎、抗菌、强心、抗病毒和免疫调节等作用<sup>[2]</sup>。继文献<sup>[3]</sup>报道后进一步分离纯化其剩余组分, 鉴定了5个化合物, 分别为: 齐墩果酸(I), 胡萝卜苷(II), 草质素-8-O- $\alpha$ -D-来苏糖苷(III), 3,4-二羟基苯甲酸(IV), 尿嘧啶(V)。本室已从该植物中分离5个苯甲酸类化合物, 10个黄酮醇类化合物。化合物结构式见图1。

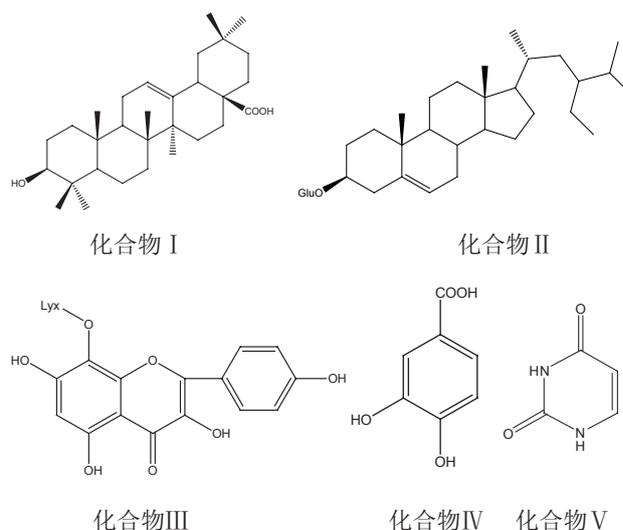


图1 化合物 I~V 的化学结构式

收稿日期: 2011-01-06

作者简介: 安琨(1977-), 女, 山东济南人, 硕士, 从事天然药物研究

\*通讯作者: 仲英, 女, 研究员, 硕士生导师, 从事天然药物研究 Tel: 0531-82919965, E-mail: qiuriyulu@163.com

## 1 仪器与材料

Stuart smp3 型熔点测定仪(未校正); Varian INOVA-600 型核磁共振仪(内标TMS); Agilent Trap VL 型质谱仪; 色谱用硅胶系青岛海洋化工厂产; 所用试剂均为分析纯。瓦松药材购自山东省临沂市费县, 由山东省医科院药物所左春旭研究员鉴定为瓦松[*Orostachys fimbriatus*(Turcz.)Berg.], 样本存放于山东省医学科学院药物所合成室。

## 2 提取与分离

取干燥的瓦松全草20.0 kg, 用95%乙醇回流提取3次, 每次2 h, 合并提取液, 减压浓缩至无醇味, 加适量水混悬, 依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇反复提取, 分别合并提取液, 减压浓缩, 得石油醚萃取物322.0 g, 乙酸乙酯萃取物124.0 g。分别取石油醚、乙酸乙酯萃取物, 经反复硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱、重结晶等手段, 自石油醚部位得 I、II; 自乙酸乙酯部位得 III~V。

## 3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末(甲醇), mp 306~310°C, Liebermann-Burchard 反应阳性, 提示该化合物为三萜类化合物; ESI-MS(positive)m/z: 479.2[M+Na]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)δ: 5.48(1H, br s, H-12), 3.45(1H, m, H-3), 7个甲基信号: 0.79(3H, s), 0.88(3H, s), 0.98(3H, s), 1.02(3H, s), 1.05(3H, s), 1.22(3H, s), 1.28(3H, s), <sup>13</sup>C-NMR谱给出的2个烯碳信号δ144.7(C-13)和122.5(C-12), 表明化合物为齐墩果烷型五环三萜类化合物。<sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)δ: 38.8(C-1), 38.2(C-2), 77.9(C-3), 39.8(C-4), 55.7(C-5), 17.3(C-6), 33.2(C-7), 39.4(C-8), 48.0(C-9), 37.2(C-10), 23.6(C-11), 122.5(C-12), 144.7(C-13), 42.1(C-14), 28.2(C-15), 23.9(C-16), 46.7(C-17), 42.0(C-18), 46.4(C-19), 30.9(C-20), 34.1(C-21), 33.1(C-22), 28.6(C-23), 16.5(C-24), 15.4(C-25), 17.3(C-26), 26.1(C-27), 180.1(C-28), 33.5(C-29), 23.6(C-30)。以上理化性质及波谱数据与文献[4]报道的数据基本一致, 故鉴定为齐墩果酸(oleanolic acid)。

化合物 II: 白色粉末(氯仿-甲醇), mp 301~303°C, Liebermann-Burchard反应阳性, 10%硫酸乙醇显色呈紫红色, 与胡萝卜苷对照品共薄

层R<sub>f</sub>一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物 III: 黄色粉末(氯仿-甲醇), mp 222~225°C; HCl-Mg粉反应阳性, 提示为黄酮类化合物; ESI-MS(positive)m/z: 457.2[M+Na]<sup>+</sup>, (negative)m/z: 433.1[M-H]<sup>-</sup>; 提示化合物的相对分子量为434。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)δ: 12.28(1H, s), 10.11(1H, s), 9.49(1H, s), 8.24(2H, d, J = 8.7 Hz, H-2',6'), 6.92(2H, d, J = 8.7 Hz, H-3',5'), 6.28(1H, s, H-6), 4.85(1H, d, J = 5.4 Hz, H-1''), 3.0~4.0(5H, m); <sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 156.5(C-2), 135.7(C-3), 176.0(C-4), 148.2(C-5), 98.2(C-6), 156.1(C-7), 123.8(C-8), 147.0(C-9), 104.5(C-10), 121.7(C-1'), 129.8(C-2'), 115.4(C-3'), 159.2(C-4'), 115.4(C-5'), 129.8(C-6'), 103.0(C-1''), 70.6(C-2''), 71.6(C-3''), 66.2(C-4''), 64.7(C-5'')。以上理化性质及波谱数据与文献[5]报道的数据基本一致, 故鉴定为草质素-8-O-α-D-来苏糖苷(herbacetin-8-O-α-D-lyxopyranoside)。

化合物 IV: 白色针状结晶(甲醇), mp 205~208°C, 三氯化铁反应阳性, 故推断结构中存在酚羟基; ESI-MS(positive)m/z: 176.8[M+Na]<sup>+</sup>, (negative)m/z: 152.7[M-H]<sup>-</sup>, 提示化合物的相对分子量为154; <sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)δ: 12.34(1H, br s)为羧基的氢信号, 9.69(1H, br s)与9.32(1H, br s)为3, 4位的羟基氢信号; 7.34(1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 7.29(1H, dd, J<sub>1</sub> = 7.8 Hz, J<sub>2</sub> = 1.8 Hz, H-6), 6.78(1H, d, J = 7.8 Hz, H-5)为苯环上的氢信号, 偶合常数提示其取代位置为邻间位的三取代。以上理化性质及波谱数据与文献[6]报道的数据基本一致, 故鉴定为3,4-二羟基苯甲酸(3,4-dihydroxybenzoic acid)。

化合物 V: 淡黄色粉末(甲醇), 可溶于甲醇, mp 334~336°C; 紫外灯下254nm处有暗斑; ESI-MS(positive)m/z: 113.0[M+H]<sup>+</sup>, 134.9[M+Na]<sup>+</sup>, (negative)m/z: 111.0[M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)δ: 11.03(1H, s), 10.83(1H, s), 7.40(1H, d, J = 7.2 Hz), 5.46(1H, d, J = 7.2 Hz); <sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)δ: 163.7(C-4), 151.0(C-2), 141.6(C-6), 99.6(C-5); 以上理化性质及波谱数据与文献[7]报道的数据基本一致, 故鉴定为尿嘧啶(uracil)。

## β-环糊精包合罗勒挥发油的工艺研究

徐瑞超, 董自亮, 舒杨

(成都中医药大学药学院, 四川 成都 611137)

**摘要:** 目的 筛选β-环糊精(β-CD)包合罗勒挥发油的最佳工艺。方法 采用响应面分析试验,以挥发油包合率、包合物产率为主要筛选指标,选出制备罗勒油-β-CD包合物的最佳包合条件;采用显微镜法、薄层色谱法和紫外分光光度法验证了包合物的形成。结果 最佳包合工艺为罗勒油-β-CD为1:8.5(w/w),包合时间72 min,包合温度41.0℃。结论 采用响应面法优化得出的包合工艺合理,包合率高。

**关键词:** 罗勒;挥发油;包合;响应面分析法

中图分类号: R972

文献标识码: A

文章编号: 1672-979X(2011)07-0249-05

### Study on β-Cyclodextrin Inclusion Technique for Volatile Oils in *Ocimum basilicum*

XU Rui-chao, DONG Zi-liang, SHU Yang

(School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China)

**Abstract: Objective** To screen the β-cyclodextrin (β-CD) inclusion technique for volatile oils in *Ocimum basilicum*.

**Methods** With the inclusion rate of volatile oils and the yield of inclusion complex as the main screening indexes, the optimal inclusion conditions were defined by the response surface analysis. The formation of inclusion complex was verified by microscopy, TLC and UV. **Results** The optimal inclusion technique was as follows: the ratio of volatile oils to β-cyclodextrin of 1 : 8.5 (w/w), stirring for 72 min at 41.0 °C. **Conclusion** The inclusion technique optimized by the response surface analysis can be reasonable with high inclusion rate.

**Key Words:** *Ocimum basilicum*; volatile oil; inclusion; response surface analysis

罗勒(*Ocimum basilicum* L.)为唇形科罗勒属植物,又名九层塔、甜罗勒,主要分布于东半球热带地区,我国西南多个省区均有分布<sup>[1]</sup>,主要成分为挥发油类,临床用于治疗心虚、房颤、动脉硬化、高血压、高血脂、头痛、咳嗽、腹泻等<sup>[2]</sup>。因其特有的活性物质及营养成分,成为一种备受世界关注的多用途植物,在营养保健、工业用油、香料工业、食品防腐、调味剂等方面都有较高的开发价值。

罗勒挥发油类成分性质不稳定,很容易变质失

效,给其固体制剂的制备带来诸多不便。将罗勒挥发油与β-CD制备成包合物,可防止挥发油挥散,增加其稳定性及水溶性,使之粉末化而改变其物理性状,便于制备固体制剂。

#### 1 仪器与试剂

HJ-3型磁力恒温搅拌器(金坛华城开元); TG328B分析天平(上海志荣)。

罗勒(购自成都荷花池中药材市场,经鉴定为唇形科罗勒属植物);β-环糊精(β-CD,成都科龙化

收稿日期: 2011-03-07

作者简介: 徐瑞超(1987-),女,云南昆明人,硕士研究生,研究方向为中药品种、质量与资源开发研究

#### 参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 第一卷, 上海: 上海科学技术出版社, 1977: 398-400.
- [2] 郑万金, 张萍, 仲英. 瓦松属植物的研究进展[J]. 齐鲁药事, 2008, 27(3): 161-163.
- [3] 郑万金, 仲英, 孙敬勇, 等. 瓦松的化学成分研究[J]. 中草药, 2009, 40(6): 859-862.
- [4] 甘秀海, 周欣, 赵超, 等. 黑骨藤化学成分的研究[J]. 中草药, 2009, 40(5): 708-710.
- [5] 彭江南, 葛永潮, 李晓晖. 长鞭红景天化学成分的研究[J]. 药学学报, 1996, 31(10): 798-800.
- [6] 黄明菊, 曾光尧, 谭健兵, 等. 肿节风中黄酮苷类成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(14): 1701-1702.
- [7] 宫智, 曾陇梅. 海绵*Spongia* sp.的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2010, 36(8): 1005-1008.