

[成分分析]

鬼箭锦鸡儿化学成分的研究

宋 萍¹, 李小娟², 贾岩岩²

(1. 青海民族大学科技处, 青海 西宁 810007; 2. 青海民族大学化学系, 青海 西宁 810007)

摘要: 目的 研究鬼箭锦鸡儿的化学成分。方法 采用溶剂浸取法提取, 硅胶、Sephadex LH-20、半制备液相等色谱技术分离纯化, 根据理化性质和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从鬼箭锦鸡儿 95% 乙醇提取液的三氯甲烷萃取部位中分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为高丽槐素(I)、芒柄花素(II)、4-甲氧基苯甲酸(III)、野靛黄素(IV)、2-甲氧基-4-乙氧基苯甲酸(V)、7, 3'-二羟基-5'-甲氧基异黄酮(VI)。结论 化合物 III ~ VI 为首次从鬼箭锦鸡儿中分离得到。

关键词: 鬼箭锦鸡儿; 化学成分; 提取分离; 结构鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2011)11-1934-03

Chemical constituents of *Caragana jubata* (Pall.) Poir.

SONG Ping¹, LI Xiao-juan², JIA Yan-yan¹

(1. Division of Science & Technology, Qinghai University for Nationalities, Xining 810007, China; 2. Department of Chemistry, Qinghai University for Nationalities, Xining 810007, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents of *Caragana jubata*(Pall.) Poir.. **METHODS** The compounds were extracted by solvent methods. Silica gel, Sephadex LH-20 column chromatographies and Semi-preparative RP-HPLC were employed for the isolation and purification of chemical constituents. The structures were identified by physicochemical properties and spectroscopic evidence. **RESULTS** Six compounds were obtained from chloroform extract fraction of 95% ethanol extraction of *Caragana jubata* (Pall.) Poir.. Their structures were identified as maackiain (I), formononetin (II), 4-methoxy benzoic acid (III), pseudobaptigenin (IV), 2-methoxy-4-ethoxy benzoic acid (V), 7, 3'-dihydroxy-5'-methoxy isoflavone(VI). **CONCLUSION** Compounds III - VI are isolated from *Caragana jubata* (Pall.) Poir. for the first time.

KEY WORDS: *Caragana jubata*(Pall.) Poir.; chemical constituents; isolation; identification

鬼箭锦鸡儿 *Caragana jubata*(Pall.) Poir. 为豆科锦鸡儿属植物, 是叶型较小的中生、中旱生、旱生和沙生多刺落叶灌木。生于海拔 3 000 ~ 4 700 m 的阴坡、半阴坡地带, 主要分布在青海、西藏、宁夏、新疆、内蒙古等地^[1-2]。藏医用其根茎及其干燥红色木质部心材入药, 其味涩, 性凉, 具有活血散瘀、凉血、降压、生肌止痛的功效, 主治多血症、血热症、高血压、月经不调和心血管等方面的疾病, 具有很好的药用价值^[3-4]。目前鬼箭锦鸡儿中已报道的化学成分有黄酮类化合物、紫檀烷类化合物、蒽醌类化合物等^[5-7]。

为了进一步寻找其药理作用的物质基础, 我们

又从该植物中分离得到了 6 个化合物, 经理化及光谱分析分别鉴定为高丽槐素(I)、芒柄花素(II)、4-甲氧基苯甲酸(III)、野靛黄素(IV)、2-甲氧基-4-乙氧基苯甲酸(V)、7, 3'-二羟基-5'-甲氧基异黄酮(VI), 其中化合物 III ~ VI 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Kofler 显微熔点仪, 温度未校正, Perkin-Elmer Polarimeter 341 型旋光仪, ZBF-2F、Autospec-U1-tima ETOF 及 Mariner 型质谱仪, Varian INOVA-600 型核磁共振光谱仪, 制备和半制备高效液相色谱仪(Varian, Walnut Creek, CA, USA)。柱色谱硅胶及薄层

收稿日期: 2011-04-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(30660221); 青海省自然科学基金项目(2006-N-554)

作者简介: 宋 萍(1965—), 女, 教授, 主要从事天然产物的分析研究工作。Tel: (0971) 8806782, E-mail: spzhe@126.com

色谱硅胶 GF254 等均为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 购于瑞典 Pharmacia 公司, 所用化学试剂均为分析纯。

鬼箭锦鸡儿药材 2007 年采自青海省果洛州, 经青海省藏药研究所多杰研究员鉴定为豆科锦鸡儿属植物鬼箭锦鸡儿 *Caragana jubata* (Pall.) Poir.。

2 提取与分离

称取 10 kg 鬼箭锦鸡儿地上部分, 切断粉碎, 用 95% 乙醇于室温下浸提 3 次, 合并提取液, 减压回收乙醇得 763 g 浸膏。将浸膏加水混悬后依次用石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 得 125 g 三氯甲烷萃取物。取 60 g 三氯甲烷浸膏, 经硅胶色谱柱色谱分离, 以三氯甲烷-甲醇系统梯度洗脱, 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 以含 0.1% 甲酸的甲醇洗脱, TLC 检测追踪合并, 得到 A、B、C、D 4 个部分。取 B 部分 (1.6 g) 用制备液相进行分离, 甲醇和水系统梯度洗脱, 分离得到化合物 I (6.6 mg)、化合物 II (7.2 mg)、化合物 III (5.6 mg)。取 C 部分 (1.7 g) 用制备液相进行分离, 甲醇和水系统梯度洗脱, 分离得到化合物 IV (11.4 mg)、化合物 V (6.2 mg)、化合物 VI (9.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针状结晶 (甲醇-水), mp 179 ~ 181 °C, ESI-MS (m/z): 307 $[M + Na]^+$, 285 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 7.40 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-4), 6.73 (1H, s, H-7), 6.57 (1H, dd, $J = 8.5, 2.6$ Hz, H-2), 6.41 (1H, s, H-10), 6.40 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-4), 5.90 (1H, brs, OCH₂O), 5.87 (1H, brs, OCH₂O), 5.43 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-11 α), 4.18 (1H, dd, $J = 11.0, 5.0$ Hz, H-6 α), 3.61 (1H, dd, $J = 11.0, 11.0$ Hz, H-6 β), 3.42 (1H, m, H-6 α)。以上数据与文献 [5-6] 报道一致, 故确定化合物 I 为高丽槐素 (maackiain)。

化合物 II: 浅黄色粉末, mp 255 ~ 260 °C, ESI-MS (m/z): 291 $[M + Na]^+$, 269 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 8.27 (1H, s, H-2), 8.02 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 7.50 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.32 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 7.20 (1H, dd, $J = 8.7, 2.5$ Hz, H-6), 7.05 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 3.80 (3H, s, 4'-OMe)。以上数据与文献 [7] 报道一致, 故确定化合物 II 为芒柄花素 (formononetin)。

化合物 III: 无色针晶 (EtOH), mp 183 ~ 185 °C, EI-MS (m/z): 152 $[M]^+$, 135, 122, 109, 92, 84, 56。

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 8.42 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2, H-6), 7.06 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3, H-5), 3.68 (3H, s, OMe)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 125.1 (C-1), 132.3 (C-2, C-6), 114.1 (C-3, C-5), 163.6 (C-4), 168.8 (C-7), 55.4 (OMe)。以上数据和 TLC 上的 R_f 值与对照品 4-甲氧基苯甲酸是一致的, 且化合物 III 与 4-甲氧基苯甲酸对照品的混合熔点不下降, 故确定化合物 III 为 4-甲氧基苯甲酸 (4-methoxy benzoic acid)。

化合物 IV: 浅黄色粉末, UV (MeOH) λ_{\max} : 241, 249, 260, 296 nm。ESI-MS (m/z): 305 $[M + Na]^+$, 283 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 8.36 (1H, s, H-2), 8.07 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 7.12 (1H, dd, $J = 8.7, 2.2$ Hz, H-6), 7.21 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 7.21 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.12 (1H, dd, $J = 8.6, 2.4$ Hz, H-6'), 6.92 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 5.98 (2H, s, -OCH₂O-)。以上数据与文献 [8] 报道一致, 故确定化合物 IV 为野靛黄素 (pseudobaptigenin)。

化合物 V: 无色针晶 (EtOH), mp 111 ~ 112 °C。ESI-MS (m/z): 195 $[M - H]^-$ 。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 7.89 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 6.32 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-3), 6.30 (1H, dd, $J = 8.8, 1.9$ Hz, H-5), 4.20 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, 4-OCH₂CH₃), 3.69 (3H, s, 2-OMe), 1.21 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, 4-OCH₂CH₃)。以上数据与文献 [9] 报道一致, 故确定化合物 V 为 2-甲氧基-4-乙氧基苯甲酸 (2-methoxy-4-ethoxy benzoic acid)。

化合物 VI: 浅黄色粉末, ESI-MS (m/z): 307 $[M + Na]^+$, 285 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 8.27 (1H, s, H-2), 7.97 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.09 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.90 (1H, dd, $J = 8.8, 1.9$ Hz, H-6), 6.97 (2H, s, H-2', 6'), 6.80 (1H, s, H-4'), 3.85 (3H, s, 5'-OMe)。以上数据与文献 [10] 报道一致, 故确定化合物 VI 为 7, 3'-二羟基-5'-甲氧基异黄酮 (7, 3'-dihydroxy-5'-methoxy isoflavone)。

参考文献:

- [1] 中国科学院西北高原生物研究所青海植物志编辑委员会. 青海植物志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1999: 173-187.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会主编. 中国植物志: 第 42 卷第一分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1993: 1367.
- [3] 中国科学院西北高原生物所编著. 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1996: 297-298.

- [4] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草: 藏药卷 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002: 343-344.
- [5] 宋 萍, 杨新洲, 于 军. 鬼箭锦鸡儿中紫檀烷类化合物抗菌活性研究[J]. 中国现代应用药学, 2009, 26(9): 691-694.
- [6] 宋 萍, 杨赵立, 包锦渊. 鬼箭锦鸡儿化学成分的研究[J]. 华西药理学杂志, 2009, 24(4): 381-382.
- [7] 王玉兰, 陈末名, 李广义. 藏药鬼箭锦鸡儿的化学成分[J]. 中草药, 1986, 17(8): 8-10.
- [8] Yoon J S, Sung S H, Park J H, et al. Flavonoids from *Spatholobus suberectus*. Arch [J]. Arch Pharm Res, 2004, 27(6): 589-592.
- [9] Arnone A, Camarda L, Merlini L, et al. Structures of the red sandalwood pigments, santalins A and B [J]. J Chem Soc, Perkin Trans 1, 1975(2): 186-193.
- [10] 马学敏, 王力生, 郭亚健, 等. 活血益气汤中 1 个新的异黄酮类化合物[J]. 中国中药杂志, 2005, 30: 1159-1162.

功劳木中脑苷脂类成分的研究

丛 悦¹, 王 艳¹, 郭敬功², 王天晓¹, 杜利敏¹

(1. 河南大学药物研究所, 河南 开封 475004; 2. 河南大学植物逆境生物学重点实验室, 河南 开封 475004)

摘要: 目的 研究功劳木中脑苷脂类成分。方法 70% 乙醇提取物经硅胶干柱色谱分成 8 份, 第 2~5 份经硅胶柱色谱、大孔吸附树脂、ODS 等技术分离纯化得到 3 个脑苷脂类成分, 利用波谱数据和理化性质鉴定了它们的化学结构。结果 分离纯化并鉴定了 3 个脑苷脂类化合物, 分别为 1-*O*-β-*D*-葡萄糖-(2*S*, 3*S*, 4*R*, 5*E*, 9*Z*)-2-*N*-(2'-羟基二十四碳酰氨基)-1, 3, 4-三羟基-十八碳-5, 9-二烯(1), 大豆脑苷 I (2), 大豆脑苷 II (3)。结论 化合物 1~3 皆为首次从该属植物和小檗科植物中分离得到。

关键词: 功劳木; 脑苷脂类; 结构鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2011)11-1936-03

Cerebrosides from the stem of *Mahonia bealei* (Fort.) Carr.

CONG Yue¹, WANG Yan¹, GUO Jing-gong², WANG Tian-xiao¹, DU Li-min¹

(1. Institute of Pharmacy, Henan University, Kaifeng 475004, China; 2. The Key Laboratory of Plant Stress Biology, Henan University, Kaifeng 475004, China)

ABSTRACT: **AIM** To study cerebrosides from the stem of *Mahonia bealei* (Fort.) Carr. **METHODS** The extracts by 70% EtOH were separated by dry column chromatography over silica gel into eight portions. Portions 2-5 were separated and purified by column chromatography on silica gel, HPD 100 and ODS to get three cerebrosides. Each cerebroside was characterized by spectroscopic and physical data. **RESULTS** Three compounds were isolated and identified as 1-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-(2*S*, 3*S*, 4*R*, 5*E*, 9*Z*)-2-*N*-(2'-hydroxytetracosanoyl)-1, 3, 4-trihydroxy-5, 9-octadienine (1), soyacere broside I (2), soyacerebroside II (3). **CONCLUSION** The compounds are all obtained from the genus *Mahonia* and Berberidaceae family for the first time.

KEY WORDS: *Mahonia bealei*; cerebrosides; structure identification

功劳木为小檗科植物阔叶十大功劳 *Mahonia bealei* (Fort.) Carr. 的干燥茎, 具有清肺、止痰咳、杀虫、通便、补阴、止渴、凉血等功效。在对功劳木化学成分进行系统研究过程中, 首次从该属植物中分离

得到脑苷脂类化学成分。脑苷脂类化合物是一类广泛存在于菌类、植物类、动物类及海洋生物组织细胞膜中含有量很低的内源性生物活性物质, 其具有肿瘤抑制活性、肝细胞保护、调控细胞生长、免疫调节、

收稿日期: 2011-04-08

基金项目: 河南省科技厅 2010 年基础与前沿技术研究(102300410227); 河南大学校内项目(2010YBZR004)

作者简介: 丛 悦(1978—), 女, 博士, 副教授, 主要从事中药有效成分、质量标准、炮制机理研究。Tel: (0378) 3880680, E-mail: congyue1027@163.com