

文章编号:1005-0108(2007)03-0170-03

蒺藜果实的化学成分研究

吕阿丽,张囡,马宏宇,王玎,党权,裴月湖

(沈阳药科大学 中药学院,辽宁 沈阳 110016)

摘 要:目的 研究蒺藜果实中的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、高效液相色谱等手段进行分离,根据理化性质及波谱数据鉴定结构。结果与结论 从蒺藜果实的乙酸乙酯萃取液中分离得到 7 个已知成分,分别鉴定为棕榈酸单甘油酯(1)、琥珀酸(2)、香草酸(3)、3-羟基-豆甾-5-烯-7-酮(4)、4-ketopinonesinol(5)、蒺藜酰胺(6)、*N*-反式咖啡酰基对羟基苯乙胺(7)。化合物 1~5 为从该植物中首次分离得到。

关键词:结构鉴定;乙酸乙酯萃取液;蒺藜;色谱法

中图分类号:R284 文献标志码:A

Chemical constituents of *Tribulus terrestris* L.

L ÜA-li, ZHANG Nan, MA Hong-yu, WANG Ding, DANG Quan, PEI Yue-hu

(School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical

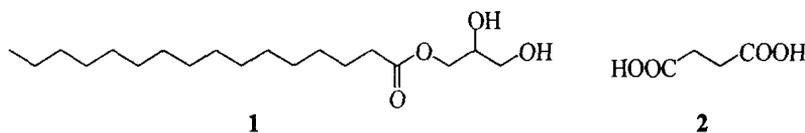
University, Shenyang 110016, China)

Abstract: **Aim** To study the chemical constituents from the fruits of *Tribulus terrestris* L. **Methods** The compounds were separated and purified by column chromatography and their structures were established by spectroscopic methods. **Results and conclusion** Seven compounds were isolated from the ethyl acetate extracts of *Tribulus terrestris* L. The structures were determined as glycerol monopalmitate (1), butanedioic acid (2), vanillic acid (3), 3-hydroxy-stigmast-5-en-7-one (4), 4-ketopinonesinol (5), terrestriamide (6), *N*-trans-caffeoyltyramine (7). Compounds 1 - 5 were isolated from *Tribulus terrestris* L. for the first time.

Key words: structural identification; ethyl acetate extracts; *Tribulus terrestris* L.; chromatography

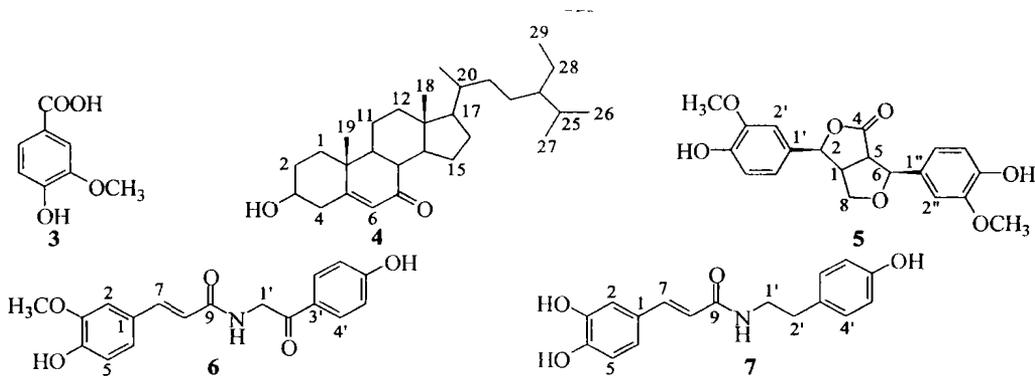
蒺藜(*Tribulus terrestris* L.)为蒺藜科(Zygophyllaceae)蒺藜属植物,一般生长于荒丘、田边、路旁,分布于全国各地,又名白蒺藜、刺蒺藜、三角蒺藜、杜蒺藜等。其果实、花、苗及根在我国均有悠久的药用历史,其果实为传统中药,具有散风、明目、下行气血、补肾益精之功效。从蒺藜地上部分得到的总皂苷(tribusponin)制成的制剂心脑血管舒通在临床上用于缺血性脑血管疾病的预防和治疗,并且取得了满意的疗效^[1]。为了进一步阐明

蒺藜果实的化学成分,为蒺藜果实的深层开发提供依据,作者对蒺藜果实的化学成分进行较为系统的研究,从其乙酸乙酯萃取液中分离得到了 7 个化合物,利用理化常数和波谱学方法(¹H-NMR, ¹³C-NMR, ESFMS)鉴定了它们的结构,分别为棕榈酸单甘油酯(1)、琥珀酸(2)、香草酸(3)、3-羟基-豆甾-5-烯-7-酮(4)、4-ketopinonesinol(5)、蒺藜酰胺(6)、*N*-反式咖啡酰基对羟基苯乙胺(7)。其中化合物 1~5 为从该植物中首次分离得到。



收稿日期:2006-10-24

作者简介:吕阿丽(1982-),女(汉族),山西文水人,硕士研究生;裴月湖(1954-),男(汉族),山西翼城人,教授,博士生导师,主要从事天然药物化学研究, Tel: (024) 23986483, E-mail: peiyuh@vip.163.com。



1 仪器与试药

质谱仪为 Shimadzu GCMS-QP 5050SA 型。核磁共振波谱仪为 Bruker AX-300 型, TMS 为内标。高效液相色谱仪为 Shimadzu LC-8A 型(制备型 20 mm × 250 mm, 15 μm)。Sephadex LH-20 为瑞士 Pharmacia 公司出品。熔点测定仪为 Ynaco 型, 温度未经校正。硅胶为青岛海洋化工厂出品。高效液相色谱用试剂为色谱纯, 其他所用试剂为分析纯。

蒺藜果实购自河南省新乡市, 经沈阳药科大学中药学院孙启时教授鉴定为蒺藜科蒺藜属植物蒺藜 (*Tribulus terrestris* L.) 的果实。

2 提取与分离

取蒺藜果实 5 kg 粉碎, 用体积分数为 75% 乙醇加热回流提取 3 次, 得到浸膏后加适量水混悬, 依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取得到石油醚部分 30 g、氯仿部分 65 g、乙酸乙酯部分 25 g、正丁醇部分 65 g。乙酸乙酯部分经硅胶柱色谱分离, 氯仿-丙酮梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 柱色谱、高效液相色谱等纯化手段得化合物 1 (8 mg)、2 (13 mg)、3 (15 mg)、4 (13 mg)、5 (6 mg)、6 (15 mg)、7 (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色片状结晶(甲醇), mp 68.0 ~ 69.0。ESI-MS(positive) m/z : 331.2 [M + H]⁺, 353.3 [M + Na]⁺, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱确定分子式为 C₁₉H₃₈O₄。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 谱中, 0.86 (3H, t, $J = 6.8$ Hz) 为甲基氢信号, : 4.21 (2H, m)、3.71 (1H, m)、3.67 (1H, m)、3.58 (1H, m) 分别为甘油醇残基上的氢信号。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) 谱中, 174.4 (C-1) 为酯羰基碳信号; 70.3 为连氧叔碳信号; : 65.2、63.3 为连氧仲

碳信号, 分别为甘油醇残基的 2、3、1 位碳信号。上述理化性质及波谱数据与文献[2-3]对照基本一致, 鉴定化合物 1 为棕榈酸单甘油酯。

化合物 2: 白色结晶(甲醇), mp 185 ~ 187, 溴甲酚绿反应阳性, 推测结构中可能存在羧基。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中, 12.95 (1H, s) 为羧基质子信号; 2.45 (2H, s) 为与羧基相连的亚甲基氢信号, 由此推测其结构为琥珀酸。与琥珀酸对照品共薄层, 3 种展开系统下 R_f 值一致, 两者混合后熔点不下降。上述波谱数据与文献[4]中琥珀酸的数据对照基本一致, 鉴定化合物 2 为琥珀酸。

化合物 3: 白色针状结晶(甲醇), mp 210 ~ 212, 溴甲酚绿反应阳性, 推测结构中可能存在羧基; 三氯化铁反应阳性, 推测结构中可能存在酚羟基。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中, 12.48 (1H, s) 为一个羧基质子信号; 9.85 (1H, s) 为一个羟基质子信号; : 7.45 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)、7.30 (1H, dd, $J = 2.0, 8.7$ Hz)、6.84 (1H, d, $J = 8.7$ Hz) 为苯环上 ABX 偶合系统的 3 个氢信号; 3.80 (3H, s) 为甲氧基氢信号。与香草酸对照品共薄层, 3 种展开系统下 R_f 值一致, 两者混合后熔点不下降, 上述波谱数据与文献[5]对照基本一致, 鉴定化合物 3 为香草酸。

化合物 4: 白色结晶(甲醇), mp 126 ~ 128。 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 谱中, : 0.68 (3H, s)、0.82 (6H, d, $J = 6.6$ Hz)、0.86 (3H, t, $J = 6.7$ Hz)、0.93 (3H, d, $J = 6.3$ Hz)、1.20 (3H, s) 为 6 个甲基信号; 5.69 (1H, s, 6-H) 为双键上的氢信号; 4.32 (1H, m, 3-H) 为连氧碳上的质子信号。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) 谱显示 29 个碳原子, 分别为 : 38.3 (C-1)、29.7 (C-2)、70.5 (C-3)、41.8 (C-4)、165.0 (C-5)、126.1 (C-6)、202.3 (C-7)、45.4 (C-8)、45.8 (C-9)、36.3 (C-10)、19.0 (C-11)、38.7 (C-12)、49.8 (C-13)、49.9 (C-14)、26.1 (C-15)、31.2 (C-16)、

54.7(C-17)、12.0(C-18)、17.3(C-19)、35.7(C-20)、18.9(C-21)、33.9(C-22)、28.5(C-23)、43.1(C-24)、26.3(C-25)、19.8(C-26)、21.2(C-27)、22.8(C-28)、12.0(C-29),推测可能为甾醇类结构,其中 202.3 为羰基碳信号; :165.0、126.1 为双键碳信号,因其大幅度向低场位移,推测双键与羰基共轭。上述波谱数据与文献[6-7]对照基本一致,鉴定化合物4为3-羟基-豆甾-5-烯-7-酮。

化合物5:白色结晶(甲醇),mp 122.0~123.0。负离子ESI/MS谱给出准分子离子峰 m/z 370.9[M-H]⁻,结合¹H-NMR和¹³C-NMR谱确定分子式为C₂₀H₂₀O₇。¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆)谱中, 9.03(2H, br s)为两个酚羟基质子信号; 6.67~6.96(6H, m)为两个三取代苯环上的氢信号; 3.76(6H, s)为两个甲氧基氢信号。¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-*d*₆) :52.4(C-1)、83.0(C-2)、177.5(C-4)、47.8(C-5)、85.0(C-6)、72.3(C-8)、130.7(C-1)、131.6(C-1)、109.2(C-2)、110.4(C-2)、146.2(C-3)、147.0(C-3)、147.8(C-4)、147.9(C-4)、115.3(C-5)、115.4(C-5)、117.5(C-6)、118.9(C-6)、55.6(OCH₃)、55.6(OCH₃),其中 177.5(C-4)为酯羰基碳信号。分析¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆)谱中 :5.39(1H, d, *J* = 2.6 Hz, 6-H)、5.11(1H, d, *J* = 3.4 Hz, 2-H)、4.16(1H, m, 8-H)、3.95(1H, dd, *J* = 4.0, 5.1 Hz, 8-H)、3.37(2H, m, 1-H, 5-H)氢信号及¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-*d*₆)谱中 :85.0(C-6)、83.0(C-2)、72.3(C-8)、52.4(C-1)、47.8(C-5)的碳信号,推测化合物为双四氢喹啉类木脂素结构。上述波谱数据与文献[8]中4-ketopinonesinol数据对照基本一致,鉴定化合物5为4-ketopinonesinol。

化合物6:白色针晶(甲醇),mp 218~220。¹H-NMR(300 MHz, CD₃OD)谱中, 3.78(3H, s)为甲氧基氢信号; 4.76(2H, s, COCH₂N)是与羰基及氮相连的亚甲基氢信号; :6.60(1H, d, *J* = 15.4 Hz, 8-H)、7.48(1H, d, *J* = 15.4 Hz, 7-H)为反式双键氢信号; :7.06(2H, d, *J* = 8.7 Hz, 5, 7-H)、7.93(2H, d, *J* = 8.7 Hz, 4, 8-H)为对位取代苯环上的氢信号;另外, :6.80(1H, d, *J* = 1.8 Hz, 2-H)、7.06(1H, dd, *J* = 1.8, 8.4 Hz, 6-H)、7.17(1H, d, *J* = 8.4 Hz, 5-H)为苯环上ABX偶合系统质子信号。¹³C-NMR(75 MHz, CD₃OD) :45.6(C-1)、55.6(OCH₃)、

110.9(C-2)、115.5(C-5, 7)、115.7(C-5)、118.7(C-8)、121.7(C-6)、126.3(C-3)、126.5(C-1)、130.5(C-4, 8)、139.5(C-7)、147.9(C-3)、148.4(C-4)、162.5(C-6)、165.8(C-9)、193.4(C-2)。上述波谱数据与文献[9]对照,其核磁数据基本一致,鉴定化合物6为蒺藜酰胺,即*N*-对羟基苯乙酰基阿魏酰胺。

化合物7:白色粉末(甲醇),mp 220.0~222.5。¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆)谱中, 2.63(2H, t, *J* = 7.2 Hz, 2-H)为与苯环相连的亚甲基氢信号; 3.30(2H, t, *J* = 7.2 Hz, 1-H)为与氮相连的亚甲基氢信号; 8.03(1H, m, NH)为氮上的氢信号; :6.30(1H, d, *J* = 15.6 Hz, 8-H)、7.21(1H, d, *J* = 15.6 Hz, 7-H)为反式双键氢信号; :6.67(2H, d, *J* = 8.4 Hz, 5, 7-H)、7.00(2H, d, *J* = 8.4 Hz, 4, 8-H)为对位取代苯环上质子信号; :6.92(1H, d, *J* = 1.8 Hz, 2-H)、6.83(1H, dd, *J* = 1.8, 8.2 Hz, 6-H)、6.73(1H, d, *J* = 8.2 Hz, 5-H)为ABX偶合系统苯环上质子信号。上述波谱数据经与文献[10]对照,其核磁数据基本一致,鉴定化合物7为*N*-反式咖啡酰基对羟基苯乙胺。

参考文献:

- [1] 张健,李俊,莫琪,等.蒺藜提取物的药理研究进展[J].中医药研究,1998,14(5):56-57.
- [2] 吴少华,吴大刚,陈有为,等.紫牡荆的化学成分研究[J].中草药,2005,36(5):648-651.
- [3] 张仲平,战旗.狭叶珍珠菜化学成分研究[J].中药材,1999,22(1):28-29.
- [4] 周法兴,梁培瑜.广西蛇药中藤桔及铁扫帚的酸性成分分离[J].中草药,1980,11(11):523-525.
- [5] 陈泉,吴立军,阮丽军.中药淡竹叶化学成分研究[J].沈阳药科大学学报,2002,19(4):257-259.
- [6] 乔春峰,郝小江,徐珞珊,等.舞花姜的化学成分[J].中国中药杂志,2002,27(2):130-131.
- [7] 赵燕燕,崔承彬,蔡兵,等.洋紫荆中化学成分的分离与鉴定[J].中国药物化学杂志,2004,14(5):294-297.
- [8] OTSU KA H, TA KEUCHI M, INOSHIRI S, et al. Phenolic compounds from *Coix lachrymar jobi* var. *Ma Yuen* [J]. Phytochemistry, 1989, 28(3):883-886.
- [9] 任渝江,陈海生,杨根金,等.蒺藜果实中一种新桂皮酰胺类成分的分离和鉴定[J].药学学报,1994, 29(3):204-206.
- [10] OKU YAMA T, SHIBATA S, HOSON M, et al. Effect of oriental plant drugs on platelet aggregation. Effect of Chinese drug Xiebai on human platelet [J]. Planta Med, 1986, 53(3):171-175.