

矮杨梅茎的化学成分

谢宁¹, 张亭亭², 王定勇², 杨宝芸^{2*}

(1. 广州市天河区妇幼保健院药剂科, 广州 510620; 2. 广东药学院药科学院, 广州 510006)

[摘要] 目的:对杨梅科杨梅属植物矮杨梅的茎进行化学成分研究。方法:采用甲醇回流提取、色谱法分离、波谱法鉴定结构。结果:从该植物茎中共分离鉴定出 8 个化合物,分别是 β -谷甾醇(1)、taraxerol(2)、myricanol(3)、山柰素(4)、槲皮素(5)、杨梅素(6)、杨梅苷(7)、芦丁(8)。结论:文章首次报道了矮杨梅茎的化学成分,化合物 2,4 为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 矮杨梅; 化学成分; 杨梅苷

[中图分类号] R284.1; R284.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)19-0109-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfx.2014190109

Chemical Constituents of Stem of *Myrica nana*

XIE Ning¹, ZHANG Ting-ting², WANG Ding-yong², YANG Bao-yun^{2*}

(1. Department of Pharmacy, Maternal and Children Health Hospital of Tianhe District, Guangzhou 510620, China;
2. College of Pharmacy, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China)

[Abstract] **Objective:** The aim of this article was to study the chemical constituents of the stem of *Myrica nana*. **Method:** Compounds were obtained through reflux extraction with MeOH, column chromatography for separation, and IR, MS and NMR were used for structural identification. **Result:** Eight compounds were isolated from *M. nana*, and identified as β -sitosterol (1), taraxerol (2), myricanol (3), kaempferol (4), quercetin (5), myricetin (6), myricitrin (7) and rutin (8), respectively. **Conclusion:** The chemical constituents of the stem of *M. nana* were reported for the first time, and compounds 2, 4 were obtained from this plant for the first time.

[Key words] *Myrica nana*; chemical constituents; myricitrin

矮杨梅为多年生常绿灌木,分布于我国云南、贵州西部及西藏察隅一带,为我国特有物种^[1]。矮杨梅的根皮、茎皮和果实均可入药,可治疗痢疾、腹泻、消化不良、崩漏、直肠出血、脱肛、风湿疼痛、跌打劳伤等病证^[2]。现代研究表明:矮杨梅的根皮、茎皮和叶含有较丰富的可溶性鞣质,其中根皮的含量高达 22.9%^[3];张来^[4]对贵州矮杨梅茎总黄酮的提取及含量积累规律进行了研究,发现矮杨梅茎总黄酮含量高达 6.6%;刘宁等^[5-8]对矮杨梅茎、叶的生药学以及叶中的挥发油、黄酮类成分及抗菌活性进行了较系统研究;周志宏等^[9]报道了矮杨梅鲜叶的酚性化学成分;文旭、王俊锋等^[10-11]对矮杨梅根的化学成分进行了研究;笔者课题组也曾对矮杨梅根的化学成分进行过报道^[12]。综观已有的文献,矮杨

梅的研究主要集中在生药鉴定和根、叶的化学成分等领域,而对茎、果实及药理活性方面报道较少。本文对采自贵州省水城县的矮杨梅茎进行化学成分的初步研究,从该植物茎中共分离鉴定出 8 个化合物,分别是 β -谷甾醇(1)、taraxerol(2)、myricanol(3)、山柰素(4)、槲皮素(5)、杨梅素(6)、杨梅苷(7)和芦丁(8)。化合物 2,4 为首次从该植物中分离得到。

1 材料

X-6 型显微熔点测定仪(温度未校正,北京泰克仪器有限公司), Spectrum-100 型红外光谱仪(KBr 压片,美国 PerkinElmer 公司), AM-500 型核磁共振仪测定(TMS 为内标,瑞士 Bruker 公司), 6120 型 LC/MS(美国 Agilent 公司);层析用硅胶(青

[收稿日期] 20130921(014)

[基金项目] 广东省科技厅科技计划项目(2012B031800228)

[第一作者] 谢宁, 主管药师, 从事医院药学及药品检验工作, Tel:020-38817323, E-mail:495339807@qq.com

[通讯作者] * 杨宝芸, 博士, 讲师, 从事天然药物化学成分及其结构修饰研究, Tel:020-39352140, E-mail:wdingyong@163.com

岛海洋化工厂),聚酰胺粉(60~90目)及聚酰胺薄膜(浙江黄岩四青生化材料厂);有机溶剂均为分析纯(天津市富宇精细化工有限公司)。矮杨梅茎于20012年10月采自贵州省水城县,由广东药学院中药学院曾令杰教授鉴定为矮杨梅 *Myrica nana* Cheval 的茎。

2 提取与分离

取干燥的矮杨梅茎3 kg,粉碎(约30目)后分别用10 L甲醇回流提取3次,每次2 h,冷却后过滤,合并滤液并减压浓缩回收甲醇得浸膏(485 g),取该浸膏400 g,加入1 000 mL热水(80℃)捏溶,冷却后加100 mL甲醇助溶,然后依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取,低温减压浓缩各萃取液,分别得到石油醚(25 g)、乙酸乙酯(85 g)、正丁醇(105 g)的萃取物,水层弃去。

石油醚部位(20 g),经硅胶柱层析(200~300目),用石油醚/乙酸乙酯梯度洗脱,三氯甲烷重结晶,依次获得化合物1(35 mg)、2(85 mg)、3(68 mg)。乙酸乙酯部位(65 g),经硅胶柱层析(100~200目),用三氯甲烷/甲醇梯度洗脱,甲醇重结晶,依次获得化合物4(30 mg)、5(135 mg)、6(95 mg)。正丁醇部位(100 g),经聚酰胺(60~90目)柱层析,甲醇/水梯度洗脱,甲醇-水混合溶剂重结晶,依次获得化合物7(150 mg)、8(235 mg)。

3 结构鉴定

化合物1 白色针晶(三氯甲烷),mp 139.5~142.0℃,在紫外灯下(254 nm)不显色,硫酸显色为红色,多种溶剂系统TLC的R_f值与β-谷甾醇对照品一致,故鉴定为β-谷甾醇。

化合物2 白色粉末(三氯甲烷),mp 278.5~279.5℃。IR ν_{\max} KBr cm^{-1} : 3 475, 2 935, 2 860, 1 640, 1 475, 1 384, 1 378, 1 130, 1 085, 1 040, 1 001, 815, 690。ESI-MS (negative mode) m/z 425.0 [M-H]⁻。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 33.8 (C-1), 27.0 (C-2), 79.1 (C-3), 40.1 (C-4), 55.5 (C-5), 18.8 (C-6), 35.1 (C-7), 38.9 (C-8), 44.5 (C-9), 37.7 (C-10), 17.5 (C-11), 35.8 (C-12), 37.6 (C-13), 158.1 (C-14), 116.9 (C-15), 36.7 (C-16), 37.8 (C-17), 49.3 (C-18), 41.3 (C-19), 28.9 (C-20), 33.7 (C-21), 33.1 (C-22), 28.1 (C-23), 15.4 (C-24, 25), 30.0 (C-26), 25.9 (C-27), 29.8 (C-28), 33.4 (C-29), 21.3 (C-30)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.52 (1H, dd, J = 8.3, 3.1 Hz, H-15), 3.20 (1H, dd, J = 11.3, 4.0 Hz, H-3), 1.09 (3H, s), 0.98 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.93 (3H, s), 0.91 (3H, s), 0.90 (3H, s), 0.82 (3H,

s), 0.80 (3H, s)。化合物2的¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道的taraxerol数据^[13]一致。

化合物3 白色粉末(三氯甲烷),mp 273.0~274.5℃。IR ν_{\max} KBr cm^{-1} : 3 385, 2 945, 2 865, 1 638, 1 470, 1 444, 1 385, 1 377, 1 180, 1 081, 1 055, 1 004, 864, 813。ESI-MS (negative mode) m/z 441.1 [M-H]⁻。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 33.5 (C-1), 27.1 (C-2), 79.0 (C-3), 40.3 (C-4), 55.5 (C-5), 18.9 (C-6), 35.8 (C-7), 39.1 (C-8), 44.2 (C-9), 37.6 (C-10), 17.4 (C-11), 30.9 (C-12), 38.0 (C-13), 159.1 (C-14), 115.7 (C-15), 32.7 (C-16), 38.8 (C-17), 49.2 (C-18), 40.3 (C-19), 28.6 (C-20), 33.5 (C-21), 33.5 (C-22), 28.0 (C-23), 15.5 (C-24, 25), 29.9 (C-26), 25.5 (C-27), 65.5 (C-28), 33.4 (C-29), 21.6 (C-30)。化合物3的¹³C-NMR数据与文献报道的myricadiol数据^[13]一致。

化合物4 淡黄色针晶(甲醇),mp 276.0~277.5℃,ESI-MS (negative mode) m/z 285.1 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 7.74 (2H, d, J = 8.6 Hz, 2', 6'-H), 6.93 (2H, d, J = 8.6 Hz, 3', 5'-H), 6.46 (1H, d, J = 2.0 Hz, 6-H), 6.26 (1H, d, J = 2.0 Hz, 8-H)。根据以上数据鉴定化合物4为山柰素。

化合物5 黄色针晶,mp 312.0~313.5℃。IR ν_{\max} KBr cm^{-1} : 3 306, 1 654, 1 600, 1 582, 1 506, 1 462, 1 359, 1 260, 1 146, 1 020, 940, 830, 720, 703, 634。ESI-MS (negative mode) m/z 301.0 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.55 (1H, s, 5-OH), 7.70 (1H, d, J = 2.0 Hz, 2'-H), 7.62 (1H, dd, J = 8.8, 2.0 Hz, 6'-H), 6.93 (1H, d, J = 8.8 Hz, 5'-H), 6.42 (1H, d, J = 1.9 Hz, 6-H), 6.20 (1H, d, J = 1.9 Hz, 8-H)。化合物5的¹H-NMR与文献报道的槲皮素数据^[14]一致。

化合物6 棕黄色针状晶体(MeOH),mp 324.5~325.0℃。ESI-MS (negative mode) m/z 317.1 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.51 (1H, s, 5-OH), 7.25 (2H, s, H-2', 6'), 6.37 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 6.18 (1H, J = 2.1 Hz, H-8)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 147.3 (C-2), 136.3 (C-3), 176.2 (C-4), 161.3 (C-5), 98.6 (C-6), 164.8 (C-7), 93.7 (C-8), 156.5 (C-9), 103.5 (C-10), 121.2 (C-1'), 107.7 (C-2', 6'), 146.2 (C-3', 5'), 136.3 (C-4')。化合物6的¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献^[13]报道的杨梅素一致。

化合物 7 淡黄色片状结晶 (MeOH), mp 182.0 ~ 183.5 °C。ESI-MS (positive mode) m/z 465.1 $[M + H]^+$ 。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.7 (C-2), 134.5 (C-3), 178.5 (C-4), 161.8 (C-5), 99.2 (C-6), 164.7 (C-7), 94.1 (C-8), 158.0 (C-9), 104.4 (C-10), 121.0 (C-1'), 108.2 (C-2', 6'), 146.3 (C-3', 5'), 136.9 (C-4'), 102.3 (Rha-C-1), 70.8 (Rha-C-2), 71.0 (Rha-C-3), 71.7 (Rha-C-4), 70.5 (Rha-C-5), 18.1 (Rha-C-6)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.70 (1H, s, 5-OH), 6.89 (2H, s, H-2', 6'), 6.36 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.20 (1H, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.21 (1H, br. s, Rha-H-1''), 3.76 (1H, br. s, Rha-H-2''), 3.56 (1H, dd, $J = 9.4, 2.9$ Hz, Rha-H-3''), 3.16 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, Rha-H-4''), 3.98 (1H, br. s, Rha-H-5''), 0.86 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, Rha-H-6'')。化合物 7 的¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据与文献[13]报道的杨梅苷一致。

化合物 8 淡黄色粉末 (MeOH), mp 176.0 ~ 178.0 °C。ESI-MS (positive mode) m/z 611.1 $[M + H]^+$, 633.0 $[M + Na]^+$ 。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.5 (C-2), 133.3 (C-3), 177.4 (C-4), 161.3 (C-5), 98.7 (C-6), 164.1 (C-7), 93.6 (C-8), 156.7 (C-9), 104.0 (C-10), 121.2 (C-1'), 115.3 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.4 (C-4'), 115.3 (C-5'), 121.6 (C-6'), 102.2 (Glc-C-1), 73.9 (Glc-C-2), 76.3 (Glc-C-3), 70.1 (Glc-C-4), 75.5 (Glc-C-5), 68.3 (Glc-C-6), 100.8 (Rha-C-1), 70.4 (Rha-C-2), 70.6 (Rha-C-3), 71.9 (Rha-C-4), 68.3 (Rha-C-5), 17.8 (Rha-C-6)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.59 (1H, s, 5-OH), 7.50 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, 2'-H), 7.54 (1H, dd, $J = 8.8, 1.8$ Hz, 6'-H), 6.82 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, 5'-H), 6.37 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.18 (1H, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.30 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, Glc-1-H), 4.47 (1H, br. s, Rha-1-H), 3.00-3.75 (m, 糖上质子), 0.98 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-6-H)。化合物 8 的¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据与文献[15]报道的芦丁一致。

4 结果与讨论

结果显示,矮杨梅茎中主要含有五环三萜类和黄酮类天然化合物,且黄酮类化合物为主要成分;从已获得的黄酮类成分来看,杨梅苷和芦丁等苷类物质含量较高。近年来,黄酮类化合物的药理作用,特

别是在心血管方面的作用,日益受到人们的重视,是当前天然产物化学研究的热点之一。本研究获得的 5 个黄酮类化合物中,杨梅素已有文献[16]报道了它的优良降血糖作用;芦丁在预防毛细血管脆性及降血糖方面也有很好的药理活性,因此,矮杨梅茎中的黄酮类成分有潜在开发前景。本研究可为矮杨梅资源的可持续开发利用提供一定科学依据。

[参考文献]

- [1] 《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志. 第 21 卷 [M]. 北京:科学出版社, 1980:6.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册[M]. 上海:上海科学技术出版社, 2000:2491.
- [3] 刘宁, 李正芬, 林铁, 等. 矮杨梅根皮、茎皮、叶鞣质含量的测定[J]. 贵阳中医学院学报, 1995, 17 (4): 64.
- [4] 张来. 贵州矮杨梅茎总黄酮的提取及含量积累规律[J]. 食品研究与开发, 2012, 33 (4):56.
- [5] 刘宁, 乙引. 矮杨梅叶的鉴定研究[J]. 贵阳中医学院学报, 2003, 25 (2):56.
- [6] 刘宁, 林铁, 李正芬. 矮杨梅叶挥发油的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2004, 10 (6):14.
- [7] 陈蓉蓉, 刘宁. 贵州民族药杨梅叶抗菌作用的实验研究[J]. 贵州师范大学学报:自然科学版, 1999, 17 (3):30.
- [8] 张来, 杨碧昌, 刘宁. 贵州矮杨梅叶总黄酮的提取工艺和测定方法[J]. 安顺学院学报, 2012, 14 (1):125.
- [9] 周志宏, 杨崇仁. 矮杨梅鲜叶的酚性化学成分[J]. 云南植物研究, 2000, 22 (2):219.
- [10] 文旭. 云南民间药矮杨梅根的化学成分研究[J]. 中国民族民间医药杂志, 1997, 26(6):39.
- [11] 王俊锋, 钟惠民, 程永现. 矮杨梅根的化学成分研究[J]. 中草药, 2009, 40 (11):1696.
- [12] 李国成, 伍俊妍, 王定勇. 矮杨梅根的化学成分研究[J]. 中成药, 2009, 31 (6):912.
- [13] 廖华卫, 刘恩桂, 王定勇. 杨梅树皮的化学成分研究[J]. 中南药学, 2006, 4 (3):196.
- [14] Sakurai N, Yaguchi Y. Triterpenoids from myrica rubra [J]. Phytochemistry, 1987, 26 (1):217.
- [15] 林福娣, 骆党委, 叶静, 等. 白苍蒿化学成分研究(II) [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(13):2531.
- [16] Ong K C, Khoo H E. Effects of myricetin on glycemia and glycogen metabolism in diabetic rats [J]. Life Sci, 2000, 67 (14):1695.

[责任编辑 邹晓翠]