

美丽芍药化学成分

石钰¹, 马养民^{1*}, 康永祥², 王宁辉¹

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021;
2. 西北农林科技大学 林学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘要] 目的:研究太白山地区美丽芍药 *Paeonia mairei* 的化学成分,为其药理研究与作用机制提供依据。方法:采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、重结晶等方法分离纯化化合物,并通过化合物的理化性质和波谱分析鉴定其结构。结果:从美丽芍药中分离得到8个化合物,分别为 β -谷甾醇(1),齐墩果酸(2),常春藤皂苷元(3),胡萝卜苷(4),大黄酚(5),苯甲酸(6),没食子酸(7),没食子酸乙酯(8)。结论:化合物5为从该属植物中首次分离得到,其余化合物均为首次从该植物中得到。

[关键词] 芍药属; 美丽芍药; 化学成分; 结构鉴定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)23-0104-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014230104

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20141027.1516.001.html>

[网络出版时间] 2014-10-27 15:16

Chemical Compositions of *Paeonia mairei*

SHI Yu¹, MA Yang-min^{1*}, KANG Yong-xiang², WANG Ning-hui¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;
2. College of Forestry, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Paeonia mairei* in Taibai mountains and to supply material basis for its pharmacological research and therapeutic mechanism. **Method:** The compounds from *P. mairei* were isolated and purified by silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography and recrystallization method, and their structures were elucidated on the basis of their physicochemical properties and spectra analysis. **Result:** Eight compounds were obtained and identified as β -sitosterol (1), oleanic acid (2), hederagenin (3), daucosterol (4), chrysophanol (5), benzoic acid (6), gallic acid (7), ethyl gallate (8). **Conclusion:** Compound 5 were obtained from the genus for the first time. The rest of the compounds was isolated from the plant of *P. mairei* for the first time.

[Key words] *Paeonia*; *Paeonia mairei*; chemical constituent; structural identification

美丽芍药为毛茛科芍药属植物,多产于云南东北部、甘肃南部、陕西南部。根药用,有行瘀活血、止痛、养血调经之效^[1],药理研究表明,芍药属植物具有抗炎、抗癌、免疫调节等多种生物活性^[2-3]。化学成分研

究方面,自1963年Shibata S等首次在芍药 *Paeonia lactiflora* 的根中发现了萜类化合物芍药苷^[4],随后越来越多的化学成分被人们所发现,芍药属植物的主要化学成分按结构类型分为单萜及其苷类、三萜类、黄

[收稿日期] 20140128(005)

[基金项目] 国家公益性行业(林业)科研专项(200904004)

[第一作者] 石钰,在读硕士,从事天然产物化学研究, Tel:13992028902, E-mail:aiccy121@sina.com

[通讯作者] *马养民,博士后,教授,从事天然产物化学与有机合成研究, Tel:029-86172822, E-mail:mym63@sina.com

酮类、鞣质类、芳酸及其酯类、糖类等^[5]。目前国内外学者对芍药属植物的研究主要集中在白芍、赤芍和新疆芍药^[6],未见对美丽芍药化学成分的研究。因此,本文首次对太白山区的美丽芍药根部进行了系统的化学成分研究,从其根部分离鉴定了8个化合物,其中化合物**5**为从该属植物中首次分离得到,其余化合物均为首次从本植物分离得到。

1 仪器与试剂

R502B型旋转薄膜蒸发器(上海申生科技有限公司),Bruker avance III-400超导核磁共振仪(瑞士布鲁克公司),XT5显微熔点测定仪(北京市科仪电光仪器厂)。柱色谱硅胶(200~300目,青岛海洋化工厂分厂),薄层色谱硅胶G(青岛海浪硅胶干燥剂厂),柱色谱凝胶 Sephadex LH-20(Merck公司)。

美丽芍药采自陕西省太白山地区,经西北农林科技大学林学院康永祥教授鉴定为美丽芍药 *P. mairei* 的根部。

2 提取和分离

美丽芍药根(1 kg),用95%工业乙醇常温条件下提取5次(每次浸泡24 h),合并提取液,减压浓缩得到乙醇粗提物206.64 g,将其悬浮于适量的水中。分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取,减压回收溶剂,得到石油醚萃取物15.78 g、乙酸乙酯萃取物57.02 g、正丁醇萃取物30.91 g。石油醚部分经硅胶柱色谱,用石油醚-乙酸乙酯(1:0,50:1,20:1,10:1,5:1,2:1,1:1,0:1)梯度洗脱,得到8个组分(Fr.1~Fr.8);乙酸乙酯部分经硅胶柱色谱,用石油醚-乙酸乙酯(1:0,5:1,2:1,1:1,0:1)及乙酸乙酯-甲醇(5:1,2:1,1:1,0:1)梯度洗脱,得到9个组分(Fr.a~Fr.i),对所得Fr.4,Fr.5,Fr.7,Fr.8组分,Fr.b,Fr.d组分反复用硅胶柱色谱和凝胶柱色谱,结合薄层色谱和重结晶得到化合物**1**(152 mg),化合物**2**(170 mg),化合物**3**(140 mg),化合物**4**(230 mg),化合物**5**(74 mg),化合物**6**(720 mg),化合物**7**(620 mg),化合物**8**(1 130 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1** 白色晶体(甲醇),mp 137~138℃。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 5.37(1H, d, *J* = 5.1 Hz, H-6), 3.54~3.56(1H, m, H-3), 1.03(3H, s, CH₃-19), 0.96(3H, d, *J* = 6.2 Hz, CH₃-21), 0.71(3H, s, CH₃-18); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 36.02(C-1), 28.68(C-2), 71.31(C-3), 39.29(C-4), 140.27(C-5), 121.22(C-6), 31.17(C-7, C-8), 49.65(C-9), 35.66(C-10), 19.32(C-11), 36.77(C-

12), 41.81(C-13), 56.28(C-14), 22.58(C-15), 25.59(C-16), 55.58(C-17), 11.49(C-18), 18.55(C-19), 33.46(C-20), 18.29(C-21), 31.42(C-22), 23.81(C-23), 45.36(C-24), 27.75(C-25), 18.90(C-26, C-27), 20.60(C-28), 11.37(C-29)。以上数据与文献[7]报道基本一致,故鉴定该化合物为β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物**2** 白色粉末(甲醇), mp 301~303℃。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.08(1H, s, COOH), 5.16(1H, br s, H-12), 1.09, 0.89, 0.87, 0.87, 0.85, 0.72, 0.67(3H each, s, CH₃ × 7)。¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 38.42(C-1), 25.61(C-2), 76.87(C-3), 38.14(C-4), 54.89(C-5), 18.03(C-6), 32.44(C-7), 38.91(C-8), 47.18(C-9), 36.65(C-10), 22.92(C-11), 121.56(C-12), 143.87(C-13), 40.84(C-14), 27.20(C-15), 22.64(C-16), 45.43(C-17), 41.35(C-18), 45.79(C-19), 30.46(C-20), 33.32(C-21), 32.15(C-22), 28.26(C-23), 16.07(C-24), 15.13(C-25), 16.84(C-26), 26.91(C-27), 178.68(C-28), 32.87(C-29), 23.43(C-30)。以上数据与文献[8-9]报道基本一致,故鉴定该化合物为齐墩果酸(oleanic acid)。

化合物**3** 白色粉末(甲醇), mp 213~214℃。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.10(1H, s, COOH), 5.16(1H, br s, H-12), 1.10(3H, s, H-30), 0.88(3H, s, H-29), 0.72(3H, s, H-26)。¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 37.86(C-1), 26.50(C-2), 70.17(C-3), 45.40(C-4), 46.30(C-5), 17.44(C-6), 31.94(C-7), 40.76(C-8), 47.05(C-9), 36.24(C-10), 22.56(C-11), 121.52(C-12), 143.80(C-13), 41.81(C-14), 27.17(C-15), 23.33(C-16), 45.78(C-17), 41.31(C-18), 45.62(C-19), 30.37(C-20), 33.27(C-21), 32.05(C-22), 64.32(C-23), 12.62(C-24), 15.45(C-25), 16.84(C-26), 25.61(C-27), 178.57(C-28), 32.80(C-29), 22.88(C-30)。以上数据与文献[10-11]报道基本一致,故鉴定该化合物为常春藤皂苷元(hederagenin)。

化合物**4** 白色片状(甲醇), mp 279~281℃。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 4.42(1H, t, *J* = 5.6 Hz, 3-H), 4.21(1H, d, *J* = 7.6 Hz, 1'-H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 38.27(C-1), 29.27(C-2), 76.86(C-3, C-3'), 140.40(C-5), 121.20(C-6), 33.30(C-7), 31.38(C-8), 49.56(C-9), 25.36(C-10), 20.56(C-11), 27.77(C-12), 41.82(C-13),

56.14 (C-14), 23.84 (C-15), 55.38 (C-17), 11.64 (C-18), 19.07 (C-19), 36.18 (C-20), 18.90 (C-21), 35.47 (C-22), 36.79 (C-23), 45.09 (C-24), 28.62 (C-25), 18.58 (C-26), 19.69 (C-27), 22.56 (C-28), 11.76 (C-29), 100.73 (C-1'), 73.42 (C-2'), 70.05 (C-4'), 76.72 (C-5'), 61.05 (C-6')。以上数据与文献[12]报道基本一致,故鉴定该化合物为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物 5 橙黄色晶体(甲醇), mp 196 ~ 198 °C。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 12.17 (1H, s, OH-8), 12.06 (1H, s, OH-1), 7.84 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-5), 7.70 (1H, t, J = 7.6 Hz, H-6), 7.31 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-7), 7.13 (1H, s, H-2), 2.49 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 162.24 (C-1), 123.90 (C-2), 148.88 (C-3), 120.90 (C-4), 119.46 (C-5), 136.49 (C-6), 124.90 (C-7), 161.94 (C-8), 192.08 (C-12), 113.27 (C-13), 133.17 (C-14), 21.80 (CH₃)。以上数据与文献[13]报道基本一致,故鉴定该化合物为大黄酚(chrysophanol)。

化合物 6 白色针状结晶(甲醇), mp 121 ~ 123 °C。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 8.17 (2H, d, J = 7.6 Hz, H-3, H-7), 7.65 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-5), 7.52 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-4, H-6); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 171.63 (C=O), 128.81 (C-1), 129.74 (C-2, C-6), 128.02 (C-3, C-5)。以上数据与文献[14]报道基本一致,故鉴定该化合物为苯甲酸(benzoic acid)。

化合物 7 白色无定形固体(甲醇), mp 237 ~ 239 °C。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ: 12.27 (1H, s, COOH), 9.22 (2H, s, OH-3, OH-5), 8.87 (1H, s, OH-4), 6.92 (2H, s, H-2, H-6); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) δ: 120.33 (C-1), 108.62 (C-2, C-6), 145.35 (C-3, C-5), 137.92 (C-4), 167.43 (C-7)。以上数据与文献[15]报道基本一致,故鉴定该化合物为没食子酸(gallic acid)。

化合物 8 白色无定形固体(甲醇), mp 152 ~ 153 °C。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ: 9.27 (2H, s, OH-3, OH-5), 8.95 (1H, s, OH-4), 6.95 (2H, s, H-2, H-6), 4.20 (2H, q, J = 7.2 Hz, H-8), 1.27 (3H, t, J = 6.8 Hz, H-9); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) δ: 119.47 (C-1), 108.36 (C-2, C-6), 145.50 (C-3, C-5), 138.27 (C-4), 165.77 (C-7), 59.97 (C-8), 14.23 (C-9)。以上数据与文献[16]报道基本一致,故鉴定该化合物为没食子酸乙酯(ethyl gallate)。

4 结论

本实验采用硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱等技术对陕西省太白山地区的美丽芍药根部化学成分进行了较为系统的研究,从中分离得到 8 个化合物,其中化合物 5 为首次从该属植物中分离得到,其他化合物均为首次从该植物中得到。本研究丰富了对美丽芍药的化学成分研究,对开发与利用这个资源提供了理论基础。

[参考文献]

- [1] 中科院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志. 第 27 卷 [M]. 北京:科学出版社, 1979:278.
- [2] 金英善, 陈曼丽, 陶俊. 芍药化学成分和药理作用研究进展 [J]. 中国药理学与毒理学杂志, 2013, 27(4):745.
- [3] Murakami N, Saka M, Shimada H, et al. New bioactive monoterpene glycoside from *Paeoniae radix* [J]. Chem Pharm Bull, 1996, 44(6):1279.
- [4] Shibata S, Nakahara M, Aimi N. Paeoniflorin, a glucoside of Chinese *Paeony* root [J]. Chem Pharm Bull, 1963, 11(3):372.
- [5] 岳林峰. 芍药化学成分及特征图谱研究进展 [J]. 中国医院药学杂志, 2011, 31(20):1727.
- [6] 宋兆辉, 王保德, 巴杭, 等. 新疆芍药化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(8):748.
- [7] 程小伟, 马养民, 康永祥, 等. 老鹤草化学成分研究 [J]. 中药新药与临床药理, 2013, 24(4):390.
- [8] 李开泉, 陶华蕾. 女贞子中齐墩果酸的提取与鉴定 [J]. 江西农业大学学报, 2012, 34(1):179.
- [9] Horacio A P. ¹³C-NMR spectroscopy of aristolochic acids and aristololactams [J]. Magn Reson Chem, 1989, 27(5):460.
- [10] 范琳琳, 陈重, 冯育林, 等. 枸骨根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(2):234.
- [11] 陈君, 许小方, 柴兴云. 灰毡毛忍冬花蕾的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(5):347.
- [12] 张正付, 边宝林, 杨健, 等. 茉莉根化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(3):237.
- [13] 杨淑敏, 刘锡葵, 卿晨, 等. 水杨柳根的化学成分 [J]. 药学报, 2007, 42(3):292.
- [14] 王文祥, 蒋小岗, 顾明, 等. 芍药的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12(6):37.
- [15] 谭菁菁, 赵庆春, 杨琳, 等. 白芍化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(8):1245.
- [16] 杨华良, 庾石山, 裴月湖. 短萼仪花叶化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(22):2633.

[责任编辑 邹晓翠]