

## 杉寄生化学成分

陆国寿<sup>1</sup>, 卢文杰<sup>1,2\*</sup>, 陈家源<sup>1</sup>, 谭晓<sup>1</sup>, 黄建猷<sup>1</sup>, 黄周锋<sup>1</sup>

(1. 广西中医药研究院, 南宁 530022; 2. 广西中药质量标准研究重点实验室, 南宁 530022)

**[摘要]** 目的:研究杉寄生的化学成分。方法:采用 Sephadex LH-20 柱色谱、硅胶柱色谱、重结晶等方法分离和纯化。结果:从杉寄生中分离得到 10 个化合物,通过波谱学方法鉴定为:羽扇豆醇(1),环桉烯醇(2),表木栓醇(3), (23Z)-9, 19-cycloart-23-ene-3 $\alpha$ , 25-diol(4),木栓酮(5),正三十二烷醇(6), $\beta$ -谷甾醇(7),三十二酸(8),芦丁(9),荜草苷(10)。结论:化合物 1~8 及化合物 10 为首次在该植物中分离得到。

**[关键词]** 杉寄生; 化学成分; 分离; 纯化; 结构

**[中图分类号]** R284.1;R284.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)03-0044-03

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2015030044

**Chemical Constituents from *Macrosolen cochinchinensis*** LU Guo-shou<sup>1</sup>, LU Wen-jie<sup>1,2\*</sup>, CHEN Jia-yuan<sup>1</sup>, TAN Xiao<sup>1</sup>, HUANG Jian-you<sup>1</sup>, HUANG Zhou-feng<sup>1</sup> (1. Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning 530022, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Nanning 530022, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents of *Macrosolen cochinchinensis*. **Method:** The chemical constituents were isolated and purified from *M. cochinchinensis* by Sephadex LH-20, silica column chromatography and recrystallization. Their structures were elucidated on the basis of their physicochemical properties and spectra analysis. **Result:** Ten compounds were obtained and identified as lupeol (1), cycloeucalenol (2), friedelan-3 $\beta$ -ol (3), (23Z)-9, 19-cycloart-23-ene-3 $\alpha$ , 25-diol (4), friedelan-3-one (5), dotriacontan-1-ol (6),  $\beta$ -sitosterol (7), lacceroic acid (8), rutin (9), orientin (10). **Conclusion:** Compounds 1-8 and 10 were isolated from this plant for the first time.

**[Key words]** *Macrosolen cochinchinensis*; chemical constituents; isolate; purify; structures

杉寄生为桑寄生科植物鞘花的茎枝,分布于华南、西南及福建、西藏等地。其性甘,味苦,性平,具有祛风湿、补肝肾、活血止痛、止咳、止痢的功效。主要用于风湿痹痛,腰膝酸痛,头晕目眩,脱发,跌打损伤,痔疮肿痛,咳嗽,咳血,痢疾等<sup>[1]</sup>。目前尚无杉寄生药材化学成分研究的内容报道,为了充分开发和利用该药材资源提供科学依据,笔者对杉寄生的化学成分进行了研究,从中分离得到并鉴定了 10 个化合物,分别为羽扇豆醇(1),环桉烯醇(2),表木栓醇(3), (23Z)-9, 19-cycloart-23-ene-3 $\alpha$ , 25-diol(4),木栓酮(5),正三十二烷醇(6), $\beta$ -谷甾醇(7),三十二酸(8),芦丁(9),荜草苷(10)。其中化合物

1~8 及化合物 10 为首次在该植物中分离得到。

### 1 材料

ZDM-83-1 型电热熔点仪(江苏科教玻璃仪器厂),HH-S2 型数显恒温水浴锅(金坛市医疗仪器厂),AEL-200 型电子天平(湘仪岛津),IR-470 型红外光谱仪(日本岛津),质谱仪(美国 Agilent Technologies 公司),核磁共振仪 500 MHz(瑞士布鲁克公司),柱色谱及薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂),石油醚(60~90℃),乙酸乙酯,三氯甲烷,甲醇等均为国产分析纯试剂。杉寄生药材采于广西恭城县,由广西中医药研究院何开家主任中药师鉴定为杉寄生 *Macrosolen cochinchinensis*。

**[收稿日期]** 20140310(004)

**[基金项目]** 广西卫生厅中医药科技专项课题项目(GZPT1230);广西自然科学基金项目(2013GXNSFBA019204)

**[第一作者]** 陆国寿,从事中药化学、天然药物化学研究, Tel:0771-5868986, E-mail:luguoshou@foxmail.com

**[通讯作者]** \*卢文杰,博士,主任药师,从事天然药物化学研究, Tel:0771-5868986, E-mail:luwenjie0771@163.com

## 2 提取与分离

将杉寄生药材 9.5 kg 粉碎,加 4 倍量 95% 乙醇回流提取 4 次,每次 1.5 h,提取液滤过,合并,回收溶剂并浓缩至无醇味,得浸膏 1 020 g。浸膏加水使其混悬,分别依次使用石油醚(60~90 °C),三氯甲烷、乙酸乙酯萃取,合并各部位萃取液,浓缩,得到石油醚部位浸膏 44 g,三氯甲烷部位浸膏 156 g,乙酸乙酯部位浸膏 131 g。

取石油醚部位浸膏 44 g,经柱色谱硅胶色谱分离,以石油醚-乙酸乙酯(98:2~80:20)混合溶剂梯度洗脱,每 500 mL 为 1 流份收集,薄层色谱分析合并相同流份,得到 Fr. 1~4 共 4 个流份。其中在 Fr. 1~3 流份中分别得到了化合物 **1**(495 mg),**2**(125 mg),**3**(53 mg);Fr. 4 流份经反复硅胶柱色谱纯化得到化合物 **4**(25 mg)。

取乙酸乙酯部位浸膏 131 g,经柱色谱硅胶色谱分离,以三氯甲烷-甲醇(100:0~70:30)混合溶剂梯度洗脱,每 500 mL 为 1 流份收集,薄层色谱分析合并相同流份,得到 X1~X6 共 6 个流份。其中在 X1~4 流份中分别得到了化合物 **5**(24 mg),**6**(57 mg),**7**(212 mg),**8**(149 mg);X5,X6 流份经过反复硅胶、聚酰胺柱色谱纯化分别得到化合物 **9**(97 mg),**10**(42 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1** 无色针状结晶(乙酸乙酯),mp 212~214 °C, EI-MS  $m/z$  428 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.63~4.61 (2H, m, H-29, H-29'), 3.20 (1H, dd,  $J = 10.5, 5.3$  Hz, H-3), 2.43 (1H, m, H-19), 1.79 (3H, s, H-30), 1.13 (3H, s, H-26), 1.01 (3H, s, H-23), 0.95 (3H, s, H-27), 0.89 (3H, s, H-25), 0.80 (3H, s, H-28), 0.76 (3H, s, H-24);<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 151.0 (C-20), 109.0 (C-29), 78.7 (C-3), 50.4 (C-9), 55.1 (C-5), 48.0 (C-18), 47.7 (C-19), 43.0 (C-17), 42.0 (C-14), 41.8 (C-8), 40.0 (C-22), 38.9 (C-4), 38.7 (C-1), 38.1 (C-13), 37.1 (C-10), 35.5 (C-16), 34.0 (C-7), 30.0 (C-21), 27.7 (C-23), 27.4 (C-15), 27.0 (C-2), 25.1 (C-12), 20.0 (C-11), 18.6 (C-30), 18.3 (C-6), 17.8 (C-28), 16.1 (C-25), 16.0 (C-26), 15.4 (C-24), 14.6 (C-27)。以上数据与文献[2]一致,鉴定为羽扇豆醇(lupeol)。

化合物 **2** 无色针状结晶(三氯甲烷-甲醇),mp 128~130 °C, EI-MS  $m/z$  426 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500

MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.71 (1H, s, H-24), 4.66 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-30), 3.21 (1H, dd,  $J = 10.9, 9.2, 4.7$  Hz, H-3), 1.03 (3H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-27), 1.02 (3H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-26), 0.98 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-29), 0.89~0.90 (6H, m, H-21, H-28), 0.38 (1H, d,  $J = 4.0$  Hz, H-19), 0.14 (1H, d,  $J = 4.0$  Hz, H-19');<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 157.1 (C-24), 106.1 (C-30), 76.7 (C-3), 52.3 (C-17), 49.0 (C-14), 47.0 (C-8), 45.5 (C-13), 44.7 (C-4), 43.5 (C-5), 36.3 (C-20), 35.5 (C-15), 35.1 (C-22), 34.9 (C-2), 33.9 (C-25), 33.0 (C-12), 31.4 (C-23), 30.9 (C-1), 29.6 (C-10), 28.3 (C-16), 27.4 (C-19), 27.1 (C-11), 25.3 (C-7), 24.8 (C-6), 23.7 (C-9), 22.1 (C-26), 22.0 (C-27), 19.3 (C-28), 18.5 (C-21), 17.9 (C-18), 14.5 (C-29)。以上数据与文献[3]一致,鉴定为环桉烯醇(cycloeucaleanol)。

化合物 **3** 白色粉末,mp > 250 °C, EI-MS  $m/z$  428 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.75 (1H, m, H-3), 1.18 (3H, s, H-28), 1.02 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, s, H-29), 0.99 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, d,  $J = 7.4$  Hz, H-23), 0.94 (3H, s, H-25), 0.85 (3H, s, H-24);<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 72.6 (C-3), 61.2 (C-10), 53.1 (C-8), 49.1 (C-4), 42.6 (C-18), 41.5 (C-6), 39.8 (C-14), 39.4 (C-22), 38.4 (C-13), 37.7 (C-5), 37.1 (C-9), 36.0 (C-16), 35.6 (C-11), 35.4 (C-19), 35.2 (C-2), 35.0 (C-29), 32.7 (C-21), 32.8 (C-15), 32.0 (C-28), 31.7 (C-30), 30.4 (C-12), 29.5 (C-17), 28.1 (C-20), 20.0 (C-27), 18.8 (C-26), 18.3 (C-25), 17.8 (C-7), 16.5 (C-1), 14.5 (C-24), 11.5 (C-23)。以上数据与文献[4]一致,鉴定为表木栓醇(friedelan-3β-ol)。

化合物 **4** 无色针状结晶(甲醇),mp 204~207 °C, EI-MS  $m/z$  442 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO) δ: 5.98 (2H, m, H-23, H-24), 5.01 (1H, s, -OH), 3.57 (1H, m, H-3), 1.58 (6H, s, H-26, H-27), 1.26 (3H, s, H-30), 1.14 (3H, s, H-29), 1.03 (3H, s, H-18), 0.99 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-21), 0.93 (3H, s, H-28), 0.58 (1H, d,  $J = 3.7$  Hz, H-19a), 0.34 (1H, d,  $J = 3.7$  Hz, H-19b);<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, Pyridine-*d*<sub>5</sub>) δ: 141.7 (C-23),

124.5(C-24), 78.0(C-3), 69.7(C-25), 52.3(C-17), 49.1(C-14), 48.1(C-8), 47.5(C-5), 45.6(C-13), 41.1(C-4), 39.5(C-22), 36.9(C-20), 35.9(C-12), 33.1(C-15), 32.5(C-1), 31.3(C-2), 30.9(C-26), 30.9(C-27), 30.0(C-19), 28.4(C-7), 26.7(C-16), 26.6(C-10), 26.4(C-11), 26.2(C-30), 21.5(C-6), 20.0(C-9), 19.5(C-28), 18.6(C-21), 18.4(C-18), 14.9(C-29)。以上数据与文献[5]一致, 鉴定为(23Z)-9, 19-cycloart-23-ene-3 $\alpha$ , 25-diol。

化合物5 白色粉末, mp 243 ~ 245 °C, EI-MS  $m/z$  426 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.18 (3H, s, H-28), 1.07 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-29), 1.00 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, d,  $J$  = 7.1 Hz, H-23), 0.89 (3H, s, H-25), 0.72 (3H, s, H-24); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 213.0 (C-3), 60.0 (C-10), 58.3 (C-4), 53.2 (C-8), 42.7 (C-18), 42.1 (C-5), 41.6 (C-2), 41.1 (C-6), 40.0 (C-13), 39.3 (C-22), 38.5 (C-14), 37.2 (C-9), 35.8 (C-16), 35.5 (C-11), 35.2 (C-19), 34.9 (C-29), 32.8 (C-21), 32.2 (C-15), 32.1 (C-28), 31.9 (C-30), 30.5 (C-12), 30.0 (C-17), 28.1 (C-20), 22.2 (C-1), 20.1 (C-26), 18.4 (C-27), 18.1 (C-7), 17.8 (C-25), 14.7 (C-24), 6.9 (C-23)。以上数据与文献[4]一致, 鉴定为木栓酮(friedelan-3-one)。

化合物6 白色粉末, mp 83 ~ 85 °C, EI-MS  $m/z$  466 [M]<sup>+</sup>。MS谱图与标准谱图一致, 且与已知对照品 TLC 对照, R<sub>f</sub>值一致, 且混合熔点不下降, 因此该化合物鉴定为正三十二烷醇(dotriacontan-1-ol)。

化合物7 无色针状结晶(三氯甲烷-甲醇), mp 138 ~ 140 °C, EI-MS  $m/z$  414 [M]<sup>+</sup>, MS谱图与标准谱图一致, 且与已知对照品 TLC 对照, R<sub>f</sub>值一致, 且混合熔点不下降, 因此该化合物鉴定为 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

化合物8 白色粉末, mp 73 ~ 75 °C, EI-MS  $m/z$  480 [M]<sup>+</sup>。MS谱图与标准谱图一致, 且与已知对照品 TLC 对照, R<sub>f</sub>值一致, 且混合熔点不下降, 因此鉴定为三十二烷酸(lacceroic acid)。

化合物9 黄色粉末, mp 189 ~ 191 °C, EI-MS  $m/z$  610 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO)  $\delta$ : 12.59 (1H, s, 5-OH), 7.54 (2H, d,  $J$  = 9.3 Hz, H-2', 6'), 6.84 (1H, d,  $J$  = 8.1 Hz, H-5'), 6.38 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 5.34 (1H, d,

$J$  = 6.6 Hz, H<sub>Glu</sub>-1), 0.99 (3H, d,  $J$  = 6.1 Hz, H<sub>Rha</sub>-6); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO)  $\delta$ : 177.3 (C-4), 164.0 (C-7), 161.2 (C-5), 156.5 (C-9), 156.4 (C-2), 148.3 (C-4'), 144.7 (C-3'), 133.3 (C-3), 121.5 (C-6'), 121.1 (C-1'), 116.2 (C-'), 115.2 (C-2'), 104.0 (C-10), 101.2 (C<sub>Glu</sub>-1), 100.7 (C<sub>Rha</sub>-1), 98.6 (C-6), 93.5 (C-8), 76.4 (C<sub>Glu</sub>-3), 75.9 (C<sub>Glu</sub>-5), 74.0 (C<sub>Glu</sub>-2), 71.8 (C<sub>Rha</sub>-4), 70.5 (C<sub>Glu</sub>-4), 70.3 (C<sub>Rha</sub>-2), 70.0 (C<sub>Rha</sub>-3), 68.2 (C<sub>Rha</sub>-5), 66.9 (C<sub>Glu</sub>-6), 17.7 (C<sub>Rha</sub>-6)。以上数据与文献[6]一致, 鉴定为芦丁(rutin)。

化合物10 白色粉末, mp > 250 °C, EI-MS  $m/z$  448 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO)  $\delta$ : 13.18 (1H, s, HO-5), 7.53 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-6'), 7.48 (1H, s, H-2'), 6.88 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5'), 6.65 (1H, s, H-6), 6.26 (1H, s, H-3), 4.68 (d,  $J$  = 9.8 Hz, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO)  $\delta$ : 182.0 (C-4), 164.0 (C-2), 162.6 (C-7), 160.3 (C-5), 156.0 (C-9), 150.0 (C-4'), 145.8 (C-3'), 122.0 (C-1'), 119.3 (C-6'), 115.6 (C-5'), 114.0 (C-2'), 104.5 (C-8), 104.0 (C-10), 102.3 (C-3), 98.1 (C-6), 81.9 (C-5''), 78.7 (C-1''), 73.4 (C-2''), 70.7 (C-3''), 70.7 (C-4''), 61.6 (C-6'')。以上数据与文献[7]一致, 鉴定为莛草苷(orientin)。

[参考文献]

- [1] 《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 2版. 上海: 上海科技出版社, 1999: 600.
- [2] Sholichin M, Yamasaki K, Kasai R, et al. <sup>13</sup>C-nuclear magnetic resonance of lupane-type triterpenes, lupeol, betulin and betulinic acid[J]. Chem Pharm Bull, 1980, 28(3): 1006-1008.
- [3] Zhu W M, Shen Y M, Hong X, et al. Triterpenoids from the dai medicinal plant *Winchia calophylla* [J]. Acta Botanica Sinica, 2002, 44(3): 354-358.
- [4] Li F F, Guo Z Q, Chai X Y, et al. Triterpenoids from the stems of *Casearia velutina* Bl [J]. J Chin Pharm Sci, 2012, 21(4): 273-278.
- [5] Pi H F, Zhang P, Zhu T, et al. A new cycloartane triterpenoid from the leaves and stems of *Fritillaria hupehensis* [J]. Chin Chem Lett, 2007, 18(4): 418-423.
- [6] 程永现, 周俊, 谭宁华. 云南拟单性木兰的化学成分[J]. 云南植物研究, 2001, 23(3): 352-354.
- [7] 宋冬梅, 孙启时. 阿尔泰金莲花化学成分的研究(I) [J]. 中国药物化学杂志, 2004, 14(4): 233-235.

[责任编辑 邹晓翠]