

## 裸花水竹草化学成分

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

(1. 广西壮族自治区中医药研究院, 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:研究鸭跖草科裸花水竹草的化学成分。方法:采用硅胶柱色谱、重结晶等方法分离和纯化,并通过 IR, EI-MS 及 NMR 等波谱学方法对分离得到的化学成分进行结构鉴定。结果:从裸花水竹草中共分离得到 15 个化合物,分别为正三十九烷(1),二十烷酸辛酯(2),胆甾-7-烯-3-酮(3),22,23-二氢菠菜甾酮(4),二十四烷酸(5),三十烷酸(6),谷甾醇(7),菜油甾醇(8),豆甾醇(9),麦角甾醇(10),豆甾-7-烯-3-醇(11),豆甾醇-3-O-葡萄糖苷(12),胡萝卜苷(13),二十七烷酸甘油酯(14),bracteanolide A(15)。结论:其中化合物 1~15 均为首次在该植物中分离得到。

[关键词] 裸花水竹草; 分离; 纯化; 化学成分; 结构鉴定

[中图分类号] R284.1;R284.2 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2016)21-0073-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2016210073

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20160830.0740.002.html>

[网络出版时间] 2016-08-30 7:40

## Chemical Constituents from *Murdannia nudiflora*

HUANG Zhou-feng<sup>1</sup>, HUANG Jian-you<sup>1</sup>, LU Wen-jie<sup>1,2\*</sup>, TAN Xiao<sup>1</sup>, LU Guo-shou<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:** Studies on the chemical constituents of Guangxi characteristic medicine *Murdannia nudiflora*. **Method:** The silica column chromatography and recrystallization were used to isolate and purify the chemical constituents of *M. nudiflora*. **Result:** Fifteen compounds have been isolated and identified as: *n*-nonatriacontane (1), *n*-octyl eicosenoate (2), cholest-7-en-3-one (3), 22, 23-dihydrospirosterone (4), *n*-tetracosanoic acid (5), *n*-triaconatanoic acid (6),  $\beta$ -sitosterol (7), campesterol (8), stigmasterol (9), ergosterol (10), stigmast-7-en-3-ol (11), stigmasterol-3-O-glucopyranoside (12), daucosterol (13), (2S)-1-O-heptatriacontanoyl glycerol (14), bracteanolide A (15). **Conclusion:** Compounds 1-15 were isolated from this plant for the first time.

[Key words] *Murdannia nudiflora*; isolate; purify; chemical constituents; structures

壮药裸花水竹草来源于鸭跖草科的全草。其味甘、淡,性凉,归肺、胃经。具有清肺热,凉血解毒的功效,主治肺热咳嗽、咳血,吐血,咽喉肿痛,目赤肿痛,外用则治疮痈肿痛<sup>[1]</sup>。近年来由于空气污染局势的日益严重,特别是 PM 2.5 颗粒对国民的健康

造成了极大的影响。在呼吸道疾病感染概率不断的攀升背景下,加强传统中草药对呼吸道疾病,特别是对肺炎,肺结核等疾病的预防和治疗具有重要的现实意义。根据《壮族民间用药选编》摘录<sup>[2]</sup>,裸花水竹草是一种可以用于治疗肺结核的民族特色药物。查

[收稿日期] 20151120(007)

[基金项目] 广西中药质量标准研究重点实验室系统性研究项目(桂中重系 201309)

[第一作者] 黄周锋,硕士,助理研究员,从事天然产物化学成分研究,E-mail: ferhung@126.com

[通讯作者] \* 卢文杰,主任药师,从事天然产物化学成分研究,E-mail: luwenjie0771@163.com

阅国内外相关文献,目前对裸花水竹草的记载仅限于其别名、来源、采收加工、药性、功能与主治及分类等<sup>[14]</sup>,未见有关裸花水竹草化学成分的研究报道。因此,有必要对裸花水竹草内在的化学物质基础进行研究,为充分开发和利用该药用资源提供科学依据。本研究采用硅胶柱色谱及重结晶等方法,从裸花水竹草药材中分离得到了 15 个化学成分。其化学成分通过红外(IR),质谱(EI-MS)及核磁(NMR)等波谱学方法分别鉴定为正三十九烷(1),二十烷酸辛酯(2),胆甾-7-烯-3-酮(3),22,23-二氢菠菜甾酮(4),二十四烷酸(5),三十烷酸(6),谷甾醇(7),菜油甾醇(8),豆甾醇(9),麦角甾醇(10),豆甾-7-烯-3-醇(11),豆甾醇-3-O-葡萄糖苷(12),胡萝卜苷(13),二十七烷酸甘油酯(14),bracteanolide A(15)。化合物 1~15 均为首次从该植物分离得到。

### 1 材料

AEL-200 型电子天平及 IR-470 型红外光谱仪(日本岛津公司),5975C°型质谱仪(美国 Agilent Technologies 公司),DRX-500 MHz 型超导核磁共振仪(瑞士布鲁克公司),ZDM-83-1 型电热熔点仪(江苏科教玻璃仪器厂);100~200 目柱色谱硅胶及 HG/T254-2010 型薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂);石油醚(60~90℃),三氯甲烷,乙酸乙酯,甲醇等均为国产分析纯试剂。

裸花水竹草药材采于广西南宁市郊区,由广西中医药研究院何开家主任中药师鉴定为裸花水竹草 *Murdannia nudiflora* 的全草。标本存放于广西中药质量标准重点实验室。

### 2 提取与分离

取裸花水竹草药材粗粉 11.0 kg,用 95% 乙醇加热回流提取 3 次,每次约 2 h,过滤,合并滤液,减压浓缩,得浸膏;浸膏加水使混悬,分别用石油醚、乙酸乙酯萃取,分别得石油醚部位 153 g,乙酸乙酯部位 25.0 g。

取石油醚部位 153 g,经硅胶色谱柱分离,依次用石油醚(60~90℃)-乙酸乙酯(100:0~98:2~95:5~90:10~80:20~70:30)梯度洗脱,经薄层色谱检测,合并相同组分,再经反复硅胶柱色谱分离,得到化合物 1(2.0 g),2(100 mg),3(55 mg),4(24 mg),5(112 mg),6(72 mg),7(1.2 g),8(45 mg),9(1.4 g),10(74 mg),11(36 mg),12 及 13(21 mg);取乙酸乙酯部位 25.0 g,经硅胶色谱柱分离,依次用三氯甲烷-甲醇(95:5~90:10~80:20)梯度洗脱,经薄层色谱检测,合并相同组分,再经反复硅胶柱色谱

得到化合物 14(15 mg),15(30 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1 无色片状结晶(石油醚-乙酸乙酯)。IR(KBr)  $\nu$ : 2 920, 2 848, 1 467, 1 378, 725, 720  $\text{cm}^{-1}$ ;EI-MS  $m/z$  548  $[M]^+$ , 碎片离子峰分别为 520, 492, 477, 464, 449, 435, 421, 407, 393, 379, 365, 351, 337, 323, 309, 295, 281, 267, 253, 239, 225, 211, 197, 183, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57。根据红外谱图可知,该化合物无羟基,羰基,不饱和双键及醚键,仅存在  $\text{CH}_3$  及  $\text{CH}_2$  的吸收峰;质谱谱图中根据  $M-14n$  峰可知,符合长碳链饱和脂肪烃的质谱裂解特征,故鉴定为正三十九烷(*n*-nonatriacontane)。

化合物 2 无色片状结晶(石油醚-乙酸乙酯),红外谱图显示在 1 736  $\text{cm}^{-1}$  处有羰基的吸收峰,因此推测可能为脂肪酸类化合物。EI-MS 谱图显示准分子离子峰  $m/z$  425  $[M+1]^+$ ;碎片离子峰分别为 397, 369, 341, 313, 285, 257, 241, 195, 185, 167, 153, 129, 111, 97, 83, 71, 57;饱和长碳链酯类化合物存在有  $61+14n$  的质谱特征峰,根据  $m/z$  313 可知,该化合物为二十烷酸的酯。因此,根据分子离子的  $[M+1]^+$  峰确定该化合物为二十烷酸辛酯(*n*-octyl arachidate)。

化合物 3 无色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯);mp 145~147℃;EI-MS  $m/z$  384  $[M]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.58(3H, s, H-18), 0.87(6H, d,  $J=6.5$  Hz, H-26, 27), 0.95(3H, d,  $J=6.3$  Hz, H-21), 1.04(3H, s, H-19), 5.21(1H, m, H-7)。<sup>13</sup>C-NMR(125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 38.0(C-1), 40.0(C-2), 212.0(C-3), 44.5(C-4), 30.5(C-5), 117.3(C-6), 14.0(C-7), 49.1(C-8), 34.5(C-9), 21.9(C-10), 39.2(C-11), 43.4(C-12), 55.0(C-13), 22.9(C-14), 27.8(C-15), 56.2(C-16), 12.1(C-17), 12.8(C-18), 36.0(C-19), 24.1(C-20), 39.8(C-21), 27.8(C-22), 22.5(C-23), 22.7(C-24)。以上数据与文献[5]报道一致,故鉴定为胆甾-7-烯-3-酮(cholest-7-en-3-one)。

化合物 4 无色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯);mp 160~162℃;EI-MS  $m/z$  412  $[M]^+$ 。<sup>13</sup>C-NMR(125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 209.7(C-3), 139.9(C-8), 117.1(C-7), 56.5(C-17), 55.4(C-14), 44.2(C-4), 43.8(C-13), 43.3(C-5), 39.6(C-2), 39.5(C-24), 38.5(C-12), 38.1(C-1), 36.5(C-20), 36.2(C-22), 34.3(C-10), 30.4(C-6), 28.3(C-

16), 28.3 (C-25), 24.3 (C-23), 23.3 (C-15), 22.7 (C-27), 22.5 (C-26), 21.8 (C-11), 18.9 (C-21), 12.6 (C-19), 11.9 (C-18)。以上数据与文献[6]报道一致,故鉴定为22,23-二氢菠菜甾酮(22,23-dihydrospinasterone)。

化合物5 白色粉末状固体(石油醚-乙酸乙酯),红外谱图显示在 $1705\text{ cm}^{-1}$ 处有羰基的吸收峰,因此推测可能为脂肪酸类化合物。EI-MS谱图碎片离子峰分别为368, 354, 340, 325, 311, 297, 283, 269, 241, 185, 171, 129, 111, 97, 83, 71, 57;饱和长碳链脂肪酸类化合物存在有 $60+14n$ 的质谱特征峰,根据 $m/z$  368可知,确定该化合物为二十四烷酸(*n*-tetracosanoic acid)。

化合物6 白色粉末状固体(石油醚-乙酸乙酯),红外谱图显示在 $1706\text{ cm}^{-1}$ 处有羰基的吸收峰,因此推测可能为脂肪酸类化合物。EI-MS谱图碎片离子峰分别为452, 424, 396, 368, 353, 325, 297, 283, 269, 241, 227, 199, 185, 171, 153, 129, 111, 97, 83, 71, 69, 57;饱和长碳链脂肪酸类化合物存在有 $60+14n$ 的质谱特征峰,根据 $m/z$  452可知,确定该化合物为三十烷酸(*n*-triaconatanoic acid)。

化合物7 无色针状结晶(乙酸乙酯);mp  $139\sim 141\text{ }^\circ\text{C}$ ;EI-MS  $m/z$  414  $[\text{M}]^+$ ;质谱谱图与 $\beta$ -谷甾醇的标准谱图一致,且与其标准品的TLC对照,Rf值一致,且混合熔点不下降,故鉴定为 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

化合物8 无色针状结晶(乙酸乙酯);mp  $155\sim 157\text{ }^\circ\text{C}$ ;EI-MS  $m/z$  400  $[\text{M}]^+$ ,碎片离子峰分别为382, 367, 340, 315, 289, 273, 255, 231, 213, 199, 185, 173, 159, 145, 133, 119, 107, 95, 81, 69, 55, 43。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.31 (1H, d,  $J=2.4\text{ Hz}$ , H-6), 3.55 (1H, m, H-3), 1.12 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d,  $J=6.6\text{ Hz}$ , H-21), 0.86 (3H, d,  $J=5.1\text{ Hz}$ , H-26), 0.82 (3H, d,  $J=5.1\text{ Hz}$ , H-27), 0.75 (3H, d,  $J=7.3\text{ Hz}$ , H-28), 0.69 (3H, s, H-18)。以上数据与文献[7-8]报道一致,故鉴定为菜油甾醇(*campesterol*)。

化合物9 无色针状结晶(乙酸乙酯);mp  $168\sim 171\text{ }^\circ\text{C}$ ;EI-MS  $m/z$  412  $[\text{M}]^+$ ,碎片离子峰分别为394, 381, 369, 351, 329, 271, 255, 213, 187, 173, 159, 145, 133, 119, 107, 95, 81, 69, 55。与豆甾醇对照品进行TLC检测,Rf值一致,且混合熔点不下降,故鉴定为豆甾醇(*stigmaterol*)。

化合物10 无色针状结晶(乙酸乙酯);mp

$152\sim 154\text{ }^\circ\text{C}$ ;EI-MS  $m/z$  396  $[\text{M}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.44 (1H, dd,  $J=2.3, 5.5\text{ Hz}$ , H-7), 5.10 (1H, dd,  $J=6.8, 15.0\text{ Hz}$ , H-23), 4.97 (1H, dd,  $J=7.4, 15.0\text{ Hz}$ , H-22), 2.30 (1H, dd,  $J=2.3, 12.5\text{ Hz}$ , H-4 $\alpha$ ), 2.11 (1H, t,  $J=12.5\text{ Hz}$ , H-4 $\beta$ ), 0.93 (3H, d,  $J=6.4\text{ Hz}$ , H-21), 0.85 (3H, s, H-19), 0.78 (3H, d,  $J=6.6\text{ Hz}$ , H-28), 0.70 (3H, d,  $J=6.6\text{ Hz}$ , H-26), 0.69 (3H, d,  $J=6.5\text{ Hz}$ , H-27), 0.54 (3H, s, H-18)。 $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 142.0 (C-8), 140.5 (C-5), 135.8 (C-22), 132.2 (C-23), 120.0 (C-6), 116.0 (C-7), 70.0 (C-3), 56.0 (C-17), 55.1 (C-14), 46.8 (C-9), 42.5 (C-13, 24), 40.8 (C-4, 20), 39.0 (C-12), 38.7 (C-1), 37.0 (C-10), 33.0 (C-25), 32.0 (C-2), 28.0 (C-16), 23.3 (C-11), 21.1 (C-15, 21), 19.5 (C-26), 19.0 (C-27), 17.4 (C-28), 16.1 (C-19), 12.5 (C-18)。以上数据与文献[9]报道一致,故鉴定为麦角甾醇(*ergosterol*)。

化合物11 无色针状结晶(甲醇-乙酸乙酯);mp  $156\sim 158\text{ }^\circ\text{C}$ ;EI-MS  $m/z$  414  $[\text{M}]^+$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 37.0 (C-1), 31.0 (C-2), 72.9 (C-3), 40.4 (C-4), 46.0 (C-5), 26.9 (C-6), 120.0 (C-7), 140.0 (C-8), 50.1 (C-9), 34.5 (C-10), 21.5 (C-11), 40.0 (C-12), 43.0 (C-13), 55.8 (C-14), 23.0 (C-15, 28), 28.1 (C-16), 56.4 (C-17), 12.1 (C-18, 29), 13.1 (C-19), 36.5 (C-20), 19.2 (C-21, 27), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 46.2 (C-24), 29.6 (C-25), 20.0 (C-26)。以上数据与文献[10]报道一致,故鉴定为豆甾-7-烯-3-醇(*stigmast-7-en-3-ol*)。

化合物12,13 白色粉末状结晶(三氯甲烷-甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO)  $\delta$ : 5.32 (1H, s, H-6), 1.53~1.36 (6H, m,  $2\times\text{-CH}_3$ ), 1.33~1.01 (9H, m,  $3\times\text{-CH}_3$ ), 0.99 (3H, d,  $J=6.4\text{ Hz}$ ,  $\text{-CH}_3$ ), 0.95 (3H, s,  $\text{-CH}_3$ ), 0.89 (3H, d,  $J=6.4\text{ Hz}$ ,  $\text{-CH}_3$ ), 0.84~0.76 (9H, m,  $3\times\text{CH}_3$ ), 0.65 (3H, d,  $J=16.1\text{ Hz}$ ,  $\text{-CH}_3$ )。 $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, DMSO)  $\delta$ : 100.8 (C-1'), 73.5 (C-2'), 77.0 (C-3, 3'), 70.1 (C-4'), 76.8 (C-5'), 61.1 (C-6'), 36.9 (C-1), 29.3 (C-2), 38.4 (C-4), 140.5 (C-5), 121.3 (C-6), 31.5 (C-7), 31.4 (C-8), 49.7 (C-9), 36.3 (C-10), 22.7 (C-11), 41.8 (C-13), 55.4 (C-14), 25.0 (C-15), 27.9 (C-16), 56.3 (C-17), 11.9 (C-18), 19.2 (C-19), 20.7 (C-21), 138.2 (C-22),

128.9(C-23), 50.7(C-24), 30.9(C-25), 19.0(C-26), 21.2(C-27), 25.4(C-28), 12.2(C-29), 56.2, 55.5, 45.2, 41.9, 35.6, 33.4, 28.7, 28.6, 24.0, 21.0, 20.5, 20.1, 19.8, 18.9, 18.8, 18.7, 18.6, 18.2, 17.5, 15.4, 15.3, 11.8, 11.7。以上数据与文献[11]一致,鉴定化合物**12**及化合物**13**为豆甾醇-3-*O*-葡萄糖苷(stigmasterol-3-*O*-glucopyranoside)及胡萝卜苷(daucosterol)的混合物。

化合物**14** 白色粉末状结晶(三氯甲烷-甲醇);mp 63~65 °C;EI-MS  $m/z$  484 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.14~4.04 (2H, m, H-1'), 3.88~3.82 (1H, m, H-2'), 3.61 (1H, dt,  $J$  = 11.5, 6.1 Hz, H-3'b), 3.52 (1H, dd,  $J$  = 11.5, 6.1 Hz, H-3'a), 2.34~2.27 (2H, m, H-2), 1.62~1.54 (2H, m, H-3), 1.30~1.15 (46H, m, H-4~H-26), 0.84 (3H, q,  $J$  = 7.0 Hz, H-27)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 174.6(C-1), 70.2(C-2'), 65.2(C-1'), 63.4(C-3'), 34.2(C-2), 32.0(C-3), 29.8~29.7(C-4~19), 29.5(C-20), 29.4(C-21), 29.3(C-22), 29.2(C-23), 24.9(C-24), 22.8(C-25), 14.2(C-27)。以上数据与文献[12]报道一致,故鉴定为二十七烷酸甘油酯((2*S*)-1-*O*-heptatriacontanoyl glycerol)。

化合物**15** 黄色粉末状固体(甲醇-三氯甲烷);EI-MS  $m/z$  209 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, MeOD) δ: 7.21 (1H, d,  $J$  = 2.0 Hz, H-2'), 7.19 (1H, dd,  $J$  = 8.3, 2.0 Hz, H-6'), 6.83 (1H, d,  $J$  = 8.3 Hz, H-5'), 6.46 (1H, s, H-5), 6.25 (1H, s, H-3)。<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CH<sub>3</sub>OD) δ: 174.6(C-2), 166.4(C-4), 150.9(C-4'), 147.2(C-3'), 123.1(C-1'), 122.8(C-6'), 117.0(C-5'), 116.4(C-2'), 112.3(C-3), 100.4(C-5)。以上数据与文

献[13]一致,鉴定为 bracteanolide A。

[参考文献]

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 第8册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999: 306.
- [2] 方鼎,罗金裕,苏广洵,等. 壮族民间用药选编(上册)[M]. 南宁:广西民族出版社,1985: 241.
- [3] 广西壮族自治区中医药研究所. 广西药用植物名录[M]. 南宁:广西人民出版社,1986: 349.
- [4] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编(下册)[M]. 2版. 北京:人民卫生出版社,1996: 262.
- [5] Frederic D, Charles H, Jean-Pierre R, et al. Synthesis of a tritiated 3-dehydroecdysteroid putative precursor of ecdysteroid biosynthesis in *Locusta migratoria* [J]. Tetrahedron, 1991, 47(34): 7067-7080.
- [6] 丁立生,陈耀祖,吴凤镠. 岩筋菜的化学成分研究[J]. 中国中药杂志,1991,16(5): 289-290.
- [7] 冯献起,顾明广,王聪,等. 红树林植物露兜筋果实的化学成分研究[J]. 应用化工, 2013, 42(6): 1154-1155, 1158.
- [8] 王贱荣,张健,殷志琦,等. 酸枣仁的化学成分[J]. 中国天然药物, 2008, 6(4): 268-270.
- [9] 沈云修,荣先国,高宗华. 竹黄的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(9): 674-676.
- [10] 张锦文,郭洁茹,唐菲,等. 大接骨丹化学成分研究[J]. 中药材, 2010, 33(11): 1725-1727.
- [11] 苏艳芳,张新鑫,杨静,等. 苏木蓝化学成分的研究[J]. 中草药,2004, 35(6): 608-611.
- [12] Qi S H, Zhang S, Huang J S, et al. Glycerol derivatives and sterols from *Sargassum parvivesiculosum* [J]. Chem Pharm Bull, 2004, 52(8): 986-988.
- [13] Wang G J, Chen S M, Chen W C, et al. Selective inducible nitric oxide synthase suppression by new bracteanolides from *Murdannia bracteata* [J]. J Ethnopharm, 2007, 112(2): 221-227.

[责任编辑 邹晓翠]