瑶药穿心风的化学成分研究

黄艳[1,2],李星宇[1,2],刘元[1,2*],刘布鸣[1,2],宋志钊[1,2],林霄[1,2],文志云[1,2]
(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**:研究瑶药穿心风 *Amydrium hainanense* 的化学成分。**方法**:采用硅胶柱色谱和重结晶方法进行分离纯化成分,根据理化性质和波谱数据鉴定其结构。**结果**:分离得到了 7 个化合物,分别鉴定为:5α,8α-过氧麦角甾-6,22*E*-二烯-3β-醇(**1**),axinysterol (**2**),大黄素(**3**),齐墩果酸(**4**),乌苏酸(**5**),豆甾醇(**6**),β-谷甾醇(**7**)。**结论**:所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 天南星科;穿心风;5α,8α-过氧麦角甾-6,22E-二烯-3β-醇;axinysterol
[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2014)03-0046-03
[doi] 10.11653/syfj2014030046

Chemical Constituents of *Amydrium hainanense*

HUANG Yan[1,2], *LI Xing-yu*[1,2], *LIU Yuan*[1,2*], *LIU Bu-ming*[1,2],
SONG Zhi-zhao[1,2], *LIN Xiao*[1,2], *WEN Zhi-yun*[1,2]
(1. *Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences*, *Nanning* 530022, *China*;
2. *Guangxi Key Laboratory of Tradtitonal Chinese Medicine Quality Standards*, *Nanning* 530022, *China*)

[**Abstract**] **Objective**: To investigate the chemical constituents of *Amydrium hainanense*. **Method**: The chemical constituents were separated and purified by silica gel column chromatography and recrytallization and their structures were determined by physical constants and spectral analyses. **Result**: Seven compounds were isolated and identified as 5α, 8α-epidioxy-ergosta-6, 22*E*-dien-3β-ol (**1**), axinysterol (**2**), emodin (**3**), oleanic acid (**4**), ursolic acid (**5**), stigmasterol (**6**), β-sitosterol (**7**). **Conclusion**: All the compounds are isolated from *A.*

[收稿日期] 20130415(021)
[基金项目] 广西科技攻关项目(桂科攻 11107010-3-4);广西青年基金项目(桂科基 0991040)
[第一作者] 黄艳,硕士,助理研究员,从事中药、天然药化学成分与质量标准研究,Tel:0771-5883405,E-mail:hy2002-2006@ 163. com
[通讯作者] * 刘元,高级实验师,从事中药药理学研究与新药开发,Tel:0771-5868275,E-mail:liuyuan0821@ vip. 163. com

[10] 刘超,王洪庆,李保明,等. 紫芝的化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2007,32(3):235.
[11] 刘汉彬,包海鹰,崔宝凯. 椭圆嗜蓝孢孔菌子实体的化学成分[J]. 菌物学报,2011, 30(3):459.
[12] 张鹏,包海鹰,图力古尔. 珊瑚状猴头菌子实体化学成分研究(I)[J]. 中草药, 2012, 43(12):2356.
[13] 吕子明,姜永涛,吴立军,等. 人工蛹虫草子实体化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(24):2914.
[14] 赵芬,李晔,刘超,等. 硬孔灵芝的化学成分研究[J]. 菌物学报,2009,28(3):407.
[15] 冯薇. 层孔菌属药用真菌阿里红和木蹄的化学成分与生物活性研究[D]. 北京:北京协和医学院, 2010.
[16] 吴霞, 杨峻山, 董悦生. 阿里红化学成分的研究(Ⅰ)[J]. 中草药, 2005,36(6):811.
[17] Tan J W, Dong Z J, Liu J K. New cerebrosides from the Basidiomycete *Cortinarius tenuipes*[J]. Lipids, 2003, 38:81.
[18] 梁利岩,邓松之,章 勤,等. 南海绣球海绵 *Iotrochita ridley* 化学成分的研究[J]. 中国海洋药物, 2000,19(6):1.
[19] Zheng S Z, Yang H P, Ma X M, et al. Two new polyporusterones from *Polyporus umbellatus* [J]. Nat Prod Res,2004,18(5):403.

[责任编辑 邹晓翠]

hainanense for the first time.

[**Key words**] Araceae; *Amydrium hainanense*; 5α, 8α-epidioxy-ergosta-6, 22*E*-dien-3β-ol; axinysterol

瑶药穿心风系天南星科植物穿心风的全株,是传统瑶药"七十二风"中的穿心风[1],为我国特有植物,主要分布在湖南南部、广西、广东至云南东南部,民间习用以治疗治胃炎、胃溃疡、胆囊炎、风湿痹痛等症,但其化学成分尚未见文献报道。为明确该药材药效物质基础,更合理地开发和利用该药用资源,本研究对穿心风的石油醚部位提取物的化学成分进行了研究,分离得到了 7 个化合物,分别鉴定为:5α,8α-过氧麦角甾-6,22E-二烯-3β-醇(5α,8α-epidioxy-ergosta-6,22E-dien-3β-ol,**1**),axinysterol(**2**),大黄素(emodin,**3**),齐墩果酸(oleanic acid,**4**),乌苏酸(ursolic acid,**5**),豆甾醇(stigmastero,**6**),β-谷甾醇(β-sitosterol,**7**)。所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

1 材料

国产 X-4 型熔点仪测定(上海精科物理光学仪器厂);RE-52A 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂),Bruker DRX-500 MHz 超导核磁共振仪,Bruker AM-400 MHz 超导核磁共振仪,Agilent 5973N 气相色谱/四级杆质谱联用仪;柱色谱和薄层色谱用硅胶由青岛海洋化工厂生产,所用试剂均为分析纯。

穿心风干燥枝叶,采集于广西金秀,经广西中医药研究院中药研究所黄云峰助理研究员鉴定为天南星科穿心风 *Amydrium hainanense* (Ting et T. L. Wu ex H. Li) H. Li。

2 提取与分离

穿心风根干燥枝叶 5.0 kg,阴干,粉碎,95% 乙醇加热回流提取 2 次,每次 3 h,合并提取液,减压回收乙醇得浸膏 4.8 kg。依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯萃取,回收溶剂后分别得提取物 43.6,31.3,28.1 g。石油醚部位经硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(100:0 ~ 0:100)梯度洗脱,第 10 ~ 17 流份(石油醚-醋酸乙酯 95:5)经重结晶得化合物 **6**(38 mg);第 33 ~ 42 流份(石油醚-醋酸乙酯 90:10)经重结晶得化合物 **7**(53 mg);第 89 ~ 118 流份(石油醚-醋酸乙酯 85:15)经反复硅胶和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、重结晶和制备液相色谱分离得化合物 **1**(10 mg),**2**(5 mg),化合物 **3**(14 mg),化合物 **4**(16 mg),化合物 **5**(14 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 无色晶体(醋酸乙酯),mp 175 ~ 177 ℃。EI-MS *m/z*: 428 [M]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.48 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-7), 6.22 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-6), 5.20 (1H, dd, *J* = 15.0, 7.5 Hz, H-23), 5.13 (1H, dd, *J* = 15.0, 7.5 Hz, H-22), 3.95 (1H, m, H-3), 0.98 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-21), 0.88 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-28), 0.86 (3H, s, H-19), 0.81 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-27 or 26), 0.79 (3H, s, H-18); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 36.9 (C-1), 30.0 (C-2), 66.4 (C-3), 34.6 (C-4), 82.1 (C-5), 135.2 (C-6), 130.7 (C-7), 79.4 (C-8), 51.0 (C-9), 36.8 (C-10), 20.6 (C-11), 39.3 (C-12), 44.5 (C-13), 51.6 (C-14), 23.4 (C-15), 28.6 (C-16), 56.1 (C-17), 12.8 (C-18), 18.1 (C-19), 39.7 (C-20), 20.8 (C-21), 135.4 (C-22), 132.2 (C-23), 42.7 (C-24), 33.0 (C-25), 19.6 (C-26), 19.9 (C-27), 17.5 (C-28)。以上数据与文献[2]报道的 5α,8α-过氧麦角甾-6,22*E*-二烯-3β-醇一致。

化合物 **2** 白色粉末,mp 114 ~ 116 ℃。EI-MS *m/z*: 426 [M]$^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.49 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-7), 6.23 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-6), 5.24 (1H, dd, *J* = 15.0, 7.5 Hz, H-23), 5.21 (1H, dd, *J* = 15.0, 7.5 Hz, H-22), 4.68 (br s, H-26), 3.95 (1H, m, H-3), 1.66 (s, H-27), 1.06 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-28), 0.98 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-21), 0.86 (3H, s, H-19), 0.79 (3H, s, H-19); ^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 34.9 (C-1), 30.0 (C-2), 66.5 (C-3), 37.2 (C-4), 82.2 (C-5), 135.2 (C-6), 130.8 (C-7), 79.5 (C-8), 51.1 (C-9), 36.9 (C-10), 20.6 (C-11), 39.4 (C-12), 44.6 (C-13), 51.7 (C-14), 23.4 (C-15), 28.6 (C-16), 56.3 (C-17), 13.0 (C-18), 18.1 (C-19), 39.7 (C-20), 20.8 (C-21), 135.4 (C-22), 132.0 (C-23), 43.7 (C-24), 150.1 (C-25), 109.2 (C-26), 20.7 (C-27), 18.9 (C-28)。以上数据与文献[3]报道的 axinysterol 一致。

化合物 **3** 白色粉末。黄色针晶(甲醇)。EI-MS *m/z*: 270 [M]$^+$; ^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) 2.40 (3H, s, CH_3), 6.58 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-7), 7.03 (1H, s, H-2), 7.18 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-5), 7.55 (1H, s, H-4)。^{13}C-NMR (125 MHz,

$CDCl_3$) δ: 21.9 (3-CH_3), 162.1 (C-1), 124.4 (C-2), 148.1 (C-3), 121.0 (C-4), 109.3 (C-5), 165.3 (C-6), 108.5 (C-7), 165.3 (C-8), 190.4 (C-9), 182.6 (C-10), 133.2 (C-4a), 109.3 (C-8a), 113.4 (C-9a), 135.2 (C-10a)。以上数据与文献[4-5]报道的大黄素一致。

化合物 4 白色针晶, mp > 300 ℃。EI-MS *m/z*: 456 [M]$^+$。^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 0.84, 0.88, 0.94, 0.97, 0.99, 1.02, 1.18 (各 3H, s, 7 × CH_3), 5.49 (1H, m)。^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 39.0 (C-1), 28.4 (C-2), 78.2 (C-3), 42.1 (C-4), 55.9 (C-5), 18.8 (C-6), 33.3 (C-7), 39.4 (C-8), 48.2 (C-9), 37.4 (C-10), 23.8 (C-11), 122.6 (C-12), 144.8 (C-13), 42.1 (C-14), 28.1 (C-15), 23.9 (C-16), 46.6 (C-17), 42.1 (C-18), 46.6 (C-19), 30.0 (C-20), 34.3 (C-21), 33.4 (C-22), 28.8 (C-23), 16.5 (C-24), 15.6 (C-25), 17.5 (C-26), 26.2 (C-27), 180.1 (C-28), 33.2 (C-29), 23.9 (C-30)。以上数据与文献[6]报道的齐墩果酸一致。

化合物 5 白色无定型粉末, mp > 300 ℃, ^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ: 5.24 (1H, m), 3.20 (1H, m), 0.78 (3H, s), 0.82 (3H, s), 0.87 (3H, d, J = 6.4 Hz), 0.94 (3H, s), 0.95 (3H, d, J = 6.4 Hz), 0.98 (3H, s), 1.10 (3H, s); ^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6) δ: 39.5 (C-1), 28.5 (C-2), 79.3 (C-3), 39.5 (C-4), 55.9 (C-5), 17.4 (C-6), 39.2 (C-7), 39.7 (C-8), 48.4 (C-9), 39.3 (C-10), 23.9 (C-11), 126.1 (C-12), 138.8 (C-13), 40.0 (C-14), 28.6 (C-15), 28.5 (C-16), 48.2 (C-17), 53.5 (C-18), 39.6.6 (C-19), 39.7 (C-20), 27.8 (C-21), 39.2 (C-22), 28.6 (C-23), 15.8 (C-24), 16.1 (C-25), 17.4 (C-26), 24.0 (C-27), 181.3 (C-28), 17.4 (C-29), 21.5 (C-30)。以上数据与文献[7-8]报道的乌苏酸一致。

化合物 6 无色针状结晶 ($CHCl_3$ – CH_3OH 1∶1), mp 165 ~ 167 ℃。^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.35 (1H, s, H-6), 5.15 (1H, dd, J = 15.0, 8.4 Hz, H-22), 5.02 (1H, dd, J = 15.0, 8.4 Hz, H-23), 3.52 (1H, m)。^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 37.4 (C-1), 31.8 (C-2, 8, 25), 71.9 (C-3), 42.4 (C-4), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 31.8 (C-7), 50.3 (C-9), 36.3 (C-10), 21.2 (C-11, 27), 39.6 (C-12), 42.2 (C-13), 56.1 (C-14), 24.5 (C-15), 29.0 (C-16), 56.9 (C-17), 12.0 (C-18), 19.5 (C-19), 40.6 (C-20), 21.2 (C-21), 138.5 (C-22), 129.4 (C-23), 24.5 (C-24), 19.1 (C-26), 25.5 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献[9-10]报道的豆甾醇基本一致。

化合物 7 无色针状结晶, mp 128 ~ 129 ℃, Libermann-Berchard 反应呈阳性, 提示分子中具有甾体母核, 10% 硫酸乙醇溶液显色为紫红色。与对照品 β-谷甾醇的薄层具有相同的 Rf 值, 与 β-谷甾醇对照品混合测熔点不下降, 故鉴定化合物 **7** 为 β-谷甾醇。

[参考文献]

[1] 戴斌, 李钊东, 丘翠嫦, 等. "虎牛钻风"类传统瑶药的调查研究[J]. 中国民族民间医药杂志, 1998, 31(2): 28.

[2] 张鹏, 包海鹰, 图力古尔. 珊瑚状猴头菌子实体化学成分研究(Ⅰ)[J]. 中草药, 2012, 43(12): 2356.

[3] Kazuo Iguchi, Hiromi Shimura, Zhi Yang, et al. A new 5α, 8α-epidioxy sterol from the *Okinawan marine* sponge of the *Axinyssa* genus[J]. Steroids, 1993, 58(9): 410.

[4] 刘文庸, 陈伟光, 张卫东, 等. 土贝母化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2004, 29(10): 953.

[5] 彭涛, 邢煜君, 张前军, 等. 石龙芮化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(6): 66.

[6] 潘萍, 孙启时. 大叶紫珠的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(9): 565.

[7] 卢汝梅, 廖彭莹, 陆桂枝, 等. 茶荚蒾化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(18): 104.

[8] 付小梅, 王峥涛. 栀子中的三萜类成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(16): 106.

[9] 张晓琦, 戚进, 叶文才, 等. 苍耳茎化学成分的研究[J]. 中国药科大学学报, 2004, 35(5): 404.

[10] 杨爱梅, 王丽丽. 高原天名精化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(9): 101.

[责任编辑 邹晓翠]