

阔叶五层龙石油醚部位化学成分研究

周世良¹, 李君丽², 王燕³, 原源⁴, 陈程², 孙连娜^{2*}

(1. 成都军区机关医院, 成都 610011;

2. 第二军医大学药学院生药教研室, 上海 200433; 3. 福建卫生职业技术学院药学院, 福州 350101;

4. 解放军第八五医院药剂科, 上海 200052)

[摘要] 目的: 研究阔叶五层龙石油醚部位的化学成分。方法: 采用硅胶柱、Sephadex LH-20 等分离手段相结合对五层龙石油醚部位化学成分进行分离纯化, 根据理化性质和现代波谱技术相结合, 对得到的单体成分进行结构鉴定。结果: 从五层龙石油醚部位分离得到 11 个化合物, 分别为 β -谷甾醇(β -sitosterol, **1**)、二十三烷(tricosane, **2**)、十六烷酸(hexadecanoic acid, **3**)、十七烷酸(heptadecanoic acid, **4**)、二十烷酸(arachidic acid, **5**)、二十一烷酸(n-heneicosanoic acid, **6**)、十七烷醇(heptadecanol, **7**)、二十三烷醇(tricosanol, **8**)、二十五烷醇(pentacosanol, **9**)、pipericine(**10**)、4-cumylphenol(**11**)。结论: 化合物 **2**~**11** 均为科内首次分离得到。

[关键词] 阔叶五层龙; 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(2013)24-0129-04

[doi] 10.11653/syjf2013240129

Studies on Chemical Constituents of Petroleum Ether Portion of *Salacia amplifolia*

ZHOU Shi-liang¹, LI Jun-li², WANG Yan³, YUAN Yuan⁴, CHEN Cheng², SUN Lian-na^{2*}

(1. Office Hospital of Chengdu Military Command, Chengdu 610011, China;

2. Department of Pharmacognosy, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China; 3. Department of Pharmacy, Fujian Health College, Fuzhou 350101, China;

4. Department of Pharmacy, People's Liberation Army 85 Hospital, Shanghai 200052, China)

[Abstract] **Objective:** To study chemical constituents of petroleum ether portion of *Salacia amplifolia*. **Method:** The petroleum ether portion was separated and purified by silica gel column chromatography and Sephadex LH-20. The chemical structures of isolated compounds were identified by their spectral data (¹H-NMR, ¹³C-NMR) and comparison with literature. **Result:** Eleven compounds were isolated from the petroleum ether portion. They were identified as β -sitosterol (**1**), tricosane (**2**), hexadecanoic acid (**3**), heptadecanoic acid (**4**), arachidic acid (**5**), n-heneicosanoic acid (**6**), heptadecanol (**7**), tricosanol (**8**), pentacosanol (**9**), pipericine (**10**), 4-cumylphenol (**11**). **Conclusion:** The compounds **2-11** were isolated for the first time from this Family.

[Key words] *Salacia amplifolia*; chemical constituents; structural identification

阔叶五层龙为翅子藤科五层龙属植物, 该属植物约有 200 多种, 主要分布于热带和亚热带地区, 如印度, 斯里兰卡, 中国南部及东南亚国家。我国约有 10 种, 主要分布于广东、广西、贵州、海南及云南等

省区^[1]。五层龙作为国外传统药用植物, 治疗糖尿病、肥胖等疾病已有悠久的历史^[2-3]。

国外对五层龙属的多种植物的化学成分进行了较为深入的研究, 发现该属植物的化学成分类型多

[收稿日期] 20130305(012)

[基金项目] 上海市科委资助课题(08DZ1971503); 上海市卫生局局级科研项目第 64 项(2011 年)

[第一作者] 周世良, 主管药师, Tel: 021-81871304, E-mail: jz0726@163.com

[通讯作者] * 孙连娜, 副教授, 从事中药资源及其品质评价研究, E-mail: sssnmr@yahoo.com.cn

种多样,主要化合物类型有三萜、黄酮、硫糖、木脂素及多元醇类^[4-9]。但国内对阔叶五层龙化学成分的研究报道还很少,因此针对其治疗糖尿病的用药历史,笔者对阔叶五层龙的化学成分进行了系统研究。

1 材料

VarianMAT-212 型质谱仪, Bruker-speckospin AC-600P 型核磁共振仪(600 M), Yanaco 显微熔点测定仪(温度计未校正), 色谱显色剂:紫外灯(254, 365 nm), 碘蒸气, 10% 硫酸乙醇溶液; 柱色谱硅胶和薄层硅胶均为山东烟台江友硅胶开发有限公司生产; Sephadex LH-20(20 ~ 80 μm), Pharmacia Biotech 公司生产, 其余试剂均为分析纯。

阔叶五层龙药材于 2008 年 5 月采集自海南兴隆县, 经第二军医大学长征医院药学部主任陈万生教授鉴定为翅子藤科五层龙属植物阔叶五层 *Salacia amplifolia* Merr. ex Chun et How 的根, 标本存放于第二军医大学药学院生药教研室。

2 提取与分离

将阔叶五层龙干燥根药材 22 kg, 粉碎, 15 倍体积 80% 乙醇溶液, 60 °C 回流提取 3 次, 提取液经减压浓缩后得流浸膏 1.25 kg, 得率 5.68%。流浸膏加水(3 000 mL)混悬, 依次分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇(水饱和)萃取, 回收萃取溶剂得到 4 个萃取部位。其中, 石油醚部位 45 g, 乙酸乙酯部位 165 g, 正丁醇部位 165 g, 水部位 875 g。

石油醚部位 40 g, 经石油醚与丙酮的混合溶剂溶解, 加入 100 ~ 200 目硅胶 50 g 拌样, 挥干溶剂后, 进行硅胶柱色谱(色谱柱直径 7 cm, 硅胶 100 ~ 200 目), 硅胶用量为 500 g。分别以不同比例的石油醚-丙酮(50:1, 40:1, 30:1)梯度洗脱, 采用薄层色谱硅胶板展开, 多种显色方法检测, 合并相似的流份, 分为 Fr1-Fr5 共 5 部分。Fr1 经硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮(100:1, 50:1, 30:1)梯度洗脱, 得到化合物 1(800 mg); Fr2 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(30:1, 20:1, 10:1)梯度洗脱, 然后使用 Sephadex LH-20, 以石油醚-二氯甲烷-甲醇(2:1:1)洗脱, 然后再次用硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(10:1, 7:1)洗脱, 得到化合物 3(25 mg), 4(40 mg), 5(30 mg), 6(35 mg); Fr3 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(20:1, 10:1, 7:1, 5:1)梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20, 二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱, 得到化合物 7(20 mg), 8(25 mg), 9(45 mg); Fr4 经 Sephadex LH-20, 二氯甲烷-甲醇(1:1)洗脱, 然后过硅胶柱色谱, 以石油醚-二氯甲烷(10:1, 5:1, 3:1)梯度洗脱, 得到化合物 10(35

mg), 11(25 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 无色针状结晶(乙酸乙酯), mp 138 ~ 140 °C。ESI-MS: m/z 415.0 [M + H]⁺, 437 [M + Na]⁺。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃, δ): 5.36(1H, d, J = 3.6 Hz, H-6), 3.50(1H, m, H-3), 2.29 ~ 0.99(29H, m), 0.95 ~ 0.69(3H \times 6, H-18, H-19, H-21, H-26, H-27, H-29)。上述数据与文献[10]对照基本一致。因此确定化合物 1 为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物 2 白色粉末。易溶于石油醚、三氯甲烷。ESI-MS: m/z 323.5 [M - H]⁻, 相对分子质量为 324。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃, δ): 1.28(2H \times 21, br s, H-2 ~ H-22), 1.00(3H \times 2, t, J = 7.2 Hz, H-1, H-23)。化合物 2 的波谱数据与文献[11]对照, 与二十三烷的数据基本一致, 确定化合物 2 为二十三烷(tricosane)。

化合物 3 白色粉末。易溶于石油醚、三氯甲烷。ESI-MS: m/z 255.5 [M - H]⁻ 显示相对分子质量为 256。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃, δ): 2.36(2H, t, J = 7.8 Hz, H-2), 1.64(2H, p, J = 7.8 Hz, H-3), 1.27(2H \times 12, br s, H-4 ~ H-15), 0.89(3H, t, J = 7.2 Hz, H-16)。以上数据与文献[12]对照, 与十六烷酸的数据基本一致。在高效薄层色谱硅胶板上展开, 其 R_f 值与显色行为与十六烷酸对照品均一致。确定化合物 3 为十六烷酸(hexadecanoic acid)。

化合物 4 白色粉末。ESI-MS m/z 269.2 [M - H]⁻。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃, δ): 0.89(3H, t, J = 6.6 Hz, H-17), 2.35(2H, t, J = 7.2 Hz, H-1), 1.67(2H, m, H-2); ¹³C-NMR(150 MHz, CDCl₃, δ): 180.2(C-1), 33.9(C-2), 31.9(C-3), 24.7(C-15), 22.7(C-16), 14.2(C-17)。因此确定该化合物 4 为十七烷酸(heptadecanoic acid)。

化合物 5 白色粉末, 易溶于三氯甲烷。ESI-MS: m/z 311.2 [M - H]⁻, 相对分子质量为 312。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃, δ): 2.38(2H, t, J = 7.2 Hz, H-2), 1.65(2H, p, J = 7.8 Hz, H-3), 1.26(2H \times 18, br s, H-4 ~ H-19), 0.87(3H, t, J = 7.2 Hz, H-20)。将化合物 5 与二十烷酸标准品在高效薄层色谱硅胶板上展开, 其 R_f 值与显色行为均一致。因此确定化合物 5 为二十烷酸(arachidic acid)。

化合物 6 白色粉末, 溶于氯仿。ESI-MS m/z : 327.1 [M + H]⁺, 325.1 [M - H]⁻, 由此得出相对

分子质量为 326, 结合¹H-NMR 谱和¹³C-NMR 谱得出分子式为 C₂₁H₄₂O₂。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 2.39 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-2), 1.67 (2H, p, *J* = 7.8 Hz, H-3), 1.29 (2H × 18, br s, H-4 ~ H-20), 0.90 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-21), 初步推测为二十一烷酸。以上数据与文献[13]对照, 与二十一烷酸的理化数据基本一致。且将化合物 **6** 与二十一烷酸标准品在高效薄层色谱硅胶板上展开, 其 R_f 值与显色行为均一致。因此确定化合物 **6** 为二十一烷酸 (n-heneicosanoic acid)。

化合物 **7** 白色粉末。ESI-MS *m/z* 255.3 [M - H]⁻。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.89 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-17), 2.38 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-1), 1.65 (2H, m, H-2); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 63.2 (C-1), 31.5 (C-2), 32.0 (C-3), 24.6 (C-15), 22.3 (C-16), 14.1 (C-17)。确定该化合物为十七烷醇 (heptadecanol)。

化合物 **8** 白色粉末。ESI-MS: *m/z* 341.3 [M + H]⁺, 339.3 [M - H]⁻, 显示相对分子质量为 340。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 3.65 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-1), 1.58 (2H, p, *J* = 7.2 Hz, H-2), 1.27 (2H × 20, br s, H-3 ~ H-22), 0.88 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-23); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 63.1 (C-1), 32.8 (C-2), 31.9 (C-21), 29.7 (C-4 ~ C-19), 29.4 (C-20), 25.7 (C-3), 22.7 (C-22), 14.1 (C-23)。以上数据与文献[14]对照, 与二十三烷醇的理化数据基本一致。根据以上数据, 确定化合物 **8** 为二十三烷醇 (tricosanol)。

化合物 **9** 白色粉末。ESI-MS: *m/z* 391.3 [M + Na]⁺, 367.3 [M - H]⁻, 显示相对分子质量为 368。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 3.65 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-1), 1.57 (2H, p, *J* = 7.2 Hz, H-2), 1.26 (2H × 22, br s, H-3 ~ H-24), 0.88 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-25), 3.65 有 1 个连氧的 -CH₂, 1.57 有 1 个 -CH₂, 1.26 (2H × *n*, br s) 有一系列的 -CH₂, 0.88 有 1 个 -CH₃, 共同组成长直链 -OCH₂(CH₂)_{*n*}CH₃ 的结构。初步确定化合物 **9** 为饱和和长直链脂肪醇, 结合其相对分子量 386, 得出 *n* = 23, 确定分子式为 C₂₅H₅₂O。¹H-NMR 与文献[15]对照, 与二十五烷醇数据基本一致。因此确定化合物 **9** 为二十五烷醇 (pentacosanol)。

化合物 **10** 黄色油状物。溶于氯仿, ESI-MS: *m/z* 336.3 [M + H]⁺, 359.3 [M + Na]⁺, 显示相对分子质量为 335。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.0

(1H, d, *J* = 5.7 Hz, H-2), 7.10 (1H, dd, *J* = 15.7, 9.6 Hz, H-3), 6.08 (1H, dd, *J* = 12.1, 9.0 Hz, H-4), 5.95 (1H, m, H-5), 2.13, 2.32 (2H, m, H-6), 1.31 (2H, m, H-7), 1.25 (2H, m, H-8), 1.25 (2H, m, H-9), 1.25 (2H, m, H-10), 1.25 (2H, H-11), 1.25 (2H, H-12), 1.25 (2H, H-13), 1.25 (2H, H-14), 1.25 (2H, H-15), 1.25 (2H, m, H-16), 1.30 (2H, m, H-17), 0.85 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-18), 3.13 (2H, t, *J* = 6.1 Hz, H-19), 1.79 (1H, m, H-20), 0.93 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H-21), 0.93 (3H, d, *J* = 6.2 Hz, H-22); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 166.0 (C-1), 120.0 (C-2), 139.0 (C-3), 124.0 (C-4), 114.5 (C-5), 34.0 (C-6), 31.5 (C-7), 29.5 (C-8), 29.5 (C-9), 29.5 (C-10), 29.5 (C-11), 29.5 (C-12), 29.5 (C-13), 29.5 (C-14), 29.5 (C-15), 31.5 (C-16), 23.0 (C-17), 14.0 (C-18), 47.5 (C-19), 25.1 (C-20), 22.6 (C-21), 22.6 (C-22)。以上数据与文献[16]中 pipericine 的波谱数据一致, 因此确定化合物 **10** 为 pipericine (*N*-isobutylamide of octadeca-*trans*-2-*cis*-4-dienoic acid)。

化合物 **11** 无色针状结晶, ESI-MS: *m/z* 213.1 [M + H]⁺, 211.1 [M - H]⁻, 显示相对分子质量为 212。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 1.62 (6H, s, H-8, H-9), 6.72 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2, H-6), 7.04 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3, H-5), 7.13 (1H, dd, *J* = 3.5, 6.0 Hz, H-4'), 7.23 (2H, m, H-3', H-5'), 7.24 (2H, m, H-2', H-6'), 8.12 (1H, br s, OH-1)。¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 30.6 (C-8, C-9), 42.1 (C-7), 114.9 (C-2, C-6), 125.6 (C-4'), 126.8 (C-2', C-6'), 127.9 (C-3, C-5), 128.1 (C-3', C-5'), 141.7 (C-4), 151.4 (C-1'), 155.4 (C-1)。对照文献[17], 以上数据与 4-cumylphenol 的波谱数据一致, 确定化合物 **11** 为 4-cumylphenol。

[参考文献]

- [1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志. 第 46 卷[M]. 北京: 科学出版社, 1981: 1.
- [2] Chandrasena J P C. The chemistry and pharmacology of Ceylon and Indian medicinal plants[M]. Sri Lanka: H&C Press, 1935.
- [3] Jayaweera D M A. Medicinal plants used in Ceylon. National science council of Sri Lanka[M]. Sri Lanka, 1981: 77.

猫爪草化学成分的分与结构鉴定

邓可众^{1,2}, 熊英^{1*}, 周斌³, 罗永明¹, 李汉兴¹

(1. 江西中医学院, 南昌 330004; 2. 北京中医药大学, 北京 100029;
3. 江西科技师范大学, 南昌 330038)

[摘要] 目的: 分离、鉴定猫爪草 *Ranunculus ternatus* 块根的化学成分。方法: 采用 Sephadex LH-20 及硅胶等色谱技术进行分离, 制备 HPLC 纯化, 根据理化性质及 NMR 等波谱方法进行结构鉴定。结果: 从猫爪草中分离得到了 8 个化合物, 分别鉴定为: 4-氧代-5-(*O*- β -D-葡萄糖基)-戊酸(1), 正丁基- β -D-吡喃果糖苷(2), 腺苷(3), 3-[(3-羟基)-(4- β -D-葡萄糖基)-苯基]-2-丙烯酸(4), 5-羟甲基糠酸(5), 3,4-二羟基苯甲醛(6), 邻羟基苯甲酸(7), 3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酸(8)。结论: 化合物 1~3, 7, 8 为首次从该属植物中分离得到。

[关键词] 猫爪草; 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(2013)24-0132-03

[doi] 10.11653/syfy2013240132

Isolation and Structural Identification of Chemical Constituents from *Ranunculus ternatus*

DENG Ke-zhong^{1,2}, XIONG Ying^{1*}, ZHOU Bin³, LUO Yong-ming¹, LI Han-xing¹

(1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China;
2. Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China;

[收稿日期] 20130303(008)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81060334)

[第一作者] 邓可众, 硕士, 副教授, 从事中药资源及品质评价研究, Tel: 0791-87118997, E-mail: dengkezhong@126.com

[通讯作者] *熊英, 博士, 副教授, 从事中药活性成分研究, Tel: 0791-87118993, E-mail: jzxiongying@yahoo.com.cn

- [4] Dhanabalasingham B, Karunaratne V, Tezuka Y, et al. Biogenetically important quinonemethides and other triterpenoid constituents of *Salacia reticulata* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(5):1377.
- [5] Figueiredo J N, Raez B, Sequin U. Novel quinone methides from *Salacia kraussii* with *in vitro* antimalarial activity [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(6):718.
- [6] 郭正红, 吴立军, 高慧媛, 等. 海南五层龙中一个新的甘遂烷型三萜化合物 [J]. *药学学报*, 2009, 44(10):1123.
- [7] Gao H Y, Guo Z H, Wu L J, et al. New triterpenes from *Salacia hainanensis* Chun et How with α -glucosidase inhibitory activity [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2010, 12(10):834.
- [8] Yoshikawa M, Murakami T, Yashiro K, et al. Kotalanol, a potent (α -glucosidase inhibitor with thiosugar sulfonium sulfate structure, from antidiabetic ayurvedic medicine *Salacia reticulata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(8):1339.
- [9] Morikawa T, Kishi A, Pongpiriyadacha Y, et al. Structures of new friedelane-type triterpenes and eudemane-type sesquiterpene and aldose reductase inhibitors from *Salacia chinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(9):1191.
- [10] 朴惠顺, 金光洙. 小叶锦鸡儿石油醚提取物化学成分研究 [J]. *时珍国医国药*, 2007, 18(1):111.
- [11] 任玉琳, 杨峻山. 西藏雪莲花化学成分的研究 [J]. *中国药理学杂志*, 2000, 35(11):736.
- [12] 姚仲青, 郭青. 海州常山叶的化学成分研究 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2010, 26(6):104.
- [13] 段秀君, 马宏伟. 百合有效部位的化学成分研究 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2010, 16(9):57.
- [14] 孙凤, 张琳, 肖培根, 等. 圆锥铁线莲化学成分的研究 [J]. *中国药理学杂志*, 2007, 42(2):102.
- [15] 高增平, 李世文, 雷海民, 等. 中药绵马贯众的化学成分研究 [J]. *中国药理学杂志*, 2003, 38(4):261.
- [16] Siddiqui B S, Begum S, Gulzar T, et al. An amide from fruits of *Piper nigrum* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(8):1617.
- [17] 史大永, 韩丽君, 孙杰, 等. 绿藻基根硬毛藻的化学成分及其活性 [J]. *中国中药杂志*, 2005, 30(15):1162.

[责任编辑 邹晓翠]