

都匀楼梯草中化学成分研究

杨再波*, 毛海立, 龙成梅, 孙成斌, 郭治友
(贵州省黔南民族师范学院化学与化工系, 贵州 都匀 558000)

[摘要] 目的:研究都匀楼梯草 *Elatostema duyunens* 乙酸乙酯部位的化学成分。方法:利用硅胶色谱及重结晶进行化学成分分离与纯化,根据化合物的理化性质和光谱数据鉴定其结构。结果:从都匀楼梯草全草中分离鉴定了 6 个化合物,分别为:山奈酚-4',7-二甲基-3-O-葡萄糖苷(1)、槲皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷(2)、山奈酚-3-O- β -D-半乳糖苷(3)、洋芹素-7-O- β -D-葡萄糖苷(4)、胡萝卜苷(5)、棕榈酸(6)。结论:化合物 1~6 为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 都匀楼梯草; 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(2014)02-0089-03

[doi] 10.11653/syjf2014020089

Chemical Constituents of *Elatostema duyunens*

YANG Zai-bo*, MAO Hai-li, LONG Cheng-mei, SUN Cheng-bin, GUO Zhi-you
(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Qiannan Normal University
for Nationalities, Duyun 558000, China)

[Abstract] **Objective:** To study the constituents of the whole plant of *Elatostema duyunens*. **Method:** The compounds were separated and purified by silica gel and recrystallisation. Their structures were identified by their physico-chemical properties and spectroscopic data. **Result:** Ten compounds were isolated and identified as

[收稿日期] 20130404(006)

[基金项目] 贵州省教育厅 2010 年度自然科学基金项目(黔教科 2010094);国家环保部子项目【物种 10-二-6(01)】

[通讯作者] * 杨再波,教授,在读博士,从事天然产物化学研究, E-mail: yzb1976110@sohu.com

贵州产一年蓬花挥发油主要成分为大根香叶烯 D、 β -榄香烯、 β -月桂烯、3-甲基-2-环戊烯-2-醇-1 酮、反式- β -金合欢烯、 δ -杜松烯、姜烯等^[8],只有大根香叶烯 D、反式- β -金合欢烯、 δ -杜松烯为本研究中挥发油的主要成分, β -榄香烯为本研究挥发油的微量成分, β -月桂烯、3-甲基-2-环戊烯-2-醇-1-酮、姜烯等在本研究中均未出现。不同产地一年蓬花挥发油化学成分存在一定差异,这可能与样品的采集时间、挥发油的提取方式及不同产地的气候、土壤等因素有关。

[参考文献]

- [1] 李振宇,解焱. 中国外来入侵种[M]. 北京:林业出版社,2002:195.
- [2] 方建新. 野生一年蓬的开发利用[J]. 资源开发与市场,2006,22(5):474.
- [3] 李新,张庆康,高坤. 一年蓬的化学成分研究[J]. 西北植物学报,2004,24(11):2096.

- [4] 汤树良. 一年蓬、费城飞蓬和 *Erigeronsum atrensis* Retz 中 5 个新的倍半萜化合物和一个新的二萜化合物[J]. 国外医学:中医中药分册,2004,26(2):118.
- [5] 朱继忠. 一年蓬有效成分研究及其结构修饰[D]. 长春:长春中医药大学,2008.
- [6] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志. 第 74 卷[M]. 北京:科学出版社,1985:326.
- [7] 江苏新医学院. 中药大词典. 上册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1986:103.
- [8] 杨再波,龙成梅,郭治友,等. 微波辅助顶空固相微萃取法快速分析黔产一年蓬不同部位挥发油化学成分[J]. 精细化工,2011,28(3):242.
- [9] 徐琅,贾元超,龚祝南. 一年蓬挥发油的气相色谱-质谱分析及体外抑菌活性研究[J]. 时珍国医国药,2009,20(5):1171.
- [10] 赵昱玮,南敏伦,吕雪峰,等. 一年蓬超临界提取物的 GC-MS 测定[J]. 中国医药指南,2010,34(8):221.

[责任编辑 邹晓翠]

kaempferol-4', 7-dimethyl-3-O-glucoside, quercetin-7-O- β -D-glucoopyranoside, kaempferol-3-O- β -D-galactopyranoside, apigenin-7-O- β -D-glucopyranoside, daucosterol, and hexadecanoic acid. **Conclusion:** Compounds of **1-6** were obtained from this plant for the first time.

[**Key words**] *Elatostema duyunens*; chemical constituents; structural identification

都匀楼梯草为荨麻科楼梯草属植物都匀楼梯草 *Elatostema duyunens* 为多年生草本植物, 主要生长于贵州省都匀市, 是都匀苗族民间常用的中草药之一。它以全草入药, 主要用于治疗风湿性关节炎、风湿疼痛、骨折、痈疔肿毒、全身水肿和小便不利等症, 特别在治疗风湿性关节炎、风湿疼痛和骨折疗效较为显著。由于该植物是 2007 年 4 月中国科学院植物研究所王文采^[1] 院士首次在贵州省都匀市斗篷山风景名胜发现, 并将其与上林楼梯草 *E. shanglinense* 进行详细的分析和比较, 发现该植物形态特点与上林楼梯草具有一定的差别, 因而将其命名为都匀楼梯草 *E. duyunens*。其化学成分的研究几乎未见文献报道。笔者都对都匀楼梯草醋酸乙酯部分分离的化合物进行了研究, 从醋酸乙酯部分分离得到 9 个化合物, 经理化常数和波谱数据分析, 鉴定了其中 6 个化合物, 分别为山奈酚-4', 7-二甲基-3-O-葡萄糖苷(**1**)、槲皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷(**2**)、山奈酚-3-O- β -D-半乳糖苷(**3**)、洋芹素-7-O- β -D-葡萄糖苷(**4**)、胡萝卜苷(**5**)和棕榈酸(**6**)。

1 仪器与试剂

X-4 型双目镜显微数字熔点测定仪(温度计未校正, 北京泰克仪器有限公司), INOVO 400 MHz 型(美国 Varian 公司)核磁共振波谱仪, 以 TMS 为内标, HPMS5973 型质谱仪(美国惠普公司), TENSOR 27 红外光谱仪(德国布鲁克公司)。柱色谱硅胶(200~300 目), 薄层用硅胶 GF₂₅₄ 和薄层用硅胶 H(青岛海洋化工厂)。

都匀楼梯草采集于贵州省都匀市斗篷山, 原植物经黔南民族师范学院生命科学系郭治友教授鉴定为荨麻科楼梯草属植物都匀楼梯草 *E. duyunens* 全草。

2 方法与结果

2.1 提取与分离 都匀楼梯草 12.5 kg, 70% 乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 合并提取液, 滤液经减压浓缩回收乙醇至干后得提取物浸膏 658 g。所得提取物浸膏加适量水分散后, 分别用石油醚(bp 60~90 °C)、醋酸乙酯、正丁醇萃取后并减压浓缩。得醋酸乙酯部位 87 g, 取醋酸乙酯部位 67 g, 以硅胶柱(200~300 目)分离, 用石油醚-醋酸乙酯(30:1~

2:1) 系统洗脱, 按份收集, 通过 TLC 检测, 合并斑点相同的流份, 再分别过 Sephadex LH-20 凝胶色谱柱分离、纯化, 得 9 个化合物, 其中鉴定出 6 个化合物, 即化合物 **1**(34 mg), **2**(42 mg), **3**(38 mg), **4**(29 mg), **5**(45 mg) 和 **6**(36 mg)。

2.2 结构鉴定 化合物 **1** 黄色粉末(甲醇), mp: 243~246 °C。ESI-MS m/z : 447 [M + H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.7 (1H, s, 5-OH), 8.19 (2H, d, J = 9 Hz, H-2, 6'), 7.09 (2H, d, J = 9 Hz, H-3', 5'), 6.77, 6.38 (each 1H, d, J = 2 Hz, H-6, 8), 5.53 (1H, d, J = 7 Hz, H-1''), 3.88, 3.89 (each 3H, s, 2 \times CH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.5 (C-2), 133.9 (C-3), 177.8 (C-4), 161.4 (C-5), 97.9 (C-6), 65.2 (C-7), 92.4 (C-8), 156.3 (C-9), 104.7 (C-10), 122.5 (C-1'), 130.8 (C-2', 6'), 113.7 (C-3', 5'), 160.5 (C-4'), 100.8 (C-1''), 74.1 (C-2''), 76.3 (C-3''), 69.8 (C-4''), 77.3 (C-5''), 60.7 (C-6''), 56.1, 55.4 (2 \times CH₃)。以上波谱数据与文献[2]数据基本一致, 故将其确定为山奈酚-4', 7-二甲基-3-O-葡萄糖苷。

化合物 **2** 黄色粉末(氯仿-甲醇), mp: 262~264 °C。ESI-MS m/z 465 [M + H]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.41 (5 H, m 为糖质子信号), 4.28 (1 H, s, 2''-C-OH), 5.47 (1 H, d, J = 6.5 Hz, H-1''), 6.20 (1 H, s, H-6), 6.41 (1 H, s, H-8), 6.83 (2 H, t, J = 9.2 Hz, H-5'), 7.53 (1 H, s, H-6'), 7.67 (2 H, d, J = 8.5 Hz, H-2'), 12.64 (1 H, s, 5-OH)。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 61.20 (C-6''), 70.13 (C-4''), 73.42 (C-2''), 76.74 (C-3''), 77.32 (C-5''), 93.70 (C-8), 98.66 (C-6), 100.51 (C-1''), 104.97 (C-10), 115.61 (C-5'), 115.65 (C-2'), 120.09 (C-1'), 121.73 (C-6'), 129.64 (C-3), 135.96 (C-4'), 147.90 (C-2), 156.31 (C-3'), 159.44 (C-9), 160.49 (C-5), 162.93 (C-7), 176.16 (C-4)。以上数据与文献[3-5]波谱数据进行比较, 与化合物 quercetin-7-O- β -D-glucoopyranoside 基本一致, 因此, 将其鉴定该化合物为与槲皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **3** 黄色粉末(甲醇), mp: 258~260 °C。ESI-MS m/z 451 [M + 1]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz,

DMSO-d₆) δ : 3.30 (2 H, s, H-5'', H-6''), 3.46 (1 H, t, $J = 5.8$ Hz, H-4''), 3.54 (1 H, t, $J = 7.8$ Hz, H-3''), 3.66 (1 H, s, H-2''), 4.41 (1 H, t, $J = 6.3$ Hz, 2''-C-OH), 4.84 (1 H, d, $J = 5.4$ Hz, H-9), 5.15 (1 H, d, $J = 4.6$ Hz, H-1'), 5.39 (1 H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 6.21 (1 H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 6.46 (1 H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8'), 6.85 (2 H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', H-5'), 8.07 (2 H, dd, $J = 7.0, 5.2$ Hz, H-2', H-6'), 10.17 (1 H, brs, 4'-OH), 10.86 (1 H, brs, 7-OH), 12.62 (1 H, s, 5-OH)。¹³C-NMR (100 MHz, *DMSO-d₆*) δ : 60.19 (C-6''), 67.87 (C-4''), 71.21 (C-2''), 73.09 (C-3''), 75.76 (C-5''), 93.70 (C-8), 98.66 (C-6), 101.67 (C-1''), 103.97 (C-10), 115.03 (C-3', C-5'), 120.89 (C-1'), 130.98 (C-2', C-6'), 133.30 (C-3), 156.33 (C-2), 156.38 (C-9), 159.91 (C-4'), 161.21 (C-5), 164.07 (C-7), 177.54 (C-4)。化合物的¹H-NMR 低场区共有 4 组氢谱线,其中从 δ 6.85 和 8.07 的对称 dd 峰且各表现为 2 H 的两组谱线可推测分子中有对称的二取代四氢苯环结构,¹³C-NMR 谱中共给出 19 条谱线,综合氢谱和碳谱给出的信息,该化合物应属于 Kaempferol 型黄酮苷类化合物,糖基的 6 个碳化学位移分别是 60.19, 67.87, 71.21, 73.09, 75.76, 101.67, 由此根据糖基部分波谱数据应为 β -D-半乳糖,经与文献 [6-9] 对照,其波谱数据与 kaempferol-3-O- β -D-galactopyranoside 一致,因此鉴定该化合物为山奈酚-3-O- β -D-半乳糖苷。

化合物 4 黄色粉末 (甲醇), mp: 39 ~ 241 °C。ESI-MS m/z : 435 [M + 1]⁺。¹H-NMR (400 MHz, *DMSO-d₆*) δ : 3.40 (5 H, m, 为糖质子信号), 4.46 (1 H, s, C-2''-OH), 5.38 (1 H, d, $J = 6.5$ Hz, 3-H), 6.20 (1 H, s, 6-H), 6.41 (1 H, s, 8-H), 6.82 (2 H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5', H-3'), 7.67 (2 H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2', H-6'), 12.63 (1 H, s, 5-OH)。¹³C-NMR (100 MHz, *DMSO-d₆*) δ : 163.98 (C-2), 102.69 (C-3), 180.97 (C-4), 161.66 (C-5), 99.03 (C-6), 163.89 (C-7), 93.82 (C-8), 157.55 (C-9), 103.76 (C-10), 121.13 (C-1'), 128.23 (C-2', 6'), 115.58 (C-3', 5'), 160.97 (C-4'), 99.68 (C-1''), 73.09 (C-2''), 76.45 (C-3''), 69.65 (C-4''), 77.33 (C-6'')。将其波谱数据与文献 [10-12] 对照,与 apigenin-7-O- β -D-glucopyranoside 波谱数据基本一致,因此鉴定该化合物为洋芹素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 5 白色粉末, mp: 276 ~ 278 °C。EI-MS m/z 576 [M⁺]。与已知物胡萝卜苷 TLC 对照^[13-14],

两者的显色行为及 R_f 值一致,且混合后熔点不降低,故确定该化合物为胡萝卜苷 (daucosterol)。

化合物 6 白色颗粒状固体 (甲醇), m. p. 49 ~ 52 °C。EI-MS m/z (%): 256 [M⁺, 35.7], 213 (11), 185 (7.9), 171 (7.5), 157 (7.4), 143 (4.2), 129 (32), 115 (12.6), 97 (22), 73 (97.5), 60 (82.5), 55 (77.8)。EI-MS 显示其分子离子峰为 256 [M]⁺, 各峰组相差一个或多个 CH₂, 符合直链饱和烷酸的裂解方式。经与对照品薄层色谱对照, R_f 值及显色行为均一致,且混合后熔点不下降,以上数据与文献 [15-16] 的棕榈酸基本一致。故化合物鉴定为棕榈酸 (hexadecanoic acid)。

[参考文献]

- [1] 王文采, 韦毅刚. 都匀楼梯草——贵州荨麻科一新种 [J]. 广西植物, 2008, 28 (1): 1.
- [2] 龚运淮. 天然有机化合物的 C 核磁共振化学位移 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 1986: 182.
- [3] Markham K R, Temai B, Stanley R, et al. C-NMR of flavonoids-UI, naturally flavonoids glycosides and their acylated derivatives [J]. Tetrahedron, 1978, 34: 1389.
- [4] 赵海誉, 范妙璇, 石晋丽, 等. 北葶苈子化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41 (1): 15.
- [5] 安海洋, 刘顺, 单淇, 等. 翻白草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42 (7): 1285.
- [6] 唐于平, 郑卫平. 银杏叶中黄酮苷类化合物的研究 [J]. 中国药学杂志, 2000, 9 (3): 119.
- [7] 程卫强, 隋长惠, 袁久志, 等. 羽叶千里光黄酮类成分的研究 [J]. 中草药, 1999, 30 (10): 727.
- [8] 张振杰, 赵秀英, 刘泽平. 狼尾花化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 1992, 12 (3): 238.
- [9] 曹俊伟, 王宝源, 钟惠民. 虎尾草化学成分的研究 [J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2011, 32 (3): 268.
- [10] 蔡晓茜, 车珍涛. 益母草的化学成份 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23 (1): 13.
- [11] 海力茜, 梁鸿, 赵玉英, 等. 多序岩黄芪化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2002, 27 (11): 843.
- [12] 于德泉, 杨俊山. 分析化学手册: 第 7 分册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 818.
- [13] 李文武, 丁立生, 李伯刚. 苕麻根化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1996, 21 (21): 427.
- [14] 孟艳辉, 邓芹英, 许国. 溪黄草的化学成分研究 (II) [J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12 (3): 27.
- [15] 黄建设, 李庆欣, 吴军, 等. 粗吻海龙化学成分的研究 [J]. 中草药, 2004, 35 (5): 485.
- [16] 许文清, 龚小见, 周欣, 等. 马兰化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41 (7): 1056.

[责任编辑 邹晓翠]