

鸡眼睛乙酸乙酯部位化学成分研究

周雯¹, 刘智^{2*}, 王海军¹, 李勇军¹, 王爱民¹, 许祖超³, 廖尚高¹

(1. 贵阳医学院药学院, 贵阳 550004; 2. 贵阳医学院附属医院药剂科, 贵阳 550004;
3. 贵州益康制药有限公司, 贵阳 550025)

[摘要] **目的:**研究鸡眼睛乙醇提取物中等极性的乙酸乙酯萃取部位的化学成分,为民族药鸡眼睛的开发应用提供科学依据。**方法:**通过各种色谱分离技术对鸡眼睛乙醇提取物乙酸乙酯萃取部位进行分离纯化,根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定其结构。**结果:**从鸡眼睛乙醇提取物乙酸乙酯萃取部位分离得到 7 个化合物,分别鉴定为:香草醛(vanillin,**1**),香草酸(vanillic acid,**2**),5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural,**3**),芥子醛(sinapic aldehyde,**4**),齐墩果酸(oleanolic acid,**5**),没食子酸(gallic acid,**6**),原儿茶酸(protocatechuic acid,**7**)。**结论:**其中化合物**2~7**为首次从该属植物中分离得到。

[关键词] 鸡眼睛; 乙酸乙酯部位; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)06-0121-03

Study on Chemical Constituents of Ethyl Acetate Fraction of *Euscaphis japonica*

ZHOU Wen¹, LIU Zhi^{2*}, WANG Hai-jun¹, LI Yong-jun¹, WANG Ai-min¹, XU Zu-chao³, LIAO Shang-gao¹

(1. School of Pharmacy, Guiyang Medical College, Guiyang 550004, China;

2. Department of Pharmacy, the Affiliated Hospital of Guiyang Medical College, Guiyang 550004, China;

3. Guizhou Eakan Pharmaceutical Co. Ltd., Guiyang 550025, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the chemical constituents of the ethyl acetate fraction of ethanol extract of *Euscaphis japonica*. **Method:** Various preparative chromatographic techniques were used for the isolation and purification of the compounds and their structures were determined by comparison of their chromatographic and spectral data with those of the authentic samples and those reported in the literature. **Result:** Seven compounds were obtained and identified as vanillin (**1**), vanillic acid (**2**), 5-hydroxymethylfurfural (**3**), sinapic aldehyde (**4**), oleanolic acid (**5**), gallic acid (**6**), and protocatechuic acid (**7**). **Conclusion:** Compounds **2-7** were isolated from the genus *Euscaphis* for the first time.

[Key words] *Euscaphis japonica*; ethyl acetate fraction; chemical constituents

鸡眼睛为省沽油科野鸦椿的带花或果的枝叶,

又名野鸦椿、芽子木、红棕、鸡肾果等;鸡眼睛具有理气止痛、消肿散结、祛风止痒功能,临床用于头痛,眩晕,胃痛,脱肛等疾病的治疗^[1-2]。通过文献调研发现有关鸡眼睛化学成分的研究虽然不少^[3-12],但大多集中在其亲脂性较强的部分,对中等到高级性部位的化学成分鲜有研究,作为以水提物形式使用的鸡眼睛而言,其药材及相关制剂缺乏可供定性、定量用对照品,仅在《贵州省中药材、民族药材质量标准》2003年版^[2]中对其进行了简单的薄层鉴别,限制了鸡眼睛药材及其相关制剂的开发应用。因此,本文对鸡眼睛药材乙醇提取物中等极性的乙酸乙酯萃取部位进行了系统的化学成分研究,分离得到 7 个化合物,分别鉴定:香草醛(vanillin,**1**),香草酸

[收稿日期] 20120927(004)

[基金项目] 国家科技支撑计划项目(2006BAI06A01-03);贵州省中药现代化科技产业研究开发专项项目(黔科合中药字[2011]5081号,黔科合中药专字[2007]5014号);贵州省科技计划课题(黔科合计工字[2009]4001);贵阳市科学技术计划项目(2009筑科中合同字第9-3-04号)

[第一作者] 周雯,硕士,讲师,从事天然产物化学与新药开发研究, Tel: 0851-6908468, E-mail: yvonneerran@hotmail.com

[通讯作者] *刘智,主任药师,从事中药新剂型与新技术研究, Tel: 0851-6771216, E-mail: liuzhigy@163.com

(vanillic acid, **2**), 5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, **3**), 芥子醛(sinapic aldehyde, **4**), 齐墩果酸(oleanolic acid, **5**), 没食子酸(gallic acid, **6**)和原儿茶酸(protocatechuic acid, **7**), 其中**2**~**7**为首次从该属植物中分离得到。

1 材料

X-4型显微熔点仪, JEOL ECX 500 MHz核磁共振波谱仪(日本JEOL电子株式会社), VG Auto-Spec 3000型质谱仪(电离条件70 eV), 紫外-可见分光光度计(日本岛津UV-2401), 旋转蒸发仪(瑞士BUCHI B-490型)。色谱用硅胶(200~300目)及硅胶GF254板为青岛海洋化工厂生产, C₁₈反相硅胶为德国Merck公司生产, Sephadex LH-20为瑞士Pharmacia Biotech公司生产。实验药材由贵州益康制药有限公司提供, 由贵阳医学院龙庆德副教授鉴定为省沽油科植物鸡眼睛 *Euscaphis japonica* (Thunb.) Dippel的干燥枝。

2 提取与分离

鸡眼睛药材15 kg, 用8倍量95%乙醇回流提取2次, 每次2 h, 滤过, 减压回收乙醇得浸膏714 g。依次用石油醚, 乙酸乙酯, 正丁醇系统萃取, 得石油醚层浸膏156 g, 乙酸乙酯层浸膏162 g, 正丁醇层浸膏334 g。取乙酸乙酯层浸膏用硅胶柱色谱, 以石油醚-乙酸乙酯(7:3~0:10)梯度洗脱, 得3个流份(Fr. 1~Fr. 3)。Fr. 1分别经MCI柱色谱和反复硅胶柱色谱分离纯化得化合物**1**(11.1 mg); Fr. 2经MCI, Sephadex LH-20和反相硅胶柱色谱分离纯化得化合物**2**(15.3 mg), **3**(5.4 mg), **4**(11.4 mg), **5**(11.0 mg); Fr. 3经反复硅胶柱色谱分离纯化得化合物**6**(16.1 mg), **7**(25.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1** 无色针晶, C₈H₈O₃, mp 146~148 °C, EI-MS m/z : 152 [M]⁺。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD)δ: 3.92(3H, s, OCH₃), 6.94(1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 7.42(1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 7.43(1H, dd, J = 8.0, 1.8 Hz, H-6), 9.74(1H, s, CHO)。与香草醛对照品薄层检测Rf一致, 混合熔点不下降。以上数据与文献报道的香草醛数据基本一致^[13], 故化合物**1**鉴定为香草醛(vanillin)。

化合物**2** 无色针晶, C₈H₈O₄, mp 205~207 °C, EI-MS m/z : 168 [M]⁺。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD)δ: 3.90(3H, s, OCH₃), 6.84(1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 7.54(1H, d, J = 2.2 Hz, H-2), 7.56(1H, dd, J = 8.2, 2.2 Hz, H-6); ¹³C-NMR

(125 MHz, CD₃OD)δ: 168.1(C-7), 152.3(C-3), 148.6(C-4), 125.2(C-6), 123.5(C-1), 116.4(C-5), 114.2(C-2), 57.3(OCH₃)。与香草酸对照品薄层检测Rf一致, 混合熔点不下降。以上数据与文献[14-15]报道的香草酸基本一致, 故化合物**2**鉴定为香草酸(vanillic acid)。

化合物**3** 微黄色油状物, C₆H₆O₃, EI-MS m/z : 126 [M]⁺。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD)δ: 4.61(2H, s, CH₂OH), 6.59(1H, d, J = 3.3 Hz, H-4), 7.38(1H, d, J = 3.3 Hz, H-3), 9.52(1H, s, CHO); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD)δ: 178.9(CHO), 163.5(C-5), 154.3(C-2), 125.1(C-3), 110.8(C-4), 57.6(CH₂OH)。与5-羟甲基糠醛对照品薄层检测Rf一致, 以上数据与文献[16]报道的5-羟甲基糠醛基本一致, 故化合物**3**鉴定为5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural)。

化合物**4** 黄色针晶, C₁₁H₁₂O₄, EI-MS m/z : 208 [M]⁺。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD)δ: 3.87(6H, s, OCH₃-3', 5'), 6.67(1H, dd, J = 15.5, 8.1 Hz, H-2), 7.56(1H, d, J = 15.5 Hz, H-3), 6.97(2H, s, H-2', H-6'), 9.58(1H, d, J = 8.1 Hz, H-1); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD)δ: 196.0(C-1), 156.4(C-3', 5'), 156.3(C-3), 149.5(C-4'), 127.1(C-2), 126.4(C-1'), 107.5(C-2', 6'), 56.9(OCH₃)。以上数据与文献[17]报道的sinapic aldehyde数据基本一致, 故化合物**4**鉴定为芥子醛(sinapic aldehyde)。

化合物**5** 白色粒状结晶, C₃₀H₄₈O₃, mp 307~309 °C, EI-MS m/z : 456 [M]⁺。¹H-NMR(500 MHz, C₅D₅N)δ: 1.30, 1.27, 1.03, 0.97, 0.90(3H each, s, 5 × CH₃), 1.05(6H, s, 2 × CH₃), 5.53(1H, t, J = 3.0 Hz, H-12), 3.47(1H, dd, J = 10.7, 10.3 Hz, H-3α), 3.35(1H, dd, J = 13.7, 4.8 Hz, H-18)。以上数据与文献[18]报道的齐墩果酸数据基本一致, 故化合物**5**鉴定为齐墩果酸(oleanolic acid)。

化合物**6** 白色针晶, C₇H₆O₅, mp 236~240 °C, EI-MS m/z : 170 [M]⁺。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD)δ: 7.04(2H, s, H-2, H-6); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD)δ: 170.2(COOH), 146.1(C-3, 5), 139.5(C-4), 121.3(C-1), 111.1(C-2, 6)。与没食子酸对照品薄层检测Rf一致, 混合熔点不下降。以上数据与文献[19]报道的没食子酸数据一致, 故化合物**6**鉴定为没食子酸(gallic acid)。

化合物 **7** 无色针晶, $C_7H_6O_4$, mp 118 ~ 120 °C, EI-MS m/z : 154 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.79 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 7.44 (1H, dd, $J = 8.2, 2.0$ Hz, H-6), 7.43 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2); ¹³C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 169.8 (COOH), 151.3 (C-4), 145.6 (C-3), 123.3 (C-6), 123.1 (C-1), 117.4 (C-6), 115.6 (C-5)。与原儿茶酸对照品薄层检测 Rf 一致,混合熔点不下降。以上数据与文献[20]报道的原儿茶酸数据一致,故化合物 **7** 鉴定为原儿茶酸 (protocatechuic acid)。

[参考文献]

- [1] 葛玉珍. 野鸦椿资源及其利用[J]. 中国野生植物资源, 2004, 23(5): 24.
- [2] 贵州省药品监督管理局. 贵州省中药材、民族药材质量标准[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2003: 208.
- [3] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1981, 46: 23.
- [4] Comte G, Vercauteren J, Chulia A J, et al. Phenylpropanoids from Leaves of *Juniperus phoenicea* [J]. Phytochemistry, 1997, 45(8): 1679.
- [5] Konishi T, Otani T, Kiyosawa S, et al. Constituents of the Capsules of *Euscaphis japonica* (Thunb.) Kuntz [J]. Chem Pharm Bull, 1996, 44(4): 863.
- [6] Yoshio T, Yoshiohiro O, Toshiya M, et al. New megastigmane and tetraketide from the leaves of *Euscaphis japonica* [J]. Chem Pharm Bull, 2000, 48(5): 752.
- [7] Kōtaro T, Satoshi K, Ken-ichi N, et al. Studies on constituents of medicinal plants. X III. ¹ Constituents of the Pericarps of the Capsules of *Euscaphis japonica* Pax. (1) [J]. Chem Pharm Bull, 1974, 22(3): 650.
- [8] 董玫, 广田满. 野鸦椿的植物化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2002(4): 34.
- [9] 董玫, 张秋霞, 广田满. 野鸦椿酯类化合物抗炎活性与结构的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(4): 290.
- [10] 左敏, 倪志宇, 许立, 等. 野鸦椿对 HeLa 细胞的抗增殖作用及其机制的初步研究[J]. 癌变·畸变·突变, 2008, 20(5): 351.
- [11] Kang H K, Seung H C, Thomas S L, et al. Selective LXR α inhibitory effects observed in plant extracts of MEH184 (*Parthenocissua tricuspidata*) and MEH185 (*Euscaphis japonica*) [J]. Biochem Biophys Res Commun, 2006, 349: 513.
- [12] 江苏新医学院. 中药大辞典(下册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1996: 2154.
- [13] 彭晓, 于大永, 冯宝民, 等. 金花茶花化学成分的研究[J]. 广西植物, 2011, 31(4): 550.
- [14] 李寅珊, 李冬梅, 蒋凌云, 等. 云南松塔的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(2): 119.
- [15] 张园园, 陈晓辉, 金哲史, 等. 普通鹿蹄草的化学成分 I [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(20): 114.
- [16] 袁久志, 吴立军, 陈英杰, 等. 土茯苓化学成分的分 离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2004, 14(5): 291.
- [17] Jian R L, Hong E J, You X Z, et al. Components of the heartwood of *Populus euphratica* from an ancient tomb [J]. Chem Nat Comp, 2008, 44(1): 6.
- [18] 卢汝梅, 廖彭莹, 陆桂枝, 等. 茶茱萸化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(18): 104.
- [19] 先春, 龚小见, 赵超虎, 等. 虎耳草的化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(10): 124.
- [20] 杨阳. 甘西鼠尾草及头花蓼化学成分研究[D]. 上海: 第二军医大学, 2009.

[责任编辑 邹晓翠]