

# 苦石莲的化学成分研究

郭建军<sup>1\*</sup>, 周英<sup>2</sup>, 王华林<sup>2</sup>, 宋玮娟<sup>3</sup>

(1. 黔南民族医学高等专科学校, 贵州 都匀 558000;  
2. 贵州大学, 贵阳 550000; 3. 中山大学, 广州 510006)

**[摘要]** **目的:**研究苦石莲的化学成分。**方法:**利用硅胶柱色谱、重结晶等技术对苦石莲进行分离、纯化,通过波谱数据对化合物进行结构解析。**结果:**从苦石莲中分离纯化得到 16 个化合物,分别鉴定为 caffeine(1)、 $\beta$ -谷甾醇(2)、十八烷酸(3)、熊果酸(4)、齐墩果酸(5)、 $\beta$ -胡萝卜素(6)、3,5,7-三羟基-4'-甲氧基二氢黄酮醇(7)、neocaesalpin L(8)、neocaesalpin L1(9)、neocaesalpin K(10)、minaxin C(11)、阿魏酸(12)、咖啡酸(13)、没食子酸(14)、12 $\alpha$ -ethoxyl-1 $\alpha$ , 6 $\alpha$ , 7 $\beta$ -triacetoxy-5 $\alpha$ , 14 $\beta$ -dihydroxy-cass-13(15)-en-16, 12-olide(15)、stigmasta-5, 22(E)-dien-3-beta-ol(16)。**结论:**化合物 5, 6, 7, 12, 13, 16 均首次从该植物中分离得到, 化合物 7 首次从豆科植物中分离得到。

**[关键词]** 苦石莲; 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)06-0117-04

## Study on Chemical Constituents of *Caesalpinia minax*

GUO Jian-jun<sup>1\*</sup>, ZHOU Ying<sup>2</sup>, WANG Hua-lin<sup>2</sup>, SONG Wei-juan<sup>3</sup>

(1. Qiannan Medical College for Nationalities, Douyun 558000, China;  
2. Guizhou University, Guiyang 550000, China;  
3. Sun Yat-Sen, Guangzhou 510006, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the liver protecting chemical constituents of *Caesalpinia minax*. **Method:** The compounds were isolated and purified by silica gel columns, and recrystallization, and the structures of these compounds were identified by MS and NMR. **Result:** A total of 16 kinds of compounds were obtained. They were identified as caffeine (1),  $\beta$ -sitosterol (2), octadecanoic acid (3), ursolic acid (4), oleanolic acid (5),  $\beta$ -daucosterol (6), 3, 5, 7-3-hydroxy-4'-methoxy dihydroflavonol (7), neocaesalpin L (8), neocaesalpin L1 (9), neocaesalpin K (10), minaxin C (11), ferulic acid (12), caffeic acid (13), gallic acid (14), 12 $\alpha$ -ethoxyl-1 $\alpha$ , 6 $\alpha$ , 7 $\beta$ -triacetoxy-5 $\alpha$ , 14 $\beta$ -dihydroxy-cass-13 (15) -en-16, 12-olide (15) and stigmasta-5, 22 (E) -dien-3-beta-ol (16). **Conclusions:** Compound 5, 6, 7, 12, 13, 16 were isolated from *C. minax* for the first time, and compound 7 was first obtained from the Leguminosae.

**[Key words]** *Caesalpinia minax*; constituents; structural identification

苦石莲又名南蛇勒,为豆科植物南蛇芳的种子,性凉、味苦,有清热化湿、散瘀止痛的功效<sup>[1]</sup>。在民间为治疗肝炎、流感等的常用药。迄今共鉴定出数 10 种化学成分,其中大部分为二萜类化合物<sup>[2]</sup>。对

苦石莲 95% 乙醇提取物正丁醇部位萃取物的化学成分和其保肝护肝物质基础的研究未见报道。本实验通过对苦石莲 95% 乙醇提取物进行化学成分研究,分离得到 16 个化合物。其中,6 个化合物均首次从该植物中分离得到,化合物 7 为罕见黄酮并首次从豆科植物中分离得到。

### 1 材料

NOVA 400 MHz 核磁共振波谱仪(美国 Varian 公司),XT-4 型显微熔点测定仪器,HPMS5973 质谱仪(美国 HP 公司),RE-52A 型旋转蒸发器(上海亚

**[收稿日期]** 20120616(002)

**[基金项目]** 贵州省自然科学基金项目(黔科合 J 字[2011] 2308)

**[通讯作者]** \* 郭建军, 硕士, 讲师, 从事中药活性成分研究, Tel:18608545722, E-mail:57080341@qq.com

荣公司),电子天平(亚太电子天平厂)。柱色谱硅胶、GF<sub>254</sub>薄层硅胶(青岛海洋化工厂),所用试剂(成都科龙试剂公司)均为分析纯。

苦石莲购于贵州省贵阳市同济堂,经贵州大学廖海明教授鉴定为苦石莲 *Caesalpinia minax* Hance 生药。

## 2 提取与分离

苦石莲种仁粉末(17 kg),脱脂后用 95% 乙醇回流提取 3 次,回收乙醇至无醇味,加适量水,用氯仿、正丁醇分别萃取 3 次,得氯仿部分(690 g),正丁醇部分(110 g)。氯仿部分经硅胶反复柱色谱分离,得到 11 个化合物,分别为 caffeine(66 mg)、齐墩果酸(26 mg)、 $\beta$ -胡萝卜素(16 mg)、neocaesalpin L(3 g)、neocaesalpin K(25 mg)、minaxin C(40 mg)、阿魏酸(11 mg)、咖啡酸(18 mg)、没食子酸(17 mg)、12 $\alpha$ -ethoxyl-1 $\alpha$ , 6 $\alpha$ , 7 $\beta$ -triacetoxo-5 $\alpha$ , 14 $\beta$ -dihydroxy-cass-13(15)-en-16, 12-olide(32 mg)、stigmasta-5,22(*E*)-dien-3-beta-ol(16 mg)。正丁醇部分经硅胶反复柱色谱分离,得到 5 个化合物,分别为 3,5,7-三羟基-4'-甲氧基二氢黄酮醇(42 mg)、 $\beta$ -谷甾醇(16 mg)、十八烷酸(12 mg)、熊果酸(15 mg)、neocaesalpin L1(125 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 1 白色晶体(氯仿-甲醇),mp 235 ~ 237 °C,紫外灯 254 nm 下有暗斑,常规显色剂下均不显色;EI-MS(*m/z*)194[M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ :3.42(3H, s),3.60(3H, s),4.00(3H, s),7.53(1H, s);薄层色谱检识,其 R<sub>f</sub> 在多个溶剂系统中均与对照品一致。故鉴定该化合物为咖啡因(caffeine)。

化合物 2 白色粉末,Salkowski 反应阳性,mp 135 ~ 137 °C,易溶于氯仿,难溶于甲醇。EI-MS(*m/z*)414[M + H]<sup>+</sup>;薄层色谱检识,其 R<sub>f</sub> 在多个溶剂系统中均与对照品一致。故鉴定该化合物为  $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

化合物 3 白色固体,mp 61 ~ 63 °C,EI-MS(*m/z*)284[M + H]<sup>+</sup>;薄层色谱检识,其 R<sub>f</sub> 在多个溶剂系统中均与对照品一致。故鉴定该化合物为十八烷酸(stearic acid)。

化合物 4 白色晶体(甲醇),mp 258 ~ 260 °C,EI-MS(*m/z*)456[M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) $\delta$ :5.48(1H, H-12),3.45(m, H-3),2.62(1H, d, *J* = 11.0 Hz, H-18),1.23(3H, s, H-23),1.21(3H, s, H-24),1.04(3H, s, H-26),1.00

(3H, s, H-27),0.98(3H, d, *J* = 5.9 Hz, H-29),0.93(3H, s, H-25),0.86(3H, d, *J* = 5.9 Hz, H-30); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)数据见表 1。以上数据与文献[3]报道一致,故鉴定该化合物为熊果酸(ursolic acid)。

化合物 5 白色针状结晶(丙酮),易溶于氯仿、丙酮、甲醇,mp 350 ~ 356 °C;EI-MS(*m/z*)456[M + H]<sup>+</sup>; <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CD<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>)数据见表 1。以上数据与文献[4]报道一致,故鉴定该化合物为齐墩果酸(oleanolic acid)。

化合物 6 白色粉末,mp 290 ~ 292 °C,Libermann-Burchard 反应和 Molish 反应呈阳性;EI-MS(*m/z*)414[M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ :5.32(1H, H-6),4.42(1H, t, H-3),4.21(1H, d, H-1); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)数据见表 1。以上数据与文献[5]报道一致,故鉴定该化合物为  $\beta$ -胡萝卜素( $\beta$ -daucosterol)。

化合物 7 淡黄色粉末,盐酸-镁粉反应阳性,mp 206 ~ 207 °C,易溶于甲醇,难溶于乙酸乙酯;EI-MS(*m/z*)302[M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ :6.99(2H, H-6),6.2(2H, s, H-3),5.4(1H, d, H-8),4.9(1H, H-11),3.5(3H, H-7),1.2(1H, H-5); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)数据见表 1。以上数据与文献[6]报道一致,故鉴定该化合物为 3,5,7-三羟基-4'-甲氧基二氢黄酮醇(dihydrokaempferide)。

化合物 8 白色针状结晶(甲醇),mp 198 ~ 200 °C,10% 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乙醇溶液喷洒呈黄色单点;EI-MS(*m/z*)524[M + H]<sup>+</sup>;从 <sup>1</sup>H-NMR 谱中可观察到 4 个甲基信号  $\delta$ :1.11(3H, s, H-18),1.12(3H, s, H-19),1.16(3H, s, H-20),1.52(3H, s, H-17),3 个乙酰基的 CH<sub>3</sub> 信号  $\delta$ :2.02(3H, s, 1-OCOCH<sub>3</sub>),1.93(3H, s, 6-OCOCH<sub>3</sub>),2.13(3H, s, 7-OCOCH<sub>3</sub>)和 1 个内酯环上的双键氢的信号  $\delta$ :5.80(1H, s, H-15); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)数据见表 1。以上数据显示该化合物含有卡山烷二萜的骨架特征,以上数据与文献[7]报道一致,故鉴定该化合物为 neocaesalpin L。

化合物 9 白色针状结晶(氯仿-甲醇),mp 266 ~ 268 °C,EI-MS(*m/z*)538[M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ :5.96(1H, H-15),5.55(1H, m, H-7),5.25(1H, d, H-6),4.65(1H, s, H-1),1.87(1H, m, H-2),1.83(1H, m, H-8),1.00(3H, s, H-19)。 <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-

$d_6$ )数据见表1。以上数据与文献报道[8]一致,故鉴定该化合物为 neocaesalpin L1。

化合物 10 白色针状结晶(甲醇),易溶于氯仿,10%浓  $H_2SO_4$  乙醇溶液喷洒显淡红色;EI-MS( $m/z$ )480  $[M+H]^+$ ;  $^1H$ -NMR(400 MHz, DMSO- $d_6$ ) $\delta$ :5.20(1H, d, H-1),3.15(3H, s,  $OCH_3$ , C-14),5.25-5.29(1H, m, H-2),1.39-1.41(1H, m, H-7),2.42(1H, m, H-3),3.03(1H, d, H-9),1.56-1.58(3H, m, H-11),6.05(1H, s, H-15),5.70(1H, d, H-13);  $^{13}C$ -NMR(100 MHz, DMSO- $d_6$ )数据见表1。以上数据与文献报道[9]一致,故鉴定该化合物为 neocaesalpin K。

化合物 11 白色针状结晶(甲醇),易溶于氯仿甲醇混合溶剂,10%浓  $H_2SO_4$  乙醇溶液喷洒显棕黄色;EI-MS( $m/z$ )565  $[M+H]^+$ ,  $^1H$ -NMR(400 MHz, DMSO- $d_6$ ) $\delta$ :4.57(1H, d, H-1),1.48-1.50(3H, m, H-2 $\alpha$ ),1.82-1.84(3H, m, H-2 $\beta$ ),0.91-0.95(3H, m, H-3 $\alpha$ ),1.82-1.84(3H, m, H-3 $\beta$ ),5.29(1H, d, H-6),5.54(1H, t, H-7),2.81(1H, t, H-8),2.31(1H, td, H-9),1.92(H, m, H-11),3.68(1H, t, H-15),5.52(1H, dd, H-16);  $^{13}C$ -NMR(100 MHz, DMSO- $d_6$ )数据见表1。以上数据与文献[10]报道一致,故该化合物确定为 minaxin C。

化合物 12 白色针状结晶(甲醇),mp 171 ~ 173  $^{\circ}C$ ,EI-MS( $m/z$ )194  $[M+H]^+$ ;薄层色谱检识,其 Rf 在多个溶剂系统中均与对照品一致。综合以上数据,故鉴定该化合物为阿魏酸(ferulic acid)。

化合物 13 淡黄色针晶(甲醇),mp 208 ~ 210  $^{\circ}C$ 。EI-MS( $m/z$ )180  $[M+H]^+$ ;将该化合物与对照品混合熔点不下降,薄层色谱检识,其 Rf 在多个

溶剂系统中均与对照品一致。综合以上数据,故鉴定该化合物为咖啡酸(caffeic acid)。

化合物 14 微黄色柱状结晶(甲醇),mp 236 ~ 238  $^{\circ}C$ 。10%浓  $H_2SO_4$  乙醇溶液喷洒显淡红色。EI-MS( $m/z$ )177  $[M+H]^+$ ;薄层色谱检识,其 Rf 在多个溶剂系统中均与对照品一致。综合以上数据,故鉴定该化合物为没食子酸(gallic acid)。

化合物 15 白色块状结晶(甲醇)。易溶于乙酸乙酯,EI-MS( $m/z$ )552  $[M+H]^+$ ,  $^1H$ -NMR(400 MHz, DMSO- $d_6$ ) $\delta$ :5.90(1H, d, H-12),5.70(1H, H-1),5.20(1H, m, H-1),4.60(3H, s, H-4),3.80(1H, d, H-15),3.39(1H, dd, H-11),3.16(1H, d, H-14),2.68(2H, m, H-6),2.50(1H, m, H-2),1.38(1H, m, H-3),1.14(1H, m, H-8),1.03(3H, m, H-18),1.50(3H, s, H-19),1.10(3H, s, H-20)。  $^{13}C$ -NMR(100 MHz, DMSO- $d_6$ )数据见表1。以上数据与文献报道[11]一致,该鉴定该化合物为 12 $\alpha$ -ethoxyl-1 $\alpha$ , 6 $\alpha$ , 7 $\beta$ -triacetoxyl-5 $\alpha$ , 14 $\beta$ -dihydroxycass-13(15)-en-16,12-olide。

化合物 16 白色块状结晶(甲醇),EI-MS( $m/z$ )412  $[M+H]^+$ ,  $^1H$ -NMR(400 MHz, DMSO- $d_6$ ) $\delta$ :5.32(1H, d, H-16),4.88(1H, H-3),4.42(1H, m, H-1),4.40(3H, s, 14-COOC $H_3$ ),3.64(1H, d, H-13),3.46(1H, dd, H-11),3.12(1H, d, H-12),2.50(2H, m, H-6),1.49(1H, m, H-2),1.38(1H, m, H-3),1.14(1H, m, H-8),1.03(3H, m, H-18),1.02(3H, s, H-19),1.00(3H, s, H-20),  $^{13}C$ -NMR(100 MHz, DMSO- $d_6$ )数据见表1。以上数据与文献[12]报道一致,该鉴定该化合物为 stigmasta-5,22(*E*)-dien-3-beta-ol。

表1 部分化合物的 $^{13}C$ -NMR核磁共振数据

No.	4	5	6	7	8	9	10	11	15	16
1	40.5	38.6	38.3	166.9	76.6	74.7	73.1	73.9	74.7	141.2
2	28.8	27.3	29.3	164.4	23.8	22.0	67.1	21.9	22.1	138.1
3	84.4	78.8	76.8	147.8	33.7	32.7	35.2	31.5	32.7	128.8
4	40.5	38.7	40.3	119.1	39.8	38.9	40.1	37.8	37.8	120.8
5	69.5	55.4	140.4	114.6	80.3	77.8	72.9	77.8	77.8	70.4
6	19.6	18.3	121.2	112.7	77.1	74.8	25.2	74.9	74.6	55.9
7	33.9	32.8	33.3	102.2	73.2	70.8	18.8	71.8	73.7	55.3
8	40.6	39.5	31.4	98.0	52.0	49.8	46.2	43.7	49.8	42.2
9	56.7	47.7	49.6	80.4	35.4	37.0	33.8	34.3	32.8	40.0
10	39.2	37.0	25.5	77.9	48.7	43.9	44.4	44.1	43.9	49.5
11	24.7	23.1	20.6	72.4	39.1	37.8	37.4	40.1	37.1	39.8
12	123.5	122.4	27.8	69.8	106.8	104.6	105.2	209.2	106.4	36.9

续表 1

No.	4	5	6	7	8	9	10	11	15	16
13	145.5	143.7	41.8	56.4	172.1	176.7	177.0	86.4	174.0	36.0
14	43.0	41.2	56.2	49.7	75.8	74.7	75.0	88.9	74.5	31.3
15	29.3	27.7	23.9	17.9	114.5	112.9	111.6	79.0	115.8	31.0
16	24.0	23.3	41.7		178.6	169.2	170.1	97.2	168.2	28.6
17	49.8	46.5	55.4		21.1	18.9	20.3	14.4	20.9	23.8
18	42.7	41.3	11.7		31.3	30.0	27.9	30.1	30.1	23.5
19	48.1	45.9	19.1		25.5	23.9	24.9	24.1	24.0	20.5
20	31.6	30.4	36.4		17.8	16.6	16.8	16.3	16.5	20.3
21	34.9	33.6	19.0						169.5	19.1
22	33.9	32.3	35.4						21.1	18.6
23	29.3	28.0	6.8						169.9	11.8
24	17.5	15.6	45.1						22.0	11.6
25	17.1	15.5	28.8						169.9	
26	17.7	16.7	18.9						21.2	
27	26.4	25.4	19.7						58.2	
28	181.8	175.5	22.6						14.6	
29	33.6	33.2	11.8							
30	23.9	24.0								
1'			102.5							
2'			73.4							
3'			76.9							
4'			70.0							
5'			76.7							
6'			61.0							
12-OMe						49.7				
14-OMe							48.5			
1-OAc					21.6	21.5	20.8	20.8		
1-OAc					172.4	169.5	169.5	169.6		
2-OAc							20.7			
2-OAc							169.6			
6-OAc					23.4	21.2		21.2		
6-OAc					172.0	169.7		169.8		
7-OAc					21.5	20.9		21.9		
7-OAc					171.9	169.8		169.6		

[参考文献]

[1] 广西壮族自治区卫生厅. 广西中药材标准[S]. 南宁: 广西科学技术出版社, 1992: 62.

[2] 黄明塔, 陈燕丹, 魏道智. 苦石莲化学成分及药理活性研究进展[J]. 中国现代中药, 2010, 12(11): 11.

[3] 卢汝梅, 谭新武, 廖彭莹, 等. 水龙化学成分的研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(14): 99.

[4] 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.

[5] 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.

[6] Arjun H Banskota, Yasuhiro Tezuka, Jeevan K Prasain, et al. Chemical constituents of brazilian propolis and their cytotoxic activities[J]. J Nat Prod, 1998, 61: 896.

[7] 程燕. 壮瑶药五验方体外抗流感病毒活性筛选及苦

石莲化学成分研究[D]. 南宁: 广西大学, 2008.

[8] 吴兆华, 王立波, 高慧媛. 云实种子中的新二萜[J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(12): 964.

[9] Li Dong-Mei, Ma Lei, Liu Guang-Ming, et al. Cassane diterpene-lactones from the seed of *Caesalpinia minax* HANCE[J]. Chem Biodivers, 2006, 3(11): 1260.

[10] 许娜. 苦石莲的化学成分研究[D]. 北京: 中国协和医科大学, 2010

[11] Wu Zhao-hua, Huang Jian, Li Wei-Dong. Three new cassane diterpenes from the seeds of *Caesalpinia minax* Hance. [J]. Asian Nat Prod Res, 2010, 12(32): 781.

[12] Yu Xin-ping, Feng Jun-tao. Antimicrobia ingredients in mikania micrantha stems and leaves [J]. Acta Bot Boreal, 2006, 26(4): 1001.

[责任编辑 邹晓翠]