

西瓜藤的化学成分研究(I)

王硕¹, 龚小妹^{2,3}, 周丹丹², 戴航², 周小雷³, 邓家刚^{1*}

(1. 广西医科大学, 南宁 530021; 2. 广西中医药大学, 南宁 530001;
3. 广西药用植物研究所西南濒危药材资源开发国家工程实验室, 南宁 530023)

[摘要] 目的: 研究西瓜藤石油醚部位的化学成分。方法: 硅胶色谱、聚酰胺色谱分离纯化, 根据理化性质和核磁共振结构数据鉴定化合物结构。结果: 从西瓜藤乙醇提取物的石油醚萃取部分中共分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol, **1**)、胡萝卜苷(daucosterol, **2**)、豆甾醇(stigmasterol, **3**)、肉豆蔻酸甘油酯(monomyristin, **4**)、十六烷酸(palmitic acid, **5**)、棕榈酸甘油酯(monopalmitin, **6**)、二十二烷酸甘油酯(monobehenin, **7**)、熊果酸(ursolic acid, **8**)、二十一烷酸甘油酯(monoheneicosanoin, **9**)、硬脂酸(stearic acid, **10**)。结论: 化合物 **1**~**10** 均为首次从西瓜藤中分离得到。

[关键词] 西瓜藤; 化学成分; 石油醚

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)06-0131-04

Study on Chemical Constituents of *Citrullus lanatus* Vine (I)

WANG Shuo¹, GONG Xiao-mei^{2,3}, ZHOU Dan-dan², DAI Hang², ZHOU Xiao-lei³, DENG Jia-gang^{1*}

(1. Guangxi Medical University, Nanning 530021, China;

2. Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning 530001, China;

3. Institute of Guangxi Medicinal Plant, National Engineering laboratory of Southwest Endangered Medicinal Resources Development, Nanning 530023, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Citrullus lanatus* vine in extracting with petroleum ether. **Method:** Compounds were isolated and purified by polyamide column chromatography. Their chemical structures were elucidated on the basis of physicochemical properties, and spectral data. **Result:** Ten compounds were isolated from *C. lanatus* vine and elucidated as β -sitosterol, daucosterol, stigmasterol, monomyristin, palmitic acid, monopalmitin, monobehenin, ursolic acid, monoheneicosanoin, stearic acid. **Conclusion:** Compounds of **1-10** were obtained from *C. lanatus* vine for the first time.

[Key words] *Citrullus lanatus* vine; chemical compounds; petroleum ether

西瓜藤为葫芦科植物西瓜的藤, 西瓜藤作为一种农作物废弃物, 资源非常丰富, 且具有较好的抗炎镇痛作用, 开展其药用价值研究, 对开发新的药用资源, 实现中药资源的可持续发展具有重要的意义^[1-2]。目前, 对西瓜藤化学成分的研究比较少^[3], 仅见李培^[4]对西瓜藤黄酮类化合物的提取工艺的初步研究。本文对西瓜藤石油醚部位的化学成分

进行了研究, 分离得到 10 个化合物, 均为首次从该植物中分离得到。

1 材料

X-4 型数字显示微熔点测定仪(熔点未校正), 600 兆核磁共振仪(美国 VARIAN 公司), LC-MS(美国 VARIAN 公司), ZF-I 型三用紫外分析仪(上海顾村电光仪器厂), 柱层色谱硅胶(100~200, 200~300 目, 青岛海洋化工厂), GF254 硅胶板(青岛海洋化工分厂), 柱色谱聚酰胺(青岛海洋化工厂), 色谱用试剂均为分析纯。

西瓜藤采自广西南宁, 经广西药用研究所马小军研究员鉴定为葫芦科植物西瓜 *Citrullus lanatus* (Thunb) Matsumu. et Nakai 的藤, 样品保存于广西药

[收稿日期] 20120918(014)

[第一作者] 王硕, 博士, Tel: 0771-2443136, 15240679199, E-mail: ws428@163.com

[通讯作者] * 邓家刚, 教授, 博士生导师, E-mail: dengjg@t6m.com

用植物研究所药剂中心标本室。

2 提取分离

取西瓜茎 10 kg 晒干粉碎,用 5 倍量 80% 乙醇超声 2 h,然后浸泡 10 d,过滤,合并滤液,减压浓缩,得墨绿色浸膏,冷冻干燥得 300 g 绿色粉末。将此粉末分散于 5 000 mL 去离子水中,静置过夜。离心(3 000 r·min)分出不溶于水的绿色黏稠固体悬浮物和水溶液。取水溶液依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇 3 倍量萃取样品,萃取液分别减压浓缩,回收溶剂,蒸干,得到石油醚部分(30 g)、乙酸乙酯部分(33 g)、正丁醇部分(100 g)。

取石油醚部分通过核磁共振(MCI),除去色素得到样品 20 g,经硅胶(100~200 目)柱层析,用石油醚-丙酮(98:2~0:100)(98:2,96:4,95:10,90:20,80:30,1:1,2:3,1:3,丙酮)为梯度洗脱溶剂系统洗脱。石油醚-丙酮(98:2)洗脱部分,第 2~5 份,石油醚重结晶,得到化合物 1(0.6 g);第 7~8 份,吡啶重结晶,化合物 2(0.3 g);石油醚-丙酮(96:4)洗脱部分,第 11~25 份,吡啶重结晶得化合物 3(0.05 g);石油醚-丙酮(95:10)洗脱部分,第 2~7 份,氯仿重结晶得化合物 4(0.1 g);第 13~18 份,氯仿重结晶得化合物 5(0.04 g),石油醚-丙酮(90:20)洗脱部分,第 17~27 份,氯仿重结晶得化合物 6(0.03 g),第 22~39 份,经 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱(氯仿-甲醇 1:1),氯仿重结晶得化合物 7(0.08 g)和化合物 8(0.05 g)。石油醚-丙酮(80:30)洗脱部分,第 17~27 份,吡啶重结晶得化合物 9(0.5 g);第 28~37 份,吡啶重结晶得化合物 10(0.06 g)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末,mp 139~142 °C,易溶于氯仿、甲醇等有机溶剂,几乎不溶于水,香草醛浓硫酸显色紫色。¹H-NMR(CDCl₃, 600 MHz): δ 0.61(3H, s, H-18), 0.74(3H, d, J = 7.0 Hz, H-27), 0.76(3H, d, J = 6.8 Hz, H-26), 0.77(3H, t, J = 7.5 Hz, H-29), 0.85(3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.94(3H, s, H-19), 5.28(1H, m, H-6), 3.45(3H, m, H-3)。¹³C-NMR(CDCl₃, 150 MHz): δ 36.2(C-1), 30.6(C-2), 70.8(C-3), 41.3(C-4), 139.7(C-5), 120.7(C-6), 30.9(C-7, 8), 49.1(C-9), 35.1(C-10), 20.1(C-11), 38.8(C-12), 41.3(C-13), 55.8(C-14), 23.3(C-15), 27.2(C-16), 55.1(C-17), 11.0(C-18), 18.0(C-19), 35.5(C-20), 17.8(C-21), 32.9(C-22), 25.1(C-23), 44.8(C-24), 28.2(C-25), 18.4(C-26), 18.8(C-27), 22.1(C-28), 10.8(C-29)。以

上数据与文献[5-8]基本一致,且与 β-谷甾醇对照品共薄层,其斑点和颜色一致,故鉴定该化合物为 β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物 2 白色粉末,mp 286~287 °C,溶于吡啶,微溶于甲醇、丙酮,ESI-MS *m/z*(%): 611[M + Cl]⁻。¹H-NMR(CDCl₃, 600 MHz): δ 0.66(3H, s, H-18), 0.84(3H, d, J = 7.1 Hz, H-27), 0.86(3H, d, J = 5.3 Hz, H-26), 0.88(3H, t, J = 7.4 Hz, H-29), 0.98(3H, d, J = 6.4 Hz, H-21), 5.05(1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'), 5.35(1H, m, H-6), 4.56(1H, m, H-3)。¹³C-NMR(CDCl₃, 150 MHz): δ 36.1(C-1), 28.1(C-2), 77.1(C-3), 37.9(C-4), 139.5(C-5), 120.5(C-6), 30.8(C-7), 30.7(C-8), 48.9(C-9), 35.2(C-10), 19.9(C-11), 38.5(C-12), 41.0(C-13), 54.8(C-14), 23.1(C-15), 25.0(C-16), 55.4(C-17), 10.8(C-18), 18.6(C-19), 35.0(C-20), 17.6(C-21), 28.9(C-22), 32.8(C-23), 44.6(C-24), 25.0(C-25), 17.8(C-26), 18.0(C-27), 22.0(C-28), 10.6(C-29), 101.1(C-1'), 73.9(C-2'), 77.2(C-3'), 70.3(C-4'), 76.7(C-5), 61.4(C-6')。与 β-谷甾醇的¹³C-NMR 相比较,发现 C3 信号移向低场, C2 和 C4 信号移向高场,其他碳信号基本相似。根据苷化位移规律,可得知此化合物的葡萄糖连接在苷元的 C3 羟基上。经查阅文献,与文献[6-9]报道的基本一致,且与胡萝卜苷对照品共薄层,其斑点和颜色一致,故鉴定该化合物为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物 3 白色粉末,mp 161~170 °C,易溶于氯仿。¹H-NMR(CDCl₃, 600 MHz): δ 5.28(1H, br. s, H-6), 5.08(1H, dd, J = 15.1 Hz, 8.64 Hz, H-22), 4.94(1H, dd, J = 15.1 Hz, 8.7 Hz, H-23), 3.45(1H, m, H-3);¹³C-NMR(CDCl₃, 150 MHz): δ 35.5(C-1), 30.9(C-2), 70.8(C-3), 41.2(C-4), 139.7(C-5), 120.7(C-6), 30.9(C-7), 30.9(C-8), 49.2(C-9), 36.3(C-10), 20.1(C-11), 38.7(C-12), 41.3(C-13), 55.0(C-14), 24.4(C-15), 27.9(C-16), 55.9(C-17), 11.2(C-18), 18.4(C-19), 39.5(C-20), 20.1(C-21), 137.3(C-22), 128.3(C-23), 50.2(C-24), 30.7(C-25), 20.1(C-26), 18.0(C-27), 23.4(C-28), 11.0(C-29)。以上光谱数据与文献[9-10]对照一致,确定该化合物为豆甾醇(stigmasterol)。

化合物 4 白色粉末,mp 68~70 °C,易溶于氯仿。¹H-NMR(CD₃OD, 600 MHz): δ 4.74(1H, dd, J = 4.5 Hz, H-1'), 4.72(1H, dd, J = 4.5 Hz, H-1'), 4.66(1H, m, H-2'), 4.14(2H, J = 5.52 Hz, H-3'),

2.36 (2H, t, H-2), 1.64 (2H, m, H-3), 1.21-1.29 (22H, m, H-3-13), 0.87 (3H, t, H-14)。¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz): δ 173.8 (C-1), 66.8 (C-1'), 70.9 (C-2'), 64.3 (C-3'), 34.4 (C-2), 32.1 (C-12), 29.4-30.0 (C-4-11), 25.3 (C-2), 23 (C-13), 14.3 (C-14)。以上光谱数据与文献[11]对照一致, 鉴定该化合物为肉豆蔻酸甘油酯(monomyristin)。

化合物 5 白色粉末, mp 63 ~ 64 °C, 溶于氯仿。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz): δ 2.33 (2H, t, *J* = 7.4 Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.24-1.32 (多个 H, m, H-4-15), 0.87 (3H, t, H-16)。¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz): δ 178.9 (C-1), 33.0 (C-2), 23.7 (C-3), 28.0-28.7 (C-4-13), 30.9 (C-14), 21.7 (C-15), 13.1 (C-16)。以上数据与文献[12]基本一致, 鉴定该化合物为十六烷酸(palmitic acid)。

化合物 6 浅黄色粉末, mp 75 °C, 溶于氯仿。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz): δ 4.74 (1H, dd, *J* = 4.5 Hz, H-1'), 4.67 (1H, dd, *J* = 4.5 Hz, H-1'), 4.47 (1H, m, H-2'), 4.14 (2H, *J* = 5.46 Hz, H-3'), 2.37 (2H, t, H-2), 1.65 (2H, m, H-3), 1.22 ~ 1.27 (多个 H, m, H-4-15), 0.87 (3H, t, H-16)。¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz): δ 172.3 (C-1), 65.4 (C-1'), 69.5 (C-2'), 62.9 (C-3'), 33.0 (C-2), 30.7 (C-14), 28.0 ~ 28.5 (C-4-13), 23.9 (C-2), 21.5 (C-15), 12.8 (C-16)。以上数据与文献[13]基本一致, 鉴定该化合物为棕榈酸甘油酯(monopalmitin)。

化合物 7 白色粉末, mp 70 °C, 溶于氯仿。ESI-MS *m/z* (%): 415 [M + H]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz): δ 4.21 (1H, d, *J* = 11.3 Hz, H-1'), 4.14 (1H, d, *J* = 11.8 Hz, H-1'), 3.93 (1H, m, H-2'), 3.65 (2H, m, *J* = 11.3, 5.58 Hz, H-3'), 2.35 (2H, t, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.21 ~ 1.29 (36H, m, H-3-20), 0.87 (3H, t, H-14)。¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz): δ 173.3 (C-1), 65.1 (C-1'), 70.2 (C-2'), 63.3 (C-3'), 34.1 (C-2), 31.9 (C-20), 29.1-29.7 (C-4-19), 24.9 (C-2), 22.7 (C-21), 14.1 (C-22)。以上数据与文献[14]基本一致, 确定该化合物为二十二烷酸甘油酯(monobehenin)。

化合物 8 白色粉末, mp 283 ~ 285 °C, 易溶于吡啶, 溶于甲醇、乙醇, 略溶于丙酮, 微溶于氯仿和乙醚, 不溶于水和石油醚。10% 硫酸-乙醇显紫红色。ESI-MS *m/z* (%): 479 [M + Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz): δ 5.51 (1H, m, H-12), 3.47 (1H, m, H-3), 2.66 (1H, br, d, *J* = 11.3 Hz, H-18)。¹³C-NMR

(C₅D₅N, 150 MHz): δ 37.7 (C-1), 26.7 (C-2), 76.7 (C-3), 38.0 (C-4), 54.4 (C-5), 17.4 (C-6), 32.2 (C-7), 38.6 (C-8), 46.6 (C-9), 35.1 (C-10), 22.3 (C-11), 124.2 (C-12), 137.8 (C-13), 41.1 (C-14), 27.3 (C-15), 23.3 (C-16), 46.6 (C-17), 52.1 (C-18), 38.1 (C-19), 38.0 (C-20), 29.7 (C-21), 36.0 (C-22), 27.4 (C-23), 14.3 (C-24), 15.2 (C-25), 16.0 (C-26), 22.5 (C-27), 178.4 (C-28), 16.1 (C-29), 17.4 (C-30)。以上数据与文献[15]基本一致, 确定该化合物为熊果酸(ursolic acid)。

化合物 9 白色结晶粉末, mp 69 ~ 70 °C。ESI-MS *m/z* (%): 425 [M + Na]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 4.21 (1H, d, *J* = 11.3 Hz, H-1'), 4.14 (1H, d, *J* = 11.8 Hz, H-1'), 3.93 (1H, m, H-2'), 3.65 (2H, m, *J* = 11.3, 5.58 Hz, H-3'), 2.35 (2H, t, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.21 ~ 1.29 (36H, m, H-3-19), 0.87 (3H, t, H-21)。¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz): δ 173.3 (C-1), 65.2 (C-1'), 70.3 (C-2'), 63.3 (C-3'), 34.1 (C-2), 31.9 (C-20), 29.1 ~ 29.7 (C-4-18), 24.9 (C-2), 22.7 (C-20), 14.1 (C-21)。以上数据与文献[16]基本一致, 确定该化合物为二十一烷酸甘油酯(monoheneicosanoin)。

化合物 10 白色颗粒状固体, mp 67 ~ 72 °C, 溴甲酚绿显黄色。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz): δ 2.33 (2H, t, *J* = 7.4 Hz, H-2), 1.62 (2H, m, H-3), 1.24-1.32 (多个 H, m, H-4-17), 0.87 (3H, t, H-18)。¹³C-NMR (CD₃OD, 150 MHz): δ 178.9 (C-1), 33.0 (C-2), 23.7 (C-3), 28.0-28.7 (C-4-15), 30.9 (C-16), 21.7 (C-17), 13.1 (C-18)。以上数据与文献[12]基本一致, 确定该化合物为硬脂酸(stearic acid)。

[参考文献]

- [1] 邓家刚. 农作物废弃物药用研究的战略意义与基本思路[J]. 广西中医药, 2010, 33(1): 1.
- [2] DENG Jia-gang, WANG Shuo, GUO Li-cheng, et al. Extracts from watermelon roots and leaves have protective roles in anti-inflammation and analgesia[J]. Chinese Herbal Medicines, 2010, 2(3): 231.
- [3] 王硕, 龚小妹, 周小雷, 等. 四种不同品种西瓜藤化学成分预实验[J]. 时珍国医国药, 2012, 23(2): 390.
- [4] 李培. 西瓜藤中黄酮类化合物提取工艺的优化[J]. 实验报告与理论研究, 2008, 11(2): 29.
- [5] 尉耀元. 秦岭岩白菜的化学成分(I)[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(9): 154.

小花地不容的生物碱成分

左爱学¹, 张秋玲², 李莉¹, 马云淑¹, 饶高雄^{1*}

(1. 云南中医学院药学院, 昆明 650500; 2. 云南施普瑞生物工程有限公司, 昆明 650106)

[摘要] 目的: 研究小花地不容 *Stephania micrantha* 的化学成分。方法: 运用硅胶、氧化铝、凝胶等色谱方法对其块茎 2% 的稀硫酸提取物进行分离纯化, 利用波谱学阐明化合物结构。结果: 分离得到 7 个生物碱类化合物, 分别鉴定为青风藤碱(1)、青藤碱(2)、8-甲氧基青藤碱(3)、四氢巴马汀(4)、巴马汀(5)、卡巴任(6)、(+)-stepharine(7)。结论: 化合物 3, 5, 7 为首次从小花地不容中分离得到。

[关键词] 小花地不容; 化学成分; 生物碱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)06-0134-04

Studies on Alkaloids of *Stephania micrantha*

ZUO Ai-xue¹, ZHANG Qiu-ling², LI Li¹, MA Yun-shu¹, RAO Gao-xiong^{1*}

(1. College of Pharmacy, Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650500, China;
2. Yunnan Spirin Biotechnology Co. Ltd., Kunming 650106, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the chemical constituents of *Stephania micrantha*. **Method:** The powered tuber of *S. micrantha* were extracted with 2% H₂SO₄-H₂O and purified by silica gel, alumina oxide and Sephadex LH-20 column chromatograph. The structures were elucidated on the basis of spectral analysis and physico-chemical evidence. **Result:** Seven alkaloid compounds were obtained from the tuber of *S. micrantha*, they are characterized as sinoacutine (1), sinomenine (2), cephamonine (3), tetrahydropalmatine (4), palmatine (5), capaurine (6), and (+)-stepharine (7). **Conclusion:** Compounds 3, 5, 7 were isolated for the first time from *S. micrantha*.

[Key words] *Stephania micrantha*; chemical constituents; alkaloids

[收稿日期] 20120929(009)

[基金项目] 云南省自然科学基金重点项目(2002C0006Z)

[第一作者] 左爱学, 博士, 讲师, 从事中药化学, Tel: 13987125772, E-mail: zuoax@163.com

[通讯作者] * 饶高雄, 教授, 从事中药化学及中药质量控制研究, Tel: 13987124569, E-mail: rao13987124569@qq.com

- [6] 庄鹏宇, 付文卫, 谭昌恒, 等. 醉魂藤的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(6): 963.
- [7] 罗娅君, 肖新峰, 王照丽, 等. 大叶金花草化学成分的研究[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(1): 97.
- [8] 黄峰, 崔红花, 于治成, 等. 狗肝菜的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(1): 90.
- [9] 周先丽, 梁成钦, 徐庆. 明日叶的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(3): 103.
- [10] 乌莉娅·沙依提, 陈妍. 维药芹菜根化学成分的研究[J]. 中药材, 2007, 30(12): 1535.
- [11] 宋月林, 姜勇, 周思祥, 等. 卵叶远志地上部分化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(1): 27.
- [12] 魏映柔, 王同才, 张晓琦, 等. 山芝麻化学成分[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(9): 1193.
- [13] 刘玉明, 杨峻山, 刘庆华. 瘤果黑种草子化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(13): 980.
- [14] 白虹, 王英华, 詹晓平, 等. 栽培甘草地上部分化学成分研究[J]. 西北药学杂志, 2005, 20(2): 59.
- [15] 邓家刚, 蒋才武, 黄健军, 等. 壮药风车子化学成分的研究(I)[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(10): 2518.
- [16] 盛柳青, 颜继忠, 童胜强, 等. 结香茎皮化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(4): 495.

[责任编辑 邹晓翠]