

明日叶的化学成分

周先丽¹, 梁成钦¹, 徐庆¹, 张晓燕², 梁小凤¹, 黄秋芸¹, 苏小建^{2*}

(1. 广西桂林医学院, 广西 桂林 541004; 2. 广西师范大学环境与资源学院, 广西 桂林 541004)

[摘要] 目的:对明日叶中的化学成分进行研究。方法:利用硅胶柱色谱和葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱进行分离纯化;利用 IR, NMR 和 MS 等波谱方法对各化合物进行结构鉴定。结果:从明日叶中分离得到 7 个化合物,分别鉴定为正二十六烷醇(1),胡萝卜苷(2),豆甾醇(3),槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷(4),木犀草素-7-鼠李糖葡萄糖苷(5),木犀草素-7-O-α-D-葡萄糖苷(6)和 steviol-13-O-β-glucopyranoside 19-β-glucopyranosyl ester octaacetate(7)。结论:以上的 7 个化合物在明日叶中属首次发现。

[关键词] 明日叶;化学成分;提取分离;结构鉴定

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2012)03-0103-04

Study on Chemical Constituents of *Angelica keiskei*

ZHOU Xian-li¹, LIANG Cheng-qin¹, XU Qing¹, ZHANG Xiao-yan², LIANG Xiao-feng¹,
HUANG Qiu-yun¹, SU Xiao-jian^{2*}

(1. Guilin Medical College, Guilin 541004, China; 2. College of Environment
and Resources of Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Angelica keiskei*. **Method:** The constituents of *A. keiskei* were isolated and purified by silica gel column chromatograph and Sephadex LH-20 column chromatograph. Their structures were elucidated on the basis of spectral analysis such as IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and MS. **Result:** Seven compounds were obtained by separation and purification, they were identified as 1-ceritol (1), daucosterol (2), stigmasterol (3), quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside (4), luteolin-7-rhamno-glucoside (5), luteolin-7-O-α-D-glucopyranoside (6) and steviol-13-O-β-glucopyranoside 19-β-glucopyranosyl ester octaacetate (7). **Conclusion:** The seven compounds were first isolated from *A. keiskei*.

[Key words] *Angelica keiskei*; constituents; separation and purification; identify

明日叶属伞形科当归属多年生的草本植物,具有增强人体免疫力、抗溃疡、抗血栓、降胆固醇、降血脂、防癌变等功效。近年研究发现明日叶中含有非常罕见的查尔酮,有良好的抗菌、抗肿瘤、抗血栓、降血压、抗过敏、抗癌、抗艾滋病、防痴呆症、防糖尿病等诸多功效,通常被用做利尿通便剂、兴奋剂、催乳剂^[1]。为了从明日叶中分离得到更多的活性成分,

笔者对明日叶的化学成分进行了提取分离,并通过理化性质和各种波谱分析方法,鉴定了 7 个化合物在明日叶中均属首次发现。

1 仪器与试剂

红外光谱仪(美国 Nicolet 公司 Avatar 360 FT-IR),核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司 ADVANCE AV 500 MHz),X-4 型显微熔点测定仪(温度计未校正,北京泰克仪器有限公司),Sephadex LH-20(美国 GE 公司),D101 大孔吸附树脂(天津市海光化工有限公司),聚酰胺树脂(江苏临江试剂化工厂),薄层色谱用硅胶 GF254、柱色谱用硅胶(200~300 目)(青岛海洋化工厂),其他试剂均为国产分析纯。

明日叶由贵州省三都县特色生物科技有限公司提供,并由中国科学院广西桂林植物研究所黄定中高级工程师鉴定为明日叶 *Angelica keiskei* (Miq.)

[收稿日期] 20111008(002)

[基金项目] 桂林市科学研究与技术开发计划项目(20110106-2)

[第一作者] 周先丽,硕士,助理研究员,从事生化药理研究, Tel:0773-2295133, E-mail:xlzhou2009@163.com

[通讯作者] *苏小建,学士,教授级高级工程师,从事天然药物化学研究, Tel:13707835706, E-mail: xiaojiansu@163.com

Koidz., 样品保存于桂林医学院科学实验中心。

2 提取与分离

明日叶干燥后的粉末 20 kg, 用 75% 的乙醇, 按料液比为 1:8 回流提取 3 次, 每次提取 1.5 h, 合并提取液并减压回收乙醇, 所得浸膏用水溶解后, 经过 30 kg 的 D101 大孔树脂吸附处理。未吸附部分用石油醚萃取, 得石油醚萃取组分 A。吸附部分用 80% 乙醇洗脱, 洗脱液回收乙醇, 得到的浸膏用适量的蒸馏水充分溶解后, 再经过聚酰胺树脂吸附, 被吸附部分 80% 乙醇洗脱后, 减压回收溶剂, 得到的浸膏用适量的蒸馏水配成悬浮液, 再依次用乙酸乙酯、正丁醇萃取, 得到乙酸乙酯萃取组分 B 和正丁醇萃取组分 C。

取 A 15.2 g, 经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (15:1, 12:1, 10:1) 洗脱, 再经 Sephadex LH-20 柱色谱, 氯仿甲醇洗脱, 得到化合物 1 (12.1 mg), 2 (29.1 mg), 3 (14.1 mg)。

取 B 12.5 g, 以氯仿-甲醇 (5:3) 进行硅胶柱色谱后, 再经过 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱, 得化合物 4 (0.1 g)。

取 C 13.1 g, 经反相硅胶柱色谱, 甲醇水溶液梯度洗脱和 Sephadex LH-20 柱色谱, 甲醇洗脱, 得化合物 5 (2.2 g), 6 (36.3 mg), 7 (2.2 g)。

3 结构鉴定

化合物 1 片状白色晶体, mp 70.9 ~ 72.7 °C。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.88 (3H, t, J = 6.7 Hz, CH₃CH₂-), 1.27 (46H, m, CH₂ × 24), 1.56 (2H, m) 为羟基 β 位的亚甲基氢信号; 3.64 (2H, t, J = 6.7 Hz, CH₂OH)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 63.1 (-CH₂OH), 32.8 (-CH₂CH₂OH), 31.9 (-CH₂CH₂CH₂-₀H), 30.8 ~ 22.6 (-CH₂-), 14.1 (-CH₃)。以上数据与文献 [2] 报道基本一致, 故此化合物鉴定为正二十六烷醇 (1-ceritol)。

化合物 2 白色粉末, mp 275.9 ~ 277.1 °C, Liebermann-Burchard 反应为阳性。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5.30 (1H, s), 4.83 (3H, dd, J = 4.1, 3.9 Hz), 4.38 (1H, t, J = 5.3 Hz), 4.20 (1H, d, J = 7.8 Hz), 3.62 (1H, dd, J = 3.7, 3.5 Hz), 3.42 (2H, m), 3.15 (1H, s), 3.10 (H, m), 2.40 ~ 1.14 (24H, m), 1.13 (3H, m), 0.97 (3H, d, J = 6.4 Hz), 0.94 (3H, s), 0.88 (3H, d, J = 6.2 Hz), 0.78 (9H, m), 0.64 (3H, d, J = 10.5 Hz)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 38.8 (C-1), 29.3 (C-2), 77.2 (C-3), 40.3 (C-4), 141.0 (C-5), 121.6 (C-6), 33.9 (C-

7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 26.1 (C-10), 21.1 (C-11), 28.2 (C-12), 42.4 (C-13), 56.7 (C-14), 24.3 (C-15), 40.7 (C-16), 56.0 (C-17), 12.1 (C-18), 19.3 (C-19), 36.7 (C-20), 19.1 (C-21), 36.0 (C-22), 36.7 (C-23), 45.7 (C-24), 29.3 (C-25), 19.0 (C-26), 19.6 (C-27), 23.1 (C-28), 12.3 (C-29), 101.3 (C-1'), 73.4 (C-2'), 77.2 (C-3'), 70.7 (C-4'), 77.5 (C-5'), 61.6 (C-6')。以上数据与文献 [3] 报道一致, 故鉴定为胡萝卜苷 (daucosterol)。

化合物 3 白色片状晶体, mp 167 ~ 168 °C, Liebermann-burchard 反应为阳性。IR (KBr 压片法) cm⁻¹: 3 405.97, 2 934.85, 2 842.67, 1 462.27, 1 381.98, 1 058.21。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.70 (3H, s), 1.05 (3H, s), 1.08 (3H, d, J = 5.9 Hz), 0.87 (6H, d, J = 3.6 Hz) 说明分子中有 6 个甲基并从 J 值可以推断异丙基的存在, 0.85 (3H, d, J = 4.4 Hz) 3.54 (1H, t, J = 6.7 Hz) 为含氧碳上的质子, 5.38 (1H, d, J = 4.3 Hz) 为烯碳上的质子。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 37.3 (C-1), 31.7 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.7 (C-7), 31.9 (C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.2 (C-13), 56.9 (C-14), 24.4 (C-15), 28.9 (C-16), 56.1 (C-17), 12.2 (C-18), 19.5 (C-19), 40.4 (C-20), 21.1 (C-21), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 51.2 (C-24), 31.9 (C-25), 19.0 (C-26), 21.2 (C-27), 25.3 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献 [4] 的报道基本一致, 故此化合物鉴定为豆甾醇 (stigmasterol, C₂₉H₄₈O)。

化合物 4 化合物为黄色粉末, mp 256 ~ 258 °C, 甲醇加热易溶, 盐酸-镁反应显紫红色, 喷洒 1% AlCl₃ 乙醇溶液, 烘干后, 呈鲜黄色斑点, 置于紫外荧光灯下可看到黄色荧光。ESI-MS *m/z* 463 [M - H]⁻; 分子组成为 C₂₁H₂₀O₁₂, 计算不饱和度为 12。IR (V/cm⁻¹): 3 411.76, 1 606.86, 1 504.36, 1 657.12。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.63 (1H, s, H-5), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 10.87 (1H, s, H-7), 6.41 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.66 (1H, dd, J = 2.0, 2.1 Hz, H-2'), 9.16 (1H, s, H-3'), 9.73 (1H, s, H-4'), 6.81 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.53 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6'), 5.37 (1H, d, J = 7.65 Hz, H-1')。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 102.4, 76.3, 73.7, 71.7, 68.4, 60.6 均属葡萄糖基碳信号, 156.8 (C-2), 134.0 (C-3), 178.0 (C-4), 156.8 (C-5), 99.1 (C-6), 164.6 (C-7), 94.0 (C-8),

161.7(C-9), 104.4(C-10), 122.4(C-1'), 115.7(C-2'), 145.3(C-3'), 148.9(C-4'), 116.5(C-5'), 121.6(C-6')。该化合物的波谱数据与文献[5]报道一致,故鉴定该化合物为槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷(querletin-3-*O*- β -D-glucopyranoside)。

化合物5 化合物为淡黄色粉末, mp 219 ~ 221 °C, 盐酸-镁反应显紫红色, 喷洒1% AlCl₃ 乙醇溶液, 烘干后, 呈鲜黄色斑点, 置于紫外荧光灯下可看到黄色荧光, 说明其可能为黄酮类化合物。ESI-MS m/z 593 [M-H]⁻, 分子组成为 C₂₇H₃₀O₁₅, 不饱和度为 13。IR (V/cm⁻¹): 在 3 404.67, 1 604.48, 1 495.71 处均有较强吸收, 在 1 659.48 有频率较低的吸收峰出现。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.74 (1H, s, H-3), 12.97 (1H, s, H-5), 6.45 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 6.74 (1H, d, $J_{6,8} = 1.9$ Hz, H-8), 7.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 9.42 (1H, s, H-3'), 9.96 (1H, s, H-4'), 6.92 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.44 (1H, dd, $J_{6',5'} = 8.4$ Hz, $J_{6',2'} = 2.0$ Hz, H-6')。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 165.1 (C-2), 103.7 (C-3), 182.3 (C-4), 161.7 (C-5), 100.0 (C-6), 163.4 (C-7), 95.3 (C-8), 157.4 (C-9), 105.9 (C-10), 122.0 (C-1'), 114.1 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.4 (C-4'), 116.6 (C-5'), 119.7 (C-6'), 100.5 (C-1''), 73.6 (C-2''), 76.8 (C-3''), 72.5 (C-4''), 76.1 (C-5''), 66.5 (C-6''), 101.0 (C-1''')。以上数据与文献[6]报道一致, 故鉴定化合物为木犀草素-7-鼠李糖葡萄糖苷(luteolin-7-rhamno-glucoside)。

化合物6 化合物为黄色粉末, mp 246 ~ 247 °C, 能溶于甲醇, 盐酸-镁反应显紫红色, ESI-MS m/z 447 [M-H]⁻, 相对分子质量为 448, 分子组成为 C₂₁H₂₀O₁₁, 不饱和度为 12。IR (V/cm⁻¹): 3 490.26, 3 318.61, 1 606.56, 1 500.57 处均有较强吸收, 在 1 657.97 有频率较低的吸收峰出现。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.73 (1H, s, H-3), 12.96 (1H, s, H-5), 6.42 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 7.42 (1H, dd, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 9.39 (1H, s, H-3'), 9.98 (1H, s, H-4'), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6'), 5.11 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-1'')。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 165.0 (C-2), 103.7 (C-3), 182.4 (C-4), 161.6 (C-5), 163.5 (C-7), 95.3 (C-8), 157.4 (C-9), 105.9 (C-10), 122.0 (C-1'), 114.1 (C-2'), 146.3 (C-3'), 150.4 (C-4'), 16.5 (C-5'), 119.6 (C-6'), 100.5 (C-1''), 73.6 (C-2''), 77.7 (C-3''), 70.1

(C-4''), 77.0 (C-5''), 61.2 (C-6'')。以上数据与文献[2]报道一致, 故鉴定化合物为木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(luteolin-7-*O*- β -D-glucopyranoside)。

化合物7 化合物为黄色晶体, mp 160.9 ~ 161.6 °C。IR (V/cm⁻¹): 3 226.97, 2 933.44, 1 725.52, 1 704.45 处有较强吸收。¹H-NMR (500 MHz, Pyr) δ : 6.07 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 5.48 (1H, br s, H_b-1), 5.07 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'''), 4.96 (1H, br s, H_a-1), 4.54 (1H, d, $J = 11.3$ Hz, H-6_b'''), 4.38 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-6_b'), 4.31 (1H, dd, $J = 11.6, 3.5$ Hz, H-6_a'), 4.28-4.06 (5H, m, H-2', H-3', H-4', H-3''', H-6_a''') 4.06-3.92 (4H, m, H-2''', H-4''', H-5', H-5'''), 1.30 (3H, s, Me), 0.75 (3H, d, $J = 12.1$ Hz, Me)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 40.5 (C-1), 19.2 (C-2), 38.1 (C-3), 43.8 (C-4), 57.1 (C-5), 21.9 (C-6), 41.5 (C-7), 42.2 (C-8), 53.7 (C-9), 39.6 (C-10), 20.5 (C-11), 37.0 (C-12), 85.7 (C-13), 44.3 (C-14), 47.5 (C-15), 154.3 (C-16), 104.2 (C-17), 28.1 (C-18), 176.8 (C-19), 15.4 (C-20), 95.6 (C-1'), 73.7 (C-2'), 78.8 (C-3'), 70.8 (C-4'), 79.0 (C-5'), 61.9 (C-6'), 99.4 (C-1''), 75.2 (C-2''), 78.5 (C-3''), 72.1 (C-4''), 77.7 (C-5''), 62.8 (C-6'')。以上数据与文献[7]报道一致。故鉴定为 steviol-13-*O*- β -glucopyranoside 19- β -glucopyranosyl ester octaacetate。

[参考文献]

- [1] 韩嘉义. 长寿菜——明日叶[J]. 植物杂志, 2001, 4 (28): 16.
- [2] 徐燕, 梁敬钰. 苦苣菜的化学成分[J]. 中国药科大学学报, 2005, 36(5): 411.
- [3] 张正符, 边宝林, 杨健, 等. 茉莉根的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2004, 29(3): 237.
- [4] 薛芊, 郭美丽, 张戈, 等. 青葙子化学成分研究[J]. 药学服务与研究, 2006, 6(5): 345.
- [5] 张雁冰, 王克让, 刘宏民, 等. 马桑叶中黄酮类化合物的分离提取及结构鉴定[J]. 中草药, 2006, 37 (3): 341.
- [6] 姜洪芳, 张卫明, 张玖. 忍冬叶黄酮类化合物的提取分离与结构鉴定[J]. 安徽农业科学, 2008, 36 (27): 11795.
- [7] Yutaka O, Kenji S, Tsutomu F. Biotransformation of steviol by cultured cells of eucalyptus perriniana and coffea arabzeca [J]. Phytochemistry, 1991, 30 (12): 3989.

[责任编辑 邹晓翠]

· 资源与鉴定 ·

华山矾的生药学研究

苏玲¹, 周仁祯¹, 陈小玲², 陆海琳^{2*}

(1. 中国人民解放军第 303 医院, 南宁 530021; 2. 广西中医学院药学院, 南宁 530001)

[摘要] 目的: 对山矾科植物华山矾进行生药学研究。方法: 采用切片和粉末制作的方法在显微镜下进行观察, 完成各部分的文字描述和绘图; 华山矾的乙酸乙酯提取液在紫外-可见分光光度计上测定最大吸收峰。结果: 根、茎结构非常相似, 均具髓部; 叶表面密被非腺毛; 全株粉末非腺毛及草酸钙簇晶多; 紫外-甲酯可见光谱测定结果表明其粉末的乙酸乙酯提取液在 410, 664 nm 处有吸收峰。结论: 以上实验结果可作为华山矾的生药学特征。

[关键词] 华山矾; 山矾科; 显微鉴别; 紫外-可见光谱鉴别; 生药学特征

[中图分类号] R282.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)03-0106-03

Pharmacognostic Study of *Symplocos chinensis*

SU Ling¹, ZHOU Ren-zhen¹, CHEN Xiao-ling², LU Hai-lin^{2*}

(1. The No. 303 Hospital of the Chinese People's Liberation Army, Nanning 530021, China;

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

[Abstract] **Objective:** To study the Pharmacognosy of *Symplocos chinensis*. **Method:** We observed the powder and the microtome section of *S. chinensis* by microscope to describe its characteristics and Paintde it. We also assayed its acetate extract by ultraviolet-visible spectrophotometer. **Result:** The structure of the root was similar to that of the stem. Many non-glandular hairs were found in the leaf surface. It could be observed that lots of non-glandular hairs and calcium oxalate cluster crystals were in the powder. The ethyl acetate extract of crude drug had two absorption peaks at 410 nm and 664 nm by UV-Vis spectrum. **Conclusion:** These results as above can be used for identification of *S. chinensis*.

[Key words] *Symplocos chinensis*; Symplocaceae; microscopic identification; UV-Vis spectrum identification; pharmacognosy's characteristic

华山矾为山矾科山矾属植物华山矾的全株, 别名土常山、豆鼓果, 常用其根、叶及果实。根、叶味苦, 性凉, 有小毒。根清热解毒、化痰截疟、通络止痛, 用于感冒发热、泻痢、疮疡疖肿、毒蛇咬伤、疟疾、筋骨疼痛、跌打损伤; 叶清热利湿解毒、止血生肌, 用于泻痢、疮疡肿毒、创伤出血、烫火伤、溃疡; 果实外用治烂疮^[1]等。

最新研究表明, 从华山矾根部的乙醇提取物中分离出的 10 个三萜皂苷, 体外药理实验表明具有抗肿瘤活性^[2], 在临床上, 有用华山矾鲜叶治疗病的报道^[3]。经文献检索, 尚未发现有华山矾生药学方面的报道, 本研究对华山矾进行生药研究, 为其进一步开发利用提供参考依据。

1 材料

药材采自广西南宁市郊区, 经广西中医学院药用植物教研室陆海琳老师鉴定为山矾科植物华山矾 *Symplocos chinensis* (Lour.) Druce 的全株。Motic 生物显微镜, 石蜡切片机, 紫外-可见分光光度仪, 所用试剂均为分析纯。

2 方法

显微鉴别采用石蜡切片、滑走切片及徒手切片

[收稿日期] 20110315(020)

[第一作者] 苏玲, 硕士, Tel: 0771-2870256, E-mail: suzi-51817@163.com

[通讯作者] * 陆海琳, 硕士, 实验师, 从事生药学研究, Tel: 0771-3137585, E-mail: 40450218@qq.com.