

假地豆的化学成分

黄钟碧¹, 张前军^{2*}, 康文艺³, 李传宽², 陈青²

(1. 贵州大学精细化工研究开发中心, 贵阳 550025; 2. 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550025; 3. 河南大学天然药物研究所, 河南 开封 475004)

[摘要] 目的: 对假地豆化学成分进行研究。方法: 采用硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱等方法进行提取分离, 利用理化数据及波谱技术鉴定结构。结果: 从假地豆的乙醇提取物中分离得到 8 个化合物: 白桦脂酸(1)、木栓酮(2)、正十六烷酸(3)、谷甾醇(4)、亚油酸(5)、正四十一烷醇(6)、正二十八烷(7)和牡荆素(8)。结论: 所有化合物均是首次从该植物中分离得到。

[关键词] 豆科; 山蚂蝗属; 假地豆; 化学成分

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2010)17-0093-03

Study on Chemical Constituents of *Desmodium heterocarpon*

HUANG Zhong-bi¹, ZHANG Qian-jun^{2*}, KANG Wen-yi³, LI Chuan-kuan², CHEN Qing²

(1. Research and Development Center of Fine Chemicals of Guizhou University, Guiyang 550025, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering of Guizhou University, Guiyang 550025, China;
3. Institute of Natural Products, Pharmaceutical College of Henan University, Kaifeng 475004, China)

[Abstract] **Objective:** To study on the chemical constituents of *Desmodium heterocarpon*. **Method:** The compounds were isolated by column chromatography with silica gel and Sephadex LH-20. The structures were identified on the basis of spectral analysis. **Result:** Eight compounds were obtained and identified as betulinic acid (1), friedelin (2), *n*-hexadecanoic acid (3), sitosterol (4), (*Z, Z*)-9, 12-octadecadienoic acid (5), 1-hentetracontanol (6) octacosane (7) and vitexin(8). **Conclusion:** All these compounds were obtained from this plant for the first time.

[Key words] Leguminosae; *Desmodium*, *Desmodium heterocarpon*; chemical constituents

假地豆 *Desmodium heterocarpon*(L.) DC. 为豆科山蚂蝗属植物, 别名又叫山花生、大叶青、狗屎豆等。主要分布于我国西南及南部。根据文献记载它味甘、涩, 性平, 具有清热利尿, 透邪外出, 解毒, 消肿止痛之功效。民间用于虚寒性咳嗽, 小儿疳积, 小儿惊风, 淋巴结核, 脓肿, 肺热咳嗽, 哮喘, 尿道结石, 小便

淋涩, 筋骨痛, 腰痛、毒蛇咬伤, 跌打损伤。另外, 还可以用于流行性乙型脑炎, 肝炎, 喉痛, 腮腺炎^[1]。

贵州省假地豆植物资源丰富, 根据文献查阅, 目前尚无该植物的化学成分及药理活性报道, 为了深入研究假地豆的药用基础, 阐明其有效成分, 对假地豆乙醇提取物的化学成分进行研究, 从中共分离鉴定 8 个化合物, 所有化合物均首次从该植物中分离得到。

1 材料

X-4 数字显示显微熔点测定仪(温度计未校正, 北京泰克仪器有限公司); JOEL-ECX500 型 500 MHz 核磁共振仪(TMS 为内标); HPMS5973 质谱仪。薄层色谱、柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工集团产品。Sephadex LH-20 为 GE 公司生产。

[收稿日期] 20100908(005)

[基金项目] 贵州省科技厅中药现代化项目(黔科合中药字[2010]5029)

[作者简介] 黄钟碧, 硕士, 研究方向为天然有机化学, Tel: 13678514285, E-mail: gzkhlzb@163.com

[通讯作者] * 张前军, 教授, Tel: 0851-8292313, E-mail: qianjunzhang@126.com

假地豆采于贵阳市花溪区,经贵阳中医学院陈德媛教授鉴定为豆科山蚂蝗属植物假地豆 *D. heterocarpon*, 标本存于贵州大学化学与化工学院。

2 提取分离

假地豆全株干燥粉碎后(8.5 kg),用 75% 的乙醇冷浸 3 次,回收溶剂,得粗提物浸膏 800 g。浸膏用水分散,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,得到石油醚部分 100 g,乙酸乙酯部分 110 g,正丁醇部分 450 g。乙酸乙酯部分采用硅胶柱色谱分离,以石油醚 乙酸乙酯(40 1 ~1 1)梯度洗脱,薄层色谱检测并合并相似组分,得 4 个流分(Fr1-4)。Fr1 经硅胶柱色谱,石油醚 乙酸乙酯 30 1 洗脱得到化合物 6 (40 mg); Fr2 经硅胶柱层析,石油醚 乙酸乙酯 20 1 洗脱得到化合物 2 (40 mg); Fr3 再经硅胶柱色谱,石油醚 乙酸乙酯 10 1 洗脱得到化合物 4 (126 mg) 和化合物 5 (60 mg); Fr4 经硅胶柱色谱,石油醚 乙酸乙酯 5 1 洗脱得到化合物 1 (62 mg) 和化合物 3 (120 mg)。正丁醇部分上大孔树脂以甲醇 水(0 1, 1 2, 3 2, 1 0)梯度洗脱,甲醇 水(3 2)洗脱部分浓缩上硅胶柱色谱分离,以三氯甲烷 甲醇(30 1 ~1 1)梯度洗脱分离纯化得化合物 7 (20 mg)、化合物 8 (80 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末(石油醚-乙酸乙酯), mp 284 ~286 。 EI-MS (m/z): 456 [M]⁺, 423, 248, 189, 175; ¹H-NMR(500 MHz) : 4.70(1 H, s, H-29a), 4.57(1 H, s, H-29b), 3.15(1 H, m, H-3), 3.05(1 H, m, H-19), 1.69(3 H, s, H-30), 0.99(3 H, s, H-27/26), 0.95(3 H, s, H-25), 0.86(3 H, s, H-24), 0.75(3 H, s, H-27); ¹³C-NMR(CDCl₃, 125 MHz) : 37.6(C-1), 28.3(C-2), 79.8(C-3), 39.2(C-4), 56.4(C-5), 19.2(C-6), 35.5(C-7), 41.8(C-8), 52.1(C-9), 39.0(C-10), 21.7(C-11), 26.6(C-12), 37.5(C-13), 42.9(C-14), 28.7(C-15), 33.1(C-16), 57.2(C-17), 48.4(C-18), 47.8(C-19), 153.4(C-20), 31.7(C-21), 38.4(C-22), 28.7(C-23), 15.9(C-24), 17.1(C-25), 16.8(C-26), 15.7(C-27), 182.1(C-28), 107.7(C-29), 19.9(C-30)。以上数据与文献[2]白桦脂酸的数据一致。

化合物 2 白色针晶(氯仿), mp 265 ~267 ; EI-MS(m/z): 426[M]⁺, 411, 341, 302, 273, 246,

231, 205, 179, 163, 137, 123, 109, 95, 69。¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz) : 0.72(3 H, s, 24-CH₃), 0.87(3 H, s, 25-CH₃), 0.88(3 H, s, 30-CH₃), 0.95(3 H, d, $J=9.6$ Hz, 23-CH₃), 1.00(6 H, s, 29-CH₃, 26-CH₃), 1.05(3 H, s, 27-CH₃), 1.18(3 H, s, 28-CH₃)。以上数据与文献报道[3]数据基本一致,故确定为木栓酮。

化合物 3 白色粉末, mp 62 ~63 , EI-MS(m/z): 256 [M]⁺, 239, 227, 213, 199, 185, 171, 157, 143, 129, 115, 97, 73, 43; ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : 0.88(3 H, t, $J=6.2$ Hz), 1.26(22 H, m), 1.63(2 H, m), 2.35(2 H, t, $J=7.5$ Hz), 其波谱数据与文献[4]报道基本一致,鉴定化合物 3 为正十六烷酸。

化合物 4 白色针晶(乙酸乙酯), mp 137 ~138 ; EI-MS(m/z): 414[M]⁺, 396, 381, 329, 303, 255, 213, 145, 55 与文献报道的 -谷甾醇 EI-MS 一致^[5], 与 -谷甾醇标准品 R_f 值及斑点颜色一致,相互混合熔点不下降,故鉴定化合物 4 为 -谷甾醇。

化合物 5 淡黄色油状液体, ESI-MS(m/z): 281[M+1]⁺, ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃,) : 5.37(4 H, m, H-9, H-10, H-12, H-13), 2.75(2 H, t, $J=5.5$ Hz, H-11), 2.32(1 H, t, $J=6$ Hz, H-2), 2.02(2 H ×2, m, H-8, H-14), 1.64(2 H, d, $J=6$ Hz, H-3), 1.27(2 H ×7, br, s, H-4 ~H-7, H-15 ~H-17), 0.89(3H, t, $J=6$ Hz, H-18)。以上数据与文献[6]报道基本一致,确定化合物 5 为亚油酸。

化合物 6 白色粉末(石油醚-乙酸乙酯), mp 64 ~66 。 EI-MS(m/z): 592 [M]⁺, 574 [M-H₂O]⁺, 560, 546, 532 一系列碎片峰; ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) : 3.64(2 H, t, $J=11$ Hz, HO-CH₂-), 1.25(多个-CH₂-, br s), 0.88(3 H, t, $J=11$ Hz, -CH₃)。质谱、氢谱显示烷醇特征峰形,故鉴定化合物 6 为正四十一烷醇^[7]。

化合物 7 白色粉末(三氯甲烷-甲醇), mp 61 ~63 。 EI-MS(m/z): 394 [M]⁺, 380, 365, 351, 97, 85, 71, 57, 43, 符合长链烷烃的裂解规律; ¹H-NMR(500 Hz, CDCl₃) : 0.88(6H, t, $J=5.0$, CH₃ ×2), 1.26(40 H, br s, CH₂ ×26)。质谱、氢谱显示烷烃特征峰形,以上数据与文献[8]报道基本一致,故鉴定为正二十八烷。

化合物 8 黄色粉末(氯仿-甲醇), mp 262 ~ 264 。ESI-MS(m/z) 433 [M + H] ⁺; ¹H-NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) : 13. 17 (1 H, s, 5-OH), 10. 88 (1 H, s, 7-OH), 10. 38 (1 H, s, 4 -OH), 8. 03 (2 H, d, *J* = 8. 6 Hz, H-2 , 6), 6. 88 (2 H, d, *J* = 8. 6 Hz, H-3 , 5), 6. 78 (1 H, s, H-6), 6. 26 (1 H, s, H-3), 4. 67 (1 H, d, *J* = 10. 3 Hz, glucosyl H-1), 5. 02 ~ 4. 67 (m, glucosyl-OH), 3. 24 ~ 3. 83 (m, glucosyl-H); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) : 164. 1 (C-2), 102. 6 (C-3), 182. 3 (C-4), 160. 5 (C-5), 98. 2 (C-6), 162. 9 (C-7), 104. 8 (C-8), 156. 2 (C-9), 104. 2 (C-10), 121. 8 (C-1), 129. 1 (C-2 , 6), 116. 0 (C-3 , 5), 161. 3 (C-4), (C-1), 73. 6 (C-2), 70. 9 (C-3), 70. 8 (C-4), 82. 0 (C-5), 61. 4 (C-6)。以上数据与文献报道[9]数据基本一致,故确定为牡荆素。

[致谢]核磁和质谱数据分别由贵州大学精细化工研究中心和贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室测定。

[参考文献]

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 第 4 册. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 448.
- [2] 许玲玲, 吕洁, 立伟佳. 毛喉蕊花的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30 (22): 753.
- [3] 范菊娣, 龙庆德, 杨军. 三台红花化学成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19 (8): 1894.
- [4] 魏友霞, 陈立, 王军宪. 狭叶米口袋化学成分研究 [J]. 中药材, 2007, 30 (8): 954.
- [5] 丛浦珠, 李笋玉. 天然有机质谱学 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2003: 1136.
- [6] 杨阳, 蔡飞, 杨琦, 等. 头花蓼化学成分的研究 () [J]. 第二军医大学学报, 2009, 30 (8): 940.
- [7] 谢韬, 刘净, 梁敬钰, 等. 滨蒿化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30 (17): 1390.
- [8] 赖先银, 赵玉英, 梁鸿. 黄蜀葵花化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31 (19): 1599.
- [9] 陈泉, 吴立军, 阮丽军. 中药淡竹叶的化学成分研究 () [J]. 沈阳药科大学学报, 2002, 19 (4): 257.

[责任编辑 邹晓翠]

关于本刊变更为半月刊的重要通知

尊敬的作者、读者:

由于本刊近来投稿量不断增加, 杂志影响力不断扩大, 每月 1 刊的出版周期已无法满足广大科研工作者的投稿及发表需求。经过编辑部研究, 主管单位国家中医药管理局及北京市新闻出版管理局的批准, 本刊自 2010 年 7 月变更为半月刊。半月刊后本刊发文量将大大提高, 发表周期将进一步缩短, 为作者和读者的服务水平也将不断提升。欢迎广大作者、读者、审稿专家及编委会专家继续关注、支持本刊发展!

由于刊期变更, 作者已被录用的待发表稿件的原定刊发“月份”维持不变, 但是因每月分为 2 期, 需要明确具体期号的作者请及时与各栏目责任编辑联系, 联系方式见本刊网站“联系我们”, 由此给您带来的不便请您谅解!

栏目/岗位	责任编辑	电话(010)	手机	邮箱	QQ
综述, 专论, 学术探讨; 资源鉴定、代谢、药事管理	蓝海		13683362408	178562955@ qq. com	178562955
制剂	仝燕		13693506677	791489912@ qq. com	791489912
质量控制、化学成分	顾雪竹	84076882	13601383260	guxuezhu@ gmail. com	14182115
药理、毒理	聂淑琴		13520980068	nieshuqin@ sina. com	
临床	邹晓翠		13811016479	zou-ak48@ 163. com	65029229
费用查询, 发票, 稿费, 杂志邮寄等	何希荣	84076882		syfjx_2010@ 188. com	840155934