

百合有效部位的化学成分研究

段秀君^{1*}, 马宏伟²

(1. 鹤壁市食品药品检验所, 河南 鹤壁 458030; 2. 河南省食品药品检验所, 郑州 410005)

[摘要] 目的: 研究百合有效部位的化学成分。方法: 采用柱色谱法从百合的二氯甲烷部位和乙酸乙酯部位分离得到 8 个化合物, 通过波谱技术, 解析其中 6 个化合物。结果: 6 个化合物分别是化合物 正三十四烷醇, 二十烷酸, 二十一烷酸, 豆甾醇, 羟基苯甲醛, 豆甾醇-3-*-D*-葡萄糖。结论: 化合物 和 为首次从百合中分离得到。

[关键词] 百合; 化学成分; 豆甾醇

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)09-0056-02

百合是药食两用药材, 具有养阴润肺、清心安神之功。用于治疗阴虚久咳、虚烦、失眠等症^[1]。主产于江苏、浙江、湖南、江西、河北等地, 其中江苏宜兴出产的卷丹百合历史悠久, 质量上乘^[2]。经药效学实验比较, 百合的低极性部位是其主要药效部位, 乙酸乙酯提取部位具有镇咳的活性, 二氯甲烷提取部位具有镇咳、化痰作用^[3]。本实验通过柱色谱法对百合的乙酸乙酯提取部位、二氯甲烷提取部位进行了系统分离, 分离单体成分 8 个, 鉴定成分 6 个。

1 仪器与试剂

1.1 药材 百合药材购于江苏省宜兴市, 经河南省食品药品检验所马宏伟副主任药师鉴定为百合科植物卷丹 *Lilium lancifolium* Thunb. 的鳞叶。

1.2 仪器 Agilent LC-TOF-MSD 质谱仪, 美国安捷伦公司; 英国 Micromass GCT; Bruker AVANCE DRX-500 核磁共振仪, 美国 BRUKER DALTONICS 公司; IRPrestige-21 型红外光谱仪, 日本岛津公司; 紫外分光光度计(TU1800S) 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.3 试剂 柱层析硅胶(青岛海洋化工厂, 100-200 目); 大孔树脂(日本三菱公司, PH₂MGL); 反相硅胶(江苏汉邦科技公司, 50~70 μm)。

2 提取与分离

百合 42.8 kg, 8 倍量 95% 乙醇热回流提取 3 h, 滤过, 药渣加 6 倍量 50% 乙醇热回流提取 3 h, 滤过, 合并滤液, 减压回收乙醇, 得流浸膏 11.1 kg, 加 7 kg

硅藻土拌匀, 制成颗粒, 60 干燥, 置索氏提取器中, 依次用石油醚, 二氯甲烷, 乙酸乙酯, 正丁醇至无色, 提取液浓缩, 将各部位置真空干燥箱中干燥后, 备用, 图 1。

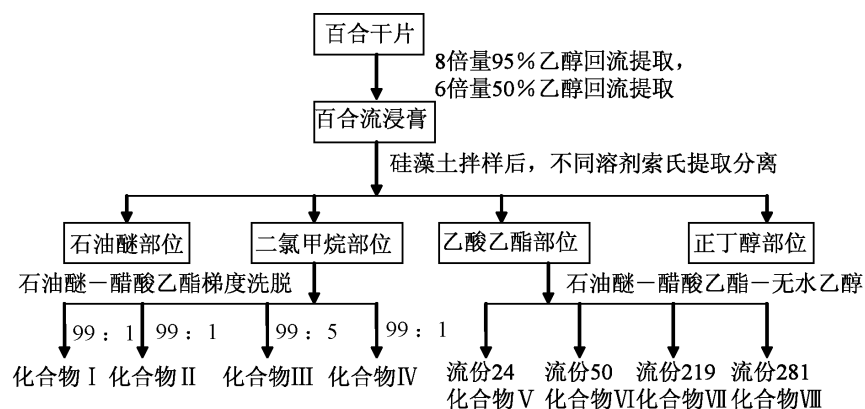


图 1 百合提取分离流程图

3 结构鉴定

3.1 化合物 白色无定形粉末。mp82~83。分子式 C₃₄H₇₀O, 相对分子质量为 494。¹HNMR(CDCl₃) ppm: 3.64(2H, t, J=6.6 Hz), 1.56(2H, m), 1.44~1.11(62H, br, CH₂), 0.87(3H, t, J=6.8 Hz)。¹³CNMR(CDCl₃) ppm: 63.1(C-1), 32.8(C-2), 29.7(C-3), 31.9(C-4), 29.6~29.3(C-5~31), 24.7(C-32), 22.7(C-33), 14.1(C-34)。确定为正三十四烷醇(n-Tetracontanol)。

3.2 化合物 白色粒状固体。mp70~71。分子式 C₂₀H₄₀O₂, 分子量为 312。紫外区无吸收。¹HNMR(CDCl₃) ppm: 2.35(2H, t, J=7.4 Hz), 1.65(2H, m), 1.29(32H, brs), 0.88(3H, t) 出现一个三重峰是与羰基相连的-CH₂, 1.65 多重峰为-CH₂, 1.29(brs) 为长链-CH₂ 峰, 高场 0.88 三重峰为端甲基。¹³CNMR(CDCl₃) ppm: 178.2(C-1), 33.7(C-2), 29.7(C-3), 31.9(C-4), 29.6~29.0(C-5~17), 24.7(C-18), 22.7(C-19), 14.1(C-20)。确

[收稿日期] 2010-05-25

[通讯作者] * 段秀君, 副主任药师, 主要研究方向中药质量控制, Tel: 0392-3331891, E-mail: hhdjx@163.com

定为二十烷酸(eicosanoic acid)。

3.3 化合物 白色无定形粉末。mp82 ~83 。
分子式 C₂₁ H₄₂ O₂, 分子量为 326。紫外区无吸收。¹H-NMR(CDCl₃) ppm: 2.37(2H, t, J=7.4 Hz), 1.63(2H, m), 1.26(30H, br, CH₂), 0.87 ~0.96(7H, m, —CH₂—CH₂—Me), 1.42(14H, m, CH₂), 3.59(1H, br, H-9)。¹³C-NMR(CDCl₃) ppm: 180.1(C-1), 34.0(C-2), 29.7(C-3), 31.9(C-4), 29.6 ~29.0(C-5 ~18) 24.7(C-19), 22.7(C-20), 14.1(C-21)。
确定为二十一烷酸(heneicosanoic acid)。

3.4 化合物 白色针状结晶, 熔点 mp: 169 ~171 , 显色反应: Molish 反应阴性, Liebermann-Burchard

表 1 化合物 的¹H-NMR(DMSO)和¹³C-NMR(DMSO)的波谱数据

C 原子 No.	C 化学位移	H 化学位移	DEPT
1	37.26	1.03(2H)	CH2
2	33.96	1.37(1H), 1.03(1H)	CH2
3	71.81	3.19(1H)	CH
4	40.44	2.02(1H), 1.18(1H)	CH2
5	140.79		C
6	121.71	5.38(1H)	CH
7	29.19	1.87(1H), 1.49(1H)	CH2
8	31.91	1.93(1H)	CH
9	50.16	0.96(1H)	CH
10	36.51		C
11	21.19	1.52(1H), 1.49(1H)	CH2
12	28.88	1.86(1H), 1.28(1H)	CH2
13	42.32		C
14	56.88	1.14(1H)	CH
15	24.29	1.58(1H), 1.08(1H)	CH2
16	39.79	2.42(1H), 2.19(1H)	CH2
17	56.78	1.13(1H)	CH
18	12.20	0.85(3H)	CH3
19	19.37	0.97(3H)	CH3
20	33.96	1.38(1H)	CH
21	19.79	0.96(3H)	CH3
22	138.31	3.49(1H)	CH
23	129.33	3.71(1H)	CH
24	45.86	1.06(1H)	CH
25	23.08	1.26(2H)	CH2
26	12.03	0.71(3H)	CH3
27	29.19	1.68(1H)	CH
28	21.08	0.86(3H)	CH3
29	21.19	0.86(3H)	CH3

反应显紫红色。紫外光谱 UV_{max}(MeOH) 210 nm, 电子轰击质谱 EI-MS 分子量: 412。核磁共振氢谱¹H-NMR(DMSO)和碳谱¹³C-NMR(DMSO)数据见表 1。Liebermann-Burchard 反应显紫红色说明此化合物可能为三萜或甾体类化合物, Molish 反应阴性说明该结构可能没有结合糖。核磁共振氢谱¹H-NMR(DMSO)和核磁共振炭谱¹³C-NMR(DMSO)数据显示该结构中有 2 个双键。综合以上信息, 结合文献资料^[4]鉴定该化合物为豆甾醇(Stigmasterol)。

3.5 化合物 白色片晶, 熔点 110 ~112 , TOF-MS m/z 121 [M-H]⁻, ¹H NMR(CD₃OD, 500 MHz, TMS) ppm: 9.79(1H, s, CHO), 7.79(2H, d, J=8.5 Hz), 6.98(2H, d, J=8.5 Hz)。¹³C NMR(CD₃OD, 500 MHz, TMS) ppm: 191.9, 132.4, 115.8。以上质谱与光谱数据与文献对照^[5]基本一致, 确定该化合物为对羟基苯甲醛(p-Hydroxybenzaldehyde, C₇H₆O₂)。

3.6 化合物 白色粉粒(DMSO), 熔点: 263 ~265 , Molish 反应阳性, Liebermann-Buchard 反应阴性。图谱数据经分析鉴定为豆甾醇-3-β-D-葡萄糖。

4 讨论

本文从百合的有效部位分离获得了 8 个单体成分, 鉴定了 6 个成分, 为百合质量标准的建立以及药效物质基础的阐明奠定了基础。

[参考文献]

[1] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2005: 88.

[2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海: 上海科技出版社, 1998: 7187.

[3] 李林, 张志杰, 蔡宝昌. 中药百合有效部位的药效学筛选[J]. 南京中医药大学学报, 2005, 21(3): 175.

[4] Mimaki Y, Yutaka Sashida. Steroidal and phenolic constituents of Liliun Speciosum, Chem Pharm Bull, 1990, 38(11): 3055.

[5] 杨秀伟, 崔育新, 刘雪辉, 等. 卷丹皂苷与甾体皂苷特征. 波谱学杂志, 2002, 19(3): 301.

[责任编辑 顾雪竹]