

维药野西瓜化学成分的研究

吴霞¹, 叶蕴华², 周亚伟^{3*}

(1. 首都医科大学中医药学院, 北京 100069; 2. 北京大学 化学与分子工程学院 生物有机与分子工程教育部重点实验室, 北京 100871; 3. 北大世佳研究中心, 北京 100084)

[摘要] 目的: 对维药野西瓜 *Capparis spinosa* L. 的化学成分进行研究。方法: 对野西瓜乙醇提取物的石油醚和正丁醇部分通过多次硅胶柱色谱和反复凝胶柱色谱分离纯化, 根据光谱数据和理化性质确定各化合物的结构。结果: 分离得到 7 个已知化合物, 分别是山奈酚-3-O-芸香糖苷(1), 槲皮素-3-O-芸香糖苷(2), spionoside B(3), (6S,9S) 长寿花糖苷(4), 对羟基苯甲酸(5), 胡萝卜苷(6), β -谷甾醇(7)。结论: 其中化合物(1), (4) 为首次从该种植物中分离得到。

[关键词] 野西瓜; 化学成分; 黄酮苷

[中图分类号] R 284.1 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-9903(2010)06-0097-03

野西瓜即为白菜花科山柑属植物刺山柑, 又名老鼠瓜, 维吾尔等民族称其槌果藤。我国新疆、甘肃、内蒙古、西藏等省区均有分布, 既有野生生长又能培植, 是一种多刺、俯卧多年生的小灌木, 在国内外民间有广泛用途, 汉族和维吾尔族、卡塔尔等民族主要以果实入药, 治疗各类风湿, 有祛痰、止痉挛、镇痛的功效^[1]。为更好地利用我国这一丰富的药用植物资源, 现对其果实的乙醇提取物进行了研究, 从中分离得到 7 个化合物, 经波谱学方法分别鉴定为: 山奈酚-3-O-芸香糖苷(1), 槲皮素-3-O-芸香糖苷(2), spionoside B(3), (6S,9S) 长寿花糖苷(4), 对羟基苯甲酸(5), 胡萝卜苷(6), β -谷甾醇(7)。其中化合物 1、4 为首次从该种植物中分离得到。

1 材料

Yanaco MP-500 型显微熔点测定仪(温度未校正); Bruker ARX-400 兆超导核磁共振仪, 内标为 TMS; Finnigan LCQ deca XP Plus 型质谱仪(San Jose CA); 高效薄层板 GF254 为烟台市化学工业研究所烟台化工科技开发实验厂产品; 柱色谱硅胶(100~200 目, 200~300 目) 均为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 所用试剂均为分析纯。

野西瓜 2006 年 3 月购于新疆乌鲁木齐维吾尔药材市场, 由新疆药物研究所刘庆华研究员鉴定为

白菜花科植物刺山柑 *Capparis spinosa* L. 的果实。

2 提取与分离

野西瓜干燥果实 7 kg, 70% 乙醇回流提取 3 次, 每次 1.5 h, 过滤, 合并滤液, 回收乙醇得浸膏。将 70% 乙醇回流提取浸膏加适量水溶解, 依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯及正丁醇萃取, 得石油醚萃取物(P)100 g、二氯甲烷萃取物(C)25 g、乙酸乙酯萃取物(E)18 g 及正丁醇萃取物(B)190 g。取正丁醇萃取物 B 180 g, 以二氯甲烷-甲醇(100:0~50:50) 为洗脱剂, 经硅胶柱层析得到的洗脱流分, 经过薄层检识合并相同流分, A 部分经硅胶柱层析和 Sephadex LH-20 反复分离得化合物 5 (25 mg), B 部分经硅胶柱层析得化合物 6(1 g), C 部分经硅胶柱层析和 Sephadex LH-20 反复分离得化合物 3(30 mg)、4(50 mg), D 部分经硅胶柱层析和 Sephadex LH-20 反复分离得化合物 1(15 mg) 和 2(30 mg)。石油醚萃取物(P)80 g 以二氯甲烷-甲醇(100:0~50:50) 梯度洗脱, B 部分经硅胶柱层析得到化合物 7(25 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色固体, mp 198~200 °C, 盐酸镁粉反应显红色, 喷三氯化铝后呈黄色荧光。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.57 (1H, s, OH-5), 10.83 (1H, s, OH-7), 10.11 (1H, s, OH-4'), 7.99 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.42 (1H, d, $J = 1.8$ Hz H-8), 6.21 (1H, d, $J = 1.8$ Hz H-6), 5.31 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1 of glu), 4.38 (1H, brs, H-1 of rha), 3.06~3.69 (11H,

[收稿日期] 2009-11-27

[通讯作者] * 周亚伟, Tel: (010) 62538007, Fax: (010) 62538501, E-mail: ywzhou@pku.edu.cn

m, glu-H-2'' ~ 6'', rha-H-2''' ~ 5'''), 0.97 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, rha-H-6'''). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 177.5 (C-4), 164.2 (C-7), 161.3 (C-5), 159.9 (C-4'), 157.0 (C-9), 156.6 (C-2), 133.3 (C-3), 131.0 (C-2', 6'), 120.9 (C-1'), 115.2 (C-3', 5'), 104.1 (C-10), 100.8 (C-1''-glu), 100.8 (C-1'''-rha), 98.7 (C-6), 93.9 (C-8), 76.4 (C-3''), 75.8 (C-5''), 74.2 (C-2''), 71.9 (C-4'''), 70.6 (C-3'''), 70.4 (C-2''), 69.9 (C-4''), 68.3 (C-5'''), 66.9 (C-6''), 17.8 (C-6'''). 以上数据与文献[2]对照, 确定该化合物为山奈酚 3-*O*-芸香糖苷。

化合物 2 黄色固体, mp 193 ~ 196 °C, 盐酸镁粉反应显红色, 喷三氯化铝后呈黄色荧光。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.59 (1H, s, OH-5), 10.92 (1H, s, OH-7), 9.75 (1H, s, OH-4'), 9.23 (1H, s, OH-3'), 7.56 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6), 6.84 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。5.34 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1 of glu), 4.38 (1H, br s, H-1 of rha), 3.07 ~ 3.46 (11H, m, glu-H-2'' ~ 6'', rha-H-2''' ~ 5'''), 0.98 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, -CH₃ of rha)。以上数据与文献[3]对照, 确定化合物 2 为槲皮素-3-*O*-芸香糖苷。

化合物 3 淡黄色粉末。mp 103 ~ 105 °C, ESI-MS m/z : 441 [M + K]⁺, HR-ESI-MS m/z : 403.1956 [M + H]⁺ (C₁₉H₃₁O₉, 计算值 403.1962), 确定相对分子质量为 402, 分子式为 C₁₉H₃₀O₉。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.24 (1H, d, $J_{\text{WTBZ}} = 15.3$ Hz, H-7), 5.90 (1H, dd, $J = 15.1, 6.1$ Hz, H-8), 4.47 (1H, dq, $J = 12.8, 8.4$ Hz, H-9), 4.80 (1H, s, 6-OH), 4.12 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 3.74 (1H, d, $J = 7.4, 2.2$ Hz, H-11a), 3.48 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-11b), 2.65 (1H, d, $J = 14.6$ Hz, H-2a), 2.21 (1H, d, $J = 17.6, 5.7$ Hz, H-2b), 2.71 (1H, d, $J = 17.6$ Hz, H-4a), 2.27 (1H, d, $J = 17.5, 5.7$ Hz, H-4b), 1.21 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-10), 1.05 (3H, s, H-13), 0.84 (3H, s, H-12), 2.93 ~ 3.66 (6H, m, glu H-2' ~ 6')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 208.5 (C-3), 135.0 (C-8), 127.8 (C-7), 99.8 (C-1'), 85.8 (C-5), 81.0 (C-6), 77.2 (C-5'), 77.0 (C-3'), 76.6 (C-11), 73.5 (C-2'), 71.9 (C-9), 70.3 (C-4'), 61.3 (C-6'), 53.0 (C-4), 51.9 (C-2), 47.9 (C-1),

22.3 (C-10), 19.1 (C-13), 15.4 (C-10)。以上数据与文献一致^[4], 确定化合物 3 为 spionoside B。

化合物 4 白色粉末, mp 93 ~ 95 °C, ESI-MS m/z : 425 [M + K]⁺, HR-ESI-MS m/z : 409.1834 [M + Na]⁺ (C₁₉H₃₀O₈Na, 计算值 409.1832), 确定相对分子质量为 386, 分子式为 C₁₉H₃₀O₈。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.95 (1H, d, $J = 11.50$ Hz, H-7), 5.77 (1H, s, H-4), 5.64 (1H, dd, $J = 15.5, 6.40$ Hz, H-8), 4.99 (1H, brs, 6-OH), 4.43 (1H, m, H-9), 4.09 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 2.52 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H-2a), 2.05 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H-2b), 1.82 (3H, s, H-13), 1.19 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-10), 0.92 (3H, s, H-12), 0.94 (3H, s, H-13), 2.94 ~ 5.02 (6H, m, glu H-2' ~ 6')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 197.5 (C-3), 163.9 (C-5), 131.7 (C-8), 131.6 (C-7), 125.6 (C-4), 100.0 (C-1'), 78.0 (C-6), 77.2 (C-3'), 73.4 (C-9), 72.0 (C-2'), 70.1 (C-4'), 61.1 (C-6'), 49.4 (C-2), 41.0 (C-1), 24.2 (C-12), 23.2 (C-13), 22.1 (C-11), 18.7 (C-10)。以上数据与文献一致^[5], 确定化合物 4 为 (6*S*, 9*S*) 长寿花糖苷。

化合物 5 无色针状结晶(甲醇), mp 210 ~ 212 °C, EI-MS m/z : 138 [M⁺] (70), 121 (100), 110 (10), 107 (24), 93 (32), 65 (34), 39 (50)。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.79 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-2, 6), 6.84 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-3, 5), 9.68 (1H, s, -OH), 10.30 (1H, s, -COOH)。以上 $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献报道一致^[6], 确定化合物 5 为对羟基苯甲酸。

化合物 6 白色粉末, mp 293 ~ 295 °C, Libermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应为阳性。EI-MS m/z : 414 [M-Glc]⁺ (6), 396 (100), 381 (10), 275 (11), 255 (35), 147 (27)。经与胡萝卜苷标准品共薄层, R_f 值与显色行为完全一致, 混合熔点不下降, 证明两者为同一个化合物。其波谱数据与文献报道一致^[7], 确定化合物 6 为胡萝卜苷。

化合物 7 白色针晶(丙酮), mp 134 ~ 136 °C, Libermann-Burchard 反应阳性, 易溶于氯仿、乙酸乙酯, 难溶于甲醇。与 β -谷甾醇标准品共薄层, R_f 值与显色行为完全一致, 混合熔点不下降, 确定化合物 7 为 β -谷甾醇。

(下转第 100 页)

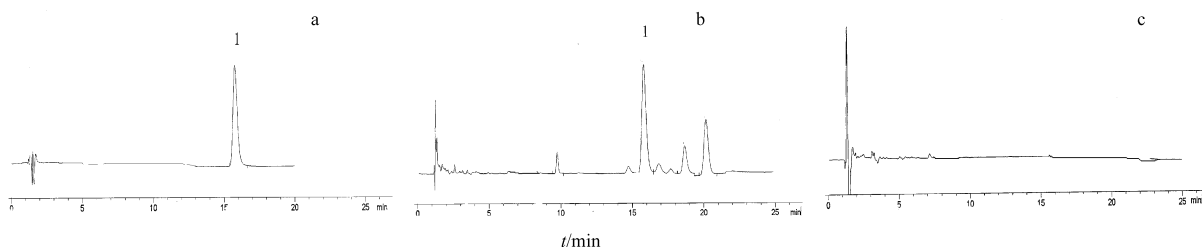


图 1 清肺止咳颗粒的高效液相色谱

a. 对照品溶液; b. 供试品溶液; c. 空白溶液; 1. 盐酸麻黄碱

2.9 回收率试验 取已知含量的样品 5 份,每份约 1 g,精密称定,分别精密加入盐酸麻黄碱对照品适

量,按上述供试品溶液的制备方法制备,测定,计算回收率,结果见表 1。

表 1 盐酸麻黄碱加样回收率

No.	称样量 /g	样品中含量 /mg	加入量 /mg	检出量 /mg	回收率 /%	平均值 /%	RSD /%
1	1.137	1.308	1.43	2.706	97.79		
2	1.067	1.227	1.43	2.672	101.05		
3	1.123	1.291	1.43	2.658	95.56	97.39	2.06
4	1.154	1.327	1.43	2.712	96.85		
5	1.078	1.240	1.43	2.608	95.69		

注:加入量为 1.43 mg。

2.10 样品测定 分别精密吸取对照品溶液与供试品溶液各 5 μ L,注入液相色谱仪,按照外标一点法计算 3 批样品盐酸麻黄碱含量为 1.15, 1.10, 1.20 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3 讨论

本方为复方制剂,所含成分复杂,而用 HPLC 法测定麻黄中盐酸麻黄碱的含量已有报道^[1-2],文献均采用 C_{18} 柱,经试验不能将盐酸麻黄碱与其他杂质峰很好的分离,改用 C_8 柱后,通过对流动相的优选,从而使盐酸麻黄碱与其他色谱峰达到良好的基线分

离,并对提取进行了加热回流、冷浸、超声处理 3 种提取方法比较,结果表明超声处理具有快速、简便的优点,重复性好,可以有效控制产品质量。

[参考文献]

- [1] 王慕邹. 常用中草药高效液相色谱分析[M]. 北京:科学出版社,1999:338.
- [2] 阴健,郭力弓. 中药现代研究与临床应用[M]. 第 1 册. 北京:学苑出版社,1994:612.

[责任编辑 顾雪竹]

(上接第 98 页)

[参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上册. 上海:上海人民出版社,1977:1110.
- [2] 耿立冬,张村,肖永庆. 了哥王化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2006,31(10):817.
- [3] 刘文娟,吴立军. 沙生蜡菊花中的黄酮类成分[J]. 中国中药杂志,2009,34(11):1381.
- [4] Ihsan C, Ayse K, Piergiorgio A L, et al. (6s)-Hydroxy-3-

oxo- α -ionol glucosides from *Capparis spinosa* fruits[J]. *Phytochemistry*, 2002, 59:451.

- [5] 尹峰,胡立红,楼凤昌. 罗勒化学成分的研究[J]. 中国天然药物,2004,2(1):20.
- [6] 徐石海,曾陇梅. 海绵 *Polymastia Sobustia* 的化学成分研究[J]. 有机化学,2001,21(1):45.
- [7] 叶文才,赵守训,沈漪涟,等. 安徽银莲花化学成分的研究[J]. 中国药科大学学报,1990,21(3):139.

[责任编辑 顾雪竹]