

# 海州常山叶的化学成分研究(I)

姚仲青<sup>1,2\*</sup>, 郭青<sup>3</sup>

(1. 南京中医药大学, 南京 210046; 2. 南京海昌中药饮片有限公司, 南京 210061;  
3. 江苏省食品药品检验所, 南京 210009)

**[摘要]** 目的: 研究海州常山叶的化学成分。方法: 采用柱色谱法分离化学成分, 通过波谱技术, 分析了从海州常山叶中提取得到的化合物。结果: 化合物 I 为十六烷酸; 化合物 II 为十八烷酸; 化合物 III 为 5,7,4'-三羟基黄酮(芹菜素)。结论: II 和 III 为首次从海州常山叶中分离得到。

**[关键词]** 海州常山; 十六烷酸; 十八烷酸; 芹菜素

**[中图分类号]** R 284.1 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-9903(2010)06-0103-02

海州常山 *Clerodendron trichotomum* Thunb., 为马鞭草科落叶灌木或小乔木, 别名八角梧桐、追骨风、后庭花、香楸、泡火桐, 通称为臭梧桐, 主产于江苏、浙江、安徽、福建等省。其叶作药用, 味苦, 微甘, 性平; 归肝经。功能祛风湿、降血压。临床主要用于风湿痹痛、高血压病等疾病<sup>[1]</sup>。文献报道, 其叶含海州常山苷(clerodendrin)、刺槐素-7-二葡萄糖醛酸苷(acacetin-7-di-β-glucuronide), 内消旋肌醇(mesoinositol)、臭梧桐素甲、乙(clerodendronin A、B)、臭梧桐素乙、库沙苷(kusagin), 以及臭梧桐苷(clerodendroside, 5,6,7-三羟基-4'-甲氧基黄酮-7-O-葡萄糖醛酸苷), 以及其他苦味物质<sup>[1]</sup>。其叶的挥发油含 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚, 十八碳三烯醇、十八碳三烯酸酯、棕榈酸(十六烷酸)、芳樟醇、β-紫罗兰酮等<sup>[2-3]</sup>。药理及临床研究表明, 海州常山叶的水提取物具有显著的降血压作用。我们对其降血压的有效部位进行了研究, 并从中初步分离到了 3 种化学成分, 经<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR、MS 等分析, 鉴定为十六烷酸(棕榈酸, I), 十八烷酸(II); 5,7,4'-三羟基黄酮(芹菜素)。化合物 II、III 为首次从该植物中分离得到。

## 1 材料

Bruker AM-500 核磁共振仪, TMS 内标; API-ES 质谱仪。薄层层析硅胶及柱色谱硅胶, 均为青岛海洋化工厂产品; 大孔吸附树脂 HPD100, 沧州宝恩化

工厂产品; 提取用乙醇为医用乙醇; 其余试剂均为分析纯。

臭梧桐叶 2006 年 9 月采自南京紫金山, 经鉴定, 为马鞭草科植物海州常山 *C. trichotomum* 的叶, 经常温干燥后供实验时使用。

## 2 提取与分离

取干燥的海州常山叶 3 kg, 以水提取 3 次, 提取液经 HPD100 型大孔吸附树脂柱吸附, 先用水洗脱, 至洗出液无色, 弃去水洗液, 继以 75% 乙醇洗脱至无色, 将乙醇洗出液于 60 °C 减压回收乙醇并浓缩, 得清膏。清膏分别以石油醚、乙酸乙酯萃取, 回收溶剂后石油醚部分得 23 g, 乙酸乙酯部分得 35 g。石油醚部分经硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯(0:15)梯度洗脱, 经薄层检测, 合并相同部分, 再经硅胶短柱低压层析, 并以甲醇重结晶, 得化合物 I(30 mg), 化合物 II(45 mg)。乙酸乙酯部分经硅胶柱低压层析, 以氯仿-甲醇(0:15)梯度洗脱, 经薄层检测, 合并相同部分, 再经硅胶短柱低压层析, 并以甲醇重结晶, 得化合物 III(40 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 I: 白色颗粒状结晶(甲醇), mp 58 ~ 60 °C。EI-MS  $m/z$ : 256 [M]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ: 0.90 (3H, t, J = 6.5 Hz), 为末端甲基信号峰; 1.32 (24H, m), 为 12 个亚甲基信号峰; 1.60 (2H, m), 为处于羧基 β 位的亚甲基信号峰; 2.27 (2H, t, J = 7.5 Hz), 为处于羧基 α 位的亚甲基信号峰, 在高场区没有不饱和氢信号, 提示该化合物为长链脂肪酸。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ: 177.7, 为羰基碳信号; 34.96, 为羧基 α 位碳信号; 33.06, 为羧基

[收稿日期] 2010-02-05

[通讯作者] \* 姚仲青, Tel: (025) 85530119, E-mail: zqyao@

msn.com

$\beta$  位的亚甲基碳信号;30.75 ~ 30.23, 26.10, 23.71, 为一系列的亚甲基碳信号;14.4 为末端甲基碳信号。结合相对分子质量为 256, 对照文献<sup>[4-5]</sup>, 确定晶 I 分子式为  $C_{16}H_{32}O_2$ , 为十六烷酸(棕榈酸)。

化合物 II: 白色颗粒状结晶(甲醇), mp 66 ~ 68 °C。EI-MS  $m/z$ : 284  $[M]^+$ ,  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 0.88 (3H, t,  $J = 6.5$  Hz), 为末端甲基信号峰; 1.26 (28H, m), 为 14 个亚甲基信号峰; 1.63 (2H, m), 为处于羧基  $\beta$  位的亚甲基信号峰, 2.34 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz), 为羧基  $\alpha$  位的亚甲基信号峰, 在高场区没有不饱和氢信号, 提示该化合物为长链脂肪酸。 $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 178.5, 为羧基碳信号; 33.8, 为羧基  $\alpha$  位碳信号; 31.93, 为羧基  $\beta$  位的亚甲基碳信号; 29.69 ~ 29.08, 24.72, 22.68, 为一系列的亚甲基碳信号; 14.1 为末端甲基碳信号。结合相对分子质量为 284, 确定晶 II 分子式为  $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ , 为十八烷酸。

化合物 III: 淡黄色细针状结晶(甲醇), mp 341 ~ 343 °C。EI-MS  $m/z$ : 269  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 7.93 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, 2', 6'-H); 6.94 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, 3', 5'-H); 6.77 (1H, s, 3-H); 6.49 (1H, d,  $J = 2$  Hz, 8-H); 6.20 (1H, d,  $J = 2$  Hz, 6-H)。 $^{13}C$ -NMR (500 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 181.66

(C-4); 163.88 (C-2); 163.70 (C-7); 161.16 (C-9); 160.70 (C-4'); 157.32 (C-5); 128.42 (C-2', C-6'); 121.25 (C-1'); 115.85 (C-3', C-5'); 103.71 (C-10); 103.94 (C-3); 98.67 (C-6); 93.92 (C-8)。根据  $^{13}C$ -NMR 及  $^1H$ -NMR 数据, 为典型的黄酮类结构。与文献对照<sup>[6-7]</sup>, 确定晶 III 为芹菜素。

[参考文献]

- [1] 宋立人, 等. 现代中药学大辞典[M]. 下册. 北京: 人民卫生出版社, 2001: 1751.
- [2] 闫世才, 田瑄. 海州常山叶挥发性化学成分研究[J]. 兰州大学学报: 自然科学版, 2003, 39(3): 105.
- [3] 郭峰, 闫世才. 超临界  $CO_2$  流体萃取技术对海州常山叶挥发性化学成分研究[J]. 天水师范学院学报, 2004, 24(5): 29.
- [4] 杜彰礼, 殷志奇, 叶文才, 等. 楮叶乙醇提取物石油醚部分的化学成分研究[J]. 海峡药学, 2007, 19(5): 77.
- [5] 李兰芳, 王涛, 张文彦, 等. 白羊草化学成分的研究[J]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(4): 269.
- [6] 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.
- [7] 梁龙, 刘昌瑜, 李光玉. 丝瓜叶化学成分的研究[J]. 药学学报, 1996, 31(2): 122.

[责任编辑 顾雪竹]

(上接第 102 页)

**3.3 提取方法的选择** 以甲醇作为溶剂, 比较了超声提取、加热回流提取、索氏提取的提取效果, 结果发现索氏提取 5 h 齐墩果酸含量略高一些, 甲醇超声提取、加热回流提取两种方法对齐墩果酸的提取没有显著性差异, 综合考虑采用更易于操作的超声提取法制备样品。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2005: 31.
- [2] 罗朵生, 郭姣. 高效液相色谱法与薄层扫描法测定女贞子中齐墩果酸含量的比较[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(6): 1411.

[责任编辑 顾雪竹]