

刺山柑化学成分研究

赵 军^{1*}, 杨伟俊¹, 任 远², 徐 芳¹, 徐建国¹

¹新疆药物研究所维吾尔药重点实验室, 乌鲁木齐 830004; ²新疆医科大学药学院, 乌鲁木齐 830011

摘要: 采用硅胶、聚酰胺和 Sephadex LH-20 等色谱方法从维吾尔药刺山柑中分离得到 11 个化学成分, 通过理化手段及波谱技术分别鉴定为正二十八烷(1)、 β -胡萝卜苷(2)、正二十八烷醇(3)、正三十二烷酸(4)、正十六烷酸(5)、琥珀酸(6)、原儿茶酸(7)、4-羟基-5-甲基呋喃-3-羧酸(8)、山萘酚 3-O- β -D-芸香糖苷(9)、芦丁(10)和水苏碱(11)。其中化合物 1、3 和 4 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 山柑属; 刺山柑; 化学成分; 黄酮; 水苏碱

中图分类号: Q946. .91; R284. 2

文献标识码: A

Chemical Constituents of *Capparis spinosa* L.

ZHAO Jun^{1*}, YANG Wei-jun¹, REN Yuan², XU Fang¹, XU Jian-guo¹

¹Xinjiang Key Laboratory for Research and Development of Uighur Medicines, Xinjiang Institute of Materia Medica, Urumqi 830004, China; ²College of Pharmaceutical Sciences, Xinjiang Medical University, Urumqi 830011, China.

Abstract: Eleven chemical compounds were isolated and purified from *Capparis spinosa* L. by extraction and different kinds of column chromatography. Their structures were determined on the basis of the physicochemical properties and spectral analysis as octacosane (1), daucosterol (2), 1-octacosanol (3), lacceroic acid (4), hexadecanoic acid (5), butanedioic acid (6), protocatechuric acid (7), 4-hydroxy-5-methylfuran-3-carboxylic acid (8), kaempferol-3-O- β -D-glucopyranoside (9), rutin (10) and stachydrine (11). Compounds 1, 3 and 4 were obtained from *Capparis* genus for the first time.

Key words: Capparis; *Capparis spinosa* L.; chemical constituents; flavonoid; stachydrine

刺山柑 *Capparis spinosa* L., 又名老鼠瓜、野西瓜、槌果藤等, 为白花菜科山柑属蔓生匍匐小灌木, 广泛分布于亚洲西部、欧洲、北美和大洋洲等地的荒漠戈壁之中, 在我国主要产于新疆和甘肃西部地区。该植物药用果实, 性温, 味辛、苦, 具有祛风、除湿、散寒和消肿止痛之功效, 用于风寒湿痹、脾胃寒痛和浮肿等病症的治疗, 收载于《维吾尔药志》等医药文献中^[1]。现代药理研究表明刺山柑果实提取物还具有抗氧化、抗菌、抗炎、降血糖和抗肝炎等多种生物活性^[2]。因此, 为了深入开发和利用这一药用资源, 本文作者对刺山柑果实进行了化学成分研究, 从中分离得到了 11 个化合物, 分别为正二十八烷(1)、 β -胡萝卜苷(2)、正二十八烷醇(3)、正三十二烷酸(4)、正十六烷酸(5)、琥珀酸(6)、原儿茶酸(7)、4-羟基-5-甲基呋喃-3-羧酸(8)、山萘酚 3-O- β -

D-芸香糖苷(9)、芦丁(10)和水苏碱(11)。其中化合物 1、3 和 4 为首次从该属植物中分离得到。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

WRS-1A 数字显示熔点测定仪(温度未经校正); INOVA 600 型超导核磁共振仪(美国瓦里安公司); WHF-203B 暗箱式紫外分析仪(上海精科实业有限公司); AB-8 型大孔吸附树脂为天津南开大学生产; 柱色谱及薄层色谱用硅胶为青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH-20 为瑞典 Amersham Pharmacia Biotech AB 公司生产; 所用试剂均为国产分析纯。

药材于 2008 年 7 月购自乌鲁木齐市二道桥维吾尔药材市场, 由新疆药物研究所张彦福研究员鉴定为刺山柑 *Capparis spinosa* L. 的干燥果实, 样品储存于新疆药物研究所。

1.2 提取与分离

刺山柑药材 26.0 kg, 分别以 95% 乙醇和 50% 乙醇各提取 2 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩至

收稿日期: 2010-06-30 接受日期: 2010-08-26

基金项目: 新疆维吾尔自治区科技攻关项目(200933123)

* 通讯作者 Tel: 86-991-2320227; E-mail: zhaojun21.cn@163.com

浸膏,浸膏以水混悬后,分别以石油醚、乙酸乙酯和饱和正丁醇萃取。取氯仿部位 210 g,硅胶拌样后上硅胶柱,以石油醚:氯仿:甲醇(1:0:0~0:1:1)梯度洗脱,其中石油醚:氯仿 8:2 洗脱部分,经反复硅胶柱层析,得到化合物 **1**(46 mg),氯仿:甲醇 10:1 洗脱部分,经反复硅胶柱层析,得到化合物 **2**(113 mg)和 **3**(29 mg)。取乙酸乙酯部位 114.5 g,硅胶拌样后上硅胶柱,以石油醚:乙酸乙酯:甲醇(95:5:0~0:50:50)梯度洗脱,再经硅胶、Sephadex LH-20 柱反复纯化,得到化合物 **4**(38 mg)、**5**(17 mg)、**6**(20 mg)、**7**(9 mg)和 **8**(23 mg)。正丁醇部位 600 g,以水混悬溶解后,上大孔吸附树脂,水乙醇梯度洗脱,其中 30% 洗脱部位经反复硅胶柱层析得到两黄色粉末,再经 Sephadex LH-20 柱分离纯化,得到化合物 **9**(67 mg)和 **10**(90 mg)。萃取后水液通过 732 型阳离子交换树脂,充分吸附除杂后,以 60% 乙醇(含 4% 氨水)溶液洗脱,洗脱液浓缩后再经 ODS RP-18 和 Sephadex LH-20 反复柱层析,得到化合物 **11**(142 mg)。

2 结构鉴定

化合物 1 白色粉末, mp. 57 ~ 60 °C, 10% 硫酸乙醇显色呈紫红色。EI-MS m/z : 394 [M]⁺。¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 0.86 (6H, m, 2 × CH₃), 1.23 (52H, m, CH₂ × 26)。以上波谱数据及理化性质与文献^[3]报道一致,故推断该化合物为正二十八烷。

化合物 2 白色粉末, mp. 254 ~ 256 °C, 10% 硫酸乙醇显色呈紫红色。¹H NMR (C₅D₅N, 600 MHz) δ : 5.35 (H, brs, H-6), 0.96, 0.87-0.80, 0.66 (18H, 6 × CH₃), 5.08 (1H, J = 7.8 Hz, Glc-1')。¹³C NMR (C₅D₅N, 150 MHz) δ : 37.4 (C-1), 32.0 (C-2), 71.6 (C-3), 42.4 (C-4), 140.8 (C-5), 121.8 (C-6), 32.1 (C-7), 32.1 (C-8), 50.3 (C-9), 36.8 (C-10), 21.2 (C-11), 39.9 (C-12), 42.4 (C-13), 56.8 (C-14), 24.4 (C-15), 28.5 (C-16), 56.2 (C-17), 11.9 (C-18), 19.4 (C-19), 36.3 (C-20), 18.9 (C-21), 34.1 (C-22), 26.4 (C-23), 46.0 (C-24), 29.4 (C-25), 19.9 (C-26), 19.1 (C-27), 23.3 (C-28), 12.1 (C-29), Glc: 102.6 (C-1'), 78.4 (C-2'), 78.5 (C-3'), 75.3 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上波谱数据及理化性质与文献^[4]数据报道一致,再与 β -胡萝卜苷共薄层, R_f 一致,故推断该化合物为 β -胡萝卜

苷。

化合物 3 白色粉末(甲醇), mp. 75 ~ 77 °C; 10% 硫酸乙醇呈色显紫红色。¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 3.64 (2H, t, J = 6.8 Hz, -CH₂OH), 1.20 ~ 1.36 (52H, brs, n × CH₂), 0.85 ~ 0.89 (3H, t, -CH₃)。 ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 63.1 为直接与羟基相连的亚甲基碳信号, 32.8 为羟基 δ 位的亚甲基碳信号。 δ 31.9 ~ 22.7 为一系列的亚甲基碳信号, δ 14.1 为末端甲基信号。以上波谱数据及理化性质与文献^[5]报道的正二十八烷醇一致,故推断该化合物为正二十八烷醇。

化合物 4 白色粉末, mp. 76 ~ 78 °C。EI-MS m/z : 480 [M]⁺, 465, 424, 410, 368, 129, 115, 并出现 111, 97, 85, 71, 57 等递减 14 的碎片峰, 以及 73, 129, 185 等相差 56 的含羧基的离子碎片峰 [(CH)_nCOOH]。¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 3.49 (2H, t, CH₂COOH), 1.22 ~ 1.33 (63H, brs, 31 × CH₂), 0.85 ~ 0.89 (3H, t, -CH₃)。 ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 177.5 (C = O), 39.1, 33.6, 31.9, 29.9-27.4, 24.7, 22.7, 14.1 (CH₃); 符合饱和脂肪酸的一般裂解规律。以上波谱数据及理化性质与文献^[6]报道一致,推断该化合物为正三十二烷酸。

化合物 5 白色粉末, mp. 49 ~ 52 °C。EI-MS m/z : 256 [M]⁺。¹H NMR (C₅D₅N, 600 MHz) δ : 0.87 (3H, brs, CH₃), 1.32 (22H, m), 1.82 (2H, m), 2.54 (2H, t, J = 7.8 Hz), 3.64 (2H, t, CH₂COOH)。 ¹³C NMR (C₅D₅N, 150 MHz) δ : 175.9 (C = O), 34.8, 32.0, 30.1, 29.9-29.5, 25.6, 22.8, 14.1 (-CH₃)。以上波谱数据及理化性质与文献^[7]报道基本一致,故推断该化合物为正十六烷酸。

化合物 6 白色粉末, mp. 185 ~ 187 °C, 溴甲酚蓝反应阳性。¹H NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 2.56 (2H, m)。 ¹³C NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 176.1 (C = O), 29.7 (CH₂)。以上波谱数据及理化性质与文献^[8]报道一致,再与琥珀酸对照品共薄层, R_f 一致,故推断该化合物为琥珀酸。

化合物 7 无色针状结晶, mp. 154 ~ 156 °C, 1% 三氯化铁溶液显色呈黄绿色。¹H NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 7.43 (1H, d, J = 8.4, 1.8 Hz, H-6), 6.80 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 7.42 (1H, J = 1.8 Hz, H-2) 为芳环上质子信号。 ¹³C NMR (CD₃OD, 150 MHz) δ : 115.1 (C-2), 117.7 (C-5), 123.2 (C-6), 123.9 (C-

1), 146.0 (C-3), 151.5 (C-4) 为芳环上的 6 个碳信号, δ 170.3 为羧基碳信号。以上波谱数据及理化性质与文献^[9]报道一致, 故推断该化合物为原儿茶酸。

化合物 8 白色粉末, 1% 三氯化铁溶液显色呈黄绿色。EI-MS m/z : 142 [M]⁺。¹H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 7.95 (1H, s, H-2), 2.23 (3H, s, CH₃)。¹³C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 168.4 (COOH), 149.1 (C-4), 144.2 (C-3), 141.3 (C-5), 138.9 (C-2), 14.3 (CH₃)。以上波谱数据及理化性质与文献^[10]报道一致, 故推断该化合物为 4-羟基-5-甲基咪喃-3-羧酸。

化合物 9 淡黄色粉末, mp. 185 ~ 186 °C, 1% 三氯化铁水溶液反应呈黄绿色, 10% H₂SO₄ 乙醇溶液显色呈黄色, 盐酸镁粉反应阳性, Molish 反应阳性。¹H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 12.55 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH), 10.10 (1H, s, 4'-OH), 7.97 (2H, d, J = 9.5 Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3'5'), 6.19 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-8), 5.30 (1H, d, J = 8.0 Hz, Glu-H-1), 4.36 (2H, d, J = 4.0 Hz, Rha-H-1), 0.94 (3H, m, rha-CH₃)。¹³C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 156.5 (C-2), 133.2 (C-3), 177.4 (C-4), 159.9 (C-5), 93.7 (C-6), 164.1 (C-7), 98.7 (C-8), 156.8 (C-9), 104.0 (C-10), 120.9 (C-1'), 130.8 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 159.9 (C-4'), 101.3 (C-1''-glu), 74.1 (C-2''), 76.3 (C-3''), 69.9 (C-4''), 75.7 (C-5''), 66.9 (C-6''), 100.7 (C-1'''-rha), 70.3 (C-2'''), 70.6 (C-3'''), 71.9 (C-4'''), 68.2 (C-5'''), 17.8 (C-6''')。以上波谱数据及理化性质与文献^[11]报道的山萘酚-3-O-芦丁糖苷一致。

化合物 10 黄色针状结晶 (甲醇), mp. 188 ~ 190 °C, 1% 三氯化铁水溶液反应呈黄绿色, 盐酸镁粉反应阳性, Molish 反应阳性。¹H NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 12.59 (1H, s, 5-OH), 7.53 (1H, s, 2'-H), 7.52 (1H, d, J = 8.0 Hz, 6'-H), 6.82 (1H, d, J = 8.0 Hz, 5'-H), 6.37 (1H, d, J = 1.5 Hz, 8-H), 6.18 (1H, d, J = 1.5 Hz, 6-H), 5.33 (1H, d, J = 7.0 Hz, Glc-H-1), 4.37 (1H, brs, Rha-H-1), 0.98 (3H, d, J = 6.0 Hz, Rha-CH₃)。¹³C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 156.4 (C-2), 133.3 (C-3), 177.4 (C-4), 161.2 (C-5), 98.6 (C-6), 164.1 (C-7), 93.6 (C-8), 156.6 (C-9), 103.9 (C-10), 121.2 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.7 (C-3'), 148.4 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.6 (C-6'),

Glc: 100.7 (C-1''), 74.1 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.9 (C-4''), 74.1 (C-5''), 66.9 (C-6''), Rha: 101.2 (C-1'''), 70.4 (C-2'''), 70.5 (C-3'''), 71.8 (C-4'''), 68.2 (C-5'''), 17.6 (C-6''')。以上波谱数据及理化性质与文献^[12]报道一致, 故推断该化合物为芦丁。

化合物 11 无色片状结晶 (甲醇), 1% 改良碘化铋钾显色呈桔红色; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 3.72 (1H, t, J = 9.6 Hz), 2.17 (1H, m), 2.10 (1H, m), 2.09 (2H, m), 3.35 (1H, m), 3.55 (1H, m), 3.15 (3H, s), 3.33 (3H, s); ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 170.7 (C = O), 77.7 (C-2), 68.0 (C-5), 52.7, 46.4 (N(CH₃)₂), 26.6 (C-3), 19.8 (C-4)。以上波谱数据及理化性质与文献^[13]报道一致, 故推断该化合物为水苏碱。

致谢: 核磁共振波谱由新疆医科大学分析测试中心待测, 质谱由中国医学科学院北京药物研究所质谱室代测。

参考文献

- Liu YM (刘勇民). Pharmacography of Uighur, Part Two (维吾尔药志下册). Urumuqi: Xinjiang Science & Technology & Hygiene Publishing House, 1999. 868.
- Ao MZ (敖明章), Gao YY (高莹莹), Yu LJ (余龙江). Advances in studies on constituents and their pharmacological activities of *Capparis spinosa*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2007, 36: 463-468.
- Li CZ (李诚志), Zuo CX (左春旭), Yang SJ (杨尚军), et al. Studies on chemical constituents from leaves of *Nelumbo nucifera*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27 (Suppl.): 50-52.
- Liu CX (刘超祥), Gao XQ (高雪芹), Jiang JH (蒋继宏), et al. Study on chemical constituents of root-bark of *Cunninghamia lanceolata* (Lamb.) Hook. *Chem Ind Fore Prod* (林产化学与工业), 2009, 29: 100-102.
- Lu YN (陆亚男), Xu ZR (徐正仁), Cai XY (柴兴云), et al. Studies on chemical constituents of *Scolopia chinensis*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2008, 39: 1624-1626.
- Yang B (杨波), Ji Y (计莹), Yin XZ (殷学治), et al. Studies on the fat-soluble chemical constituents of *Carex siderosticta*. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2007, 18: 2202-2203.
- Yang XJ (杨晓军), Tu YH (涂院海). Studies on the chemical constituents of Shanxi *Artemisia argy*. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2007, 19: 402-403.