

文章编号:1001-6880(2014)1-0053-03

瑞香狼毒地上部分化学成分的研究

路利芹¹,崔海燕¹,张立春²,刘权¹,秦波^{1*}¹中国科学院兰州化学物理研究所中国科学院西北特色植物资源化学重点实验室/甘肃省天然药物重点实验室,兰州 730000; ²内蒙古通辽市气象局,通辽 028000

摘要:采用多种色谱技术,对瑞香狼毒(*Stellera chamaejasme* L.)地上部分脂溶性部位的化学成分进行了研究,分离得到11种化合物,结合理化性质和波谱分析,其结构分别鉴定为:1-亚油酸-棕榈酸-甘油酯(1),亚麻酸(2),亚油酸(3), β -谷甾醇(4),亚麻酸乙酯(5),西瑞香素(6),异新狼毒素A(7),丙二酸单乙酯(8),伞形花内酯(9),新狼毒素B(10)和龙胆酸(11)。其中,化合物1、8和11为首次从该植物中分离得到。

关键词:瑞香狼毒;化学成分

中图分类号:R284.2;Q946.91

文献标识码:A

Chemical Constituents from the Aerial Parts of *Stellera chamaejasme* L.

LU Li-qin¹, CUI Hai-yan¹, ZHANG Li-chun², LIU Quan¹, QIN Bo^{1*}¹Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources and Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;²Tongliao Weather Bureau of Inner Mongolia, Tongliao 028000, China

Abstract: The ester-soluble fractions of the aerial parts of *Stellera chamaejasme* L. was studied by using chromatography techniques. The structures of the purified compounds were elucidated on the basis of spectral data and chemical evidences, they were determined as 1-linoloyl-3-palmitoylglycerol(1), linolenic acid(2), linoleic acid(3), β -sitosterol(4), ethyl linolenate (5), daphnoretin(6), isoneochamaejasmin A(7), monoethyl malonate(8), umbelliferone(9), neochamaejasme B(10) and 2,5-dihydroxybenzoic acid(11). Compounds 1,8 and 11 were obtained from *S. chamaejasme* L. for the first time.

Key words: *Stellera chamaejasme* L.; Chemical constituents

瑞香狼毒(*Stellera chamaejasme* L.)为瑞香科狼毒属多年生草本植物,广泛分布于中国东北、华北、西南及西北等地区的草地及高山向阳处。近年来,瑞香狼毒在我国局部草原地区大面积蔓延,逐渐取代原有物种,形成优势种群,影响草地植物生态平衡。瑞香狼毒全株有毒,早春时节,牲畜抢青误食造成中毒致死,危害草地畜牧业生产^[1]。瑞香狼毒根入药,能散结、逐水、止痛、杀虫,主治水气肿胀、淋巴结核、骨结核^[2]。迄今为止,国内外对瑞香狼毒根的化学成分及其生物活性进行了大量研究,从中分离得到了二萜类、木脂素类、挥发油类、香豆素类和黄酮类化合物^[3],但对其地上部分化学成分的研究鲜有报道。为充分开发利用瑞香狼毒地上部位丰富

的植物资源,我们对其化学成分进行了研究,从中分离得到了11种化合物,结合理化性质和波谱分析,分别鉴定为:1-亚油酸-棕榈酸-甘油酯(1)亚麻酸(2),亚油酸(3), β -谷甾醇(4),亚麻酸乙酯(5),西瑞香素(6),异新狼毒素A(7),丙二酸单乙酯(8),伞形花内酯(9),新狼毒素B(10)和龙胆酸(11)。其中,化合物1、8和11为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

旋转蒸发仪 SW-CJ-2G 购自瑞士 Buchi 公司,柱层析用硅胶(200~300目)由青岛海洋化工厂生产,凝胶 Sephadex LH-20 为 Pharmacia Fine Chemical 公司生产,薄层色谱用硅胶板 GF₂₅₄(0.20~0.25 mm)为青岛海洋化工厂出品。¹H 和¹³C NMR 谱在氘代溶剂中用 Varian Mercury-400BB 超导核磁共振仪测定,以 TMS 为内标,单位为 δ ppm。所用化学试剂均为分析纯。

收稿日期:2012-12-27 接受日期:2013-03-21

基金项目:国家自然科学基金面上项目(31070386);中国科学院西部之光联合学者项目

*通讯作者 Tel:86-931-4968372;E-mail:bqin@licp.ac.cn

瑞香狼毒地上部分实验样品 2011 年 9 月采自甘肃天祝,由甘肃农业大学的徐长林教授鉴定。

2 提取和分离

瑞香狼毒地上部分样品 14 kg, 阴干, 粉碎, 采用渗滤法以 95% 乙醇提取, 提取液经减压浓缩后得棕黑色浸膏约 1068 g。将此浸膏悬浮于蒸馏水, 依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 萃取液减压浓缩得到上述四个部分萃取物和水相提取物。取石油醚萃取物 285 g, 硅胶拌样后上硅胶柱, 以石油醚:丙酮(1:0~0:1)梯度洗脱, 其中石油醚:丙酮 30:1 洗脱部分经反复硅胶柱层析, 得到化合物 **1**(28 mg)、**2**(8 mg) 和 **3**(4 mg), 石油醚:丙酮 10:1 洗脱部分经反复硅胶柱层析, 得到化合物 **4**(1020 mg); 氯仿萃取物 240 g, 硅胶拌样后上硅胶柱, 以氯仿:甲醇(1:0~0:1)梯度洗脱, 其中氯仿:甲醇 50:1 洗脱部分经反复硅胶柱层析和 Sephadex LH-20 纯化, 得到化合物 **5**(12 mg) 和 **6**(30 mg), 氯仿:甲醇 20:1 洗脱部分经反复硅胶柱层析和 Sephadex LH-20 纯化, 得到化合物 **7**(17 mg) 和 **8**(4 mg); 乙酸乙酯萃取物 40 g, 硅胶拌样后上硅胶, 以氯仿:甲醇(1:0~0:1)梯度洗脱, 再经反复硅胶柱层析和 Sephadex LH-20 纯化, 得到化合物 **9**(12 mg)、**10**(520 mg) 和 **11**(38 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色油状物, ^1H NMR (CD_3Cl , 400 MHz) δ : 5.31 (4H, m, H-9', H-10', H-12', H-13'), 4.30 (2H, dd, J = 4.3 Hz, 11.9 Hz, H-1), 4.17 (2H, dd, J = 6.2 Hz, 11.9 Hz, H-3), 2.73 (1H, m, H-2), 2.33 (4H, m, H-2', 2''), 0.84 (6H, m, H-18', 16''); ^{13}C NMR (CD_3Cl , 100 MHz) δ : 62.2 (t, C-1, 3), 69.1 (d, C-2), 173.2 (s, C-1'), 174.5 (s, C-1''), 130.2 (d, C-9'), 130.1 (d, C-10'), 128.1 (d, C-12'), 127.9 (d, C-13), 33.9 ~ 22.5 (t, CH₂), 14.01 (q, C-18', 16'')。以上波谱数据与文献^[4]报道一致, 故鉴定其为 1-亚油酸-棕榈酸-甘油酯。

化合物 2 无色油状物, ^1H NMR (CD_3Cl , 400 MHz) δ : 5.36 (6H, m, H-9, 10, 12, 13, 15, 16), 2.79 (4H, br s, H-11, 14), 2.35 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-2), 1.95 ~ 2.07 (4H, m, H-8, 17), 1.53 ~ 1.65 (2H, m, H-3), 1.25 ~ 1.45 (8H, m), 0.95 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-18)。以上波谱数据与文献^[5]报道一致, 故鉴定其为亚麻酸。

化合物 3 无色油状物, ^1H NMR (CD_3Cl , 400

MHz) δ : 5.36 (4H, m, J = 1.2 Hz, H, 10, 12, 13), 2.77 (2H, m, J = 6.4 Hz, H-11), 2.35 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-2), 2.04 (4H, m, J = 7.2 Hz, H-8, 14), 0.89 (3H, m, J = 3.6 Hz, H-18)。以上波谱数据与文献^[6]报道一致, 故鉴定其为亚油酸。

化合物 4 无色针状结晶, ^1H NMR (CD_3Cl , 400 MHz) δ : 5.35 (1H, br d, J = 4.8 Hz, H-6), 3.58 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, d, J = 8.0 Hz, H-21), 0.85 (3H, m, H-29), 0.84 (3H, m, H-26), 0.74 (3H, m, H-27), 0.68 (3H, s, H-18)。以上波谱数据与文献^[7]报道一致, 与标准品 β -谷甾醇薄层对照 R_f 值一致, 故鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 5 淡黄色油状物, ^1H NMR (CD_3Cl , 400 MHz) δ : 4.12 (2H, dd, J = 7.2 Hz, -OCH₂-), 0.88 (3H, t, J = 7.2 Hz, -CH₃), 其他数据与亚麻酸一致, C 谱上 δ = 60.1 的峰也证明了有酯基的存在, 故鉴定为亚麻酸乙酯。

化合物 6 无色结晶, ^1H NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 7.89 (1H, s, H-4), 7.22 (1H, s, H-5), 6.87 (1H, s, H-8), 6.39 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3'), 8.05 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-4), 7.72 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 7.12 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6), 7.20 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 3.82 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 159.9 (C-2), 159.6 (C-2'), 156.9 (C-7'), 154.9 (C-9'), 150.4 (C-7), 147.4 (C-9), 145.6 (C-3'), 144.0 (C-6'), 135.7 (C-3), 130.9 (C-4), 129.8 (C-5'), 114.4 (C-10), 113.9 (C-10'), 113.4 (C-4'), 110.1 (C-5), 109.3 (C-6), 104.0 (C-8), 102.7 (C-8'), 56.0 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献^[8]报道一致, 故鉴定为西瑞香素。

化合物 7 浅黄色粉末, ^1H NMR (CD_3COCD_3 , 400 MHz) δ : 7.08 (4H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 2'', 6', 6'''), 6.80 (4H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 3'', 5', 5'''), 5.94 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-8, H-8''), 5.81 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-6, H-6''), 5.48 (1H, s, H-2, H-2''), 3.33 (2H, s, H-3, 3''); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 100 MHz) δ : 197.0 (C-4, C-4''), 167.3 (C-7, C-7''), 164.9 (C-5, C-5''), 163.9 (C-9, C-9''), 157.9 (C-4', 4'''), 128.2 (2', 2'', 6', 6'''), 128.0 (C-1', 1'''), 116.0 (C-3', 3'', 5', 5'''), 102.3 (C-10, C-10''), 96.4 (C-6, C-6''), 95.3 (C-8, C-8''), 81.3 (C-2, C-2''), 497.3 (C-3, 3'')。以上波谱数据与文献^[9]报道一致, 故鉴定为异新狼毒素 A。

化合物 8 白色粉末,¹H NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ: 1.24 (3H, t, J = 7.2 Hz, -CH₃), 3.37 (2H, s, H-2), 4.15 (2H, q, J = 7.2 Hz, OCH₂), 10.21 (1H, br s, -COOH); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz) δ: 14.3 (C-5), 41.7 (C-2), 61.5 (C-4), 167.4 (C-3), 168.1 (C-1)。以上波谱数据与文献^[10]报道一致,故鉴定为丙二酸单乙酯。

化合物 9 无色结晶,¹H NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ: 6.16 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-3), 6.76 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-8), 6.85 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 7.52 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 7.87 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 9.5 (1H, br s, -OH); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz) δ: 160.2 (C-2), 149.7 (C-7), 145.1 (C-8a), 143.7 (C-4), 132.2 (C-8), 118.9 (C-5), 112.5 (C-6), 112.1 (C-3), 111.2 (C-4a)。以上波谱数据与文献^[11]报道一致,故鉴定为伞形花内酯。

化合物 10 棕色粉末,¹H NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ: 3.16 (1H, br s, H-3), 3.36 (1H, dd, J = 9.2, 3.6 Hz, H-3''), 5.17 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-2), 5.41 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-2'), 5.88 (2H, s, H-6', H-8'), 5.98 (1H, s, H-6), 6.10 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.77 (2H, J = 8.8 Hz, H-13', H-15'), 6.89 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-12', H-16'), 7.01 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-13, H-15), 7.24 (2H, d, J = 7.6 Hz, H-12, H-16); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz) δ: 49.0 (C-3), 49.8 (C-3''), 80.8 (C-2), 82.8 (C-2''), 95.7 (C-8), 96.0 (C-8''), 96.8 (C-6), 97.1 (C-6''), 103.7 (C-10), 104.8 (C-10''), 116.0 (C-3', 5'), 116.4 (C-3''', 5'''), 128.1 (C-2', 6'), 128.5 (C-1'), 129.9 (C-1'''), 130.6 (C-2''', 6'''), 158.3 (C-4'), 158.6 (C-4'''), 162.8 (C-9), 164.8 (C-5, 9''), 165.3 (C-5''), 167.3 (C-7), 167.5 (C-7''), 196.0 (C-4), 198.1 (C-4'')。以上波谱数据与文献^[12]报道一致,故鉴定为新狼毒素 B。

化合物 11 无色针晶,¹H NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ: 6.85 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-3), 7.09 (1H, dd, J = 8.8 Hz, 3.2 Hz, H-4), 7.36 (1H, d, J = 3.2 Hz, H-6), 10.49 (2H, brs, 2, 5-OH); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz) δ: 112.8 (C-3), 115.5 (C-6), 118.7 (C-1), 124.9 (C-4), 150.2 (C-5), 156.3 (C-2), 172.3 (-COOH)。以上波谱数据与文献^[13]报道一致,故鉴定为龙胆酸。

参考文献

- Liu Y(刘英), Long RJ(龙瑞军), Yao T(姚拓). Research progress on *Stellera chamaejasme* L. in grassland. *Pratac Sci* (草业科学), 2004, 21(6): 55-61.
- Liu WC(刘文程), Wang CH(王臣). Research on chemical constituents, bioactivity, and application of *Stellera chamaejasme* L. . *Drugs & Clinic* (现代药物与临床), 2010, 25: 26-30.
- Zhang P(张平). Research Progress on Chemical constituents and pharmacological effects of *Stellera chamaejasme* L. . *Res Dev* (资源开发), 2012, 9: 49-51.
- Wu SH(吴少华), Wu DG(吴大刚), Chen YW(陈有为), et al. Chemical constituents of *Paeonia delavayi*. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36: 648-651.
- Natasha L. Hungerford and William Kitching, Titanium (II)-based Z-reduction of alkynes syntheses of deuterium labelled linolenic and oleic acids and (3E, 8Z, 11Z)-tetradeca-3, 8, 11-trienyl acetate, the sex pheromone of a tomato pest, *Scrobipalpuloides absoluta*. *J Chem Soc*, 1998, 11: 1839-1858.
- Liu DY(刘大有), Wang XY(王晓颖), Xia ZT(夏忠庭). Chemical constituents of *Rhizoma Anemones Raddeanae*. *Academic Periodical Changchun Coll Tradit Chin Med* (长春中医学院学报), 2003, 19(9): 71.
- Shen L(沈岚), Jiang SP(蒋思萍), Zhu HJ(朱华结). Studies on the effective constituents of Xinjiang *Rhaponticum carthamoides* (Willa) Iljin. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2012, 24: 1210-1213.
- Liu GF(刘桂芳), Fu YQ(付玉芹), Hou FF(侯凤飞), Chemical constituents of *Stellera chamaejasme* L. . *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(2): 67-68.
- Feng BM(冯宝民). Research on the anti-epilepsy constituents of *Stellera chamaejasme* L. and *Citrus grandis* Osbeck. Shenyang: Shenyang Pharmaceutical University (沈阳:沈阳药科大学) Ph.D. 2002.
- Satomi NIWAYAMA, Hanjoung CHO. Practical Large scale synthesis of half-esters of malonic acid. *Chem Pharm Bull*, 2009, 57: 508-510.
- Liu GF(刘桂芳), Wang L(王连). Chemical constituents of *Stellera chamaejasme* L. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1995, 20: 738-740.
- Niwam, Tatemastuh, Liu GQ, et al. Isolation and structures of two new C-3/C-3-biflavanones: neochamaejasmin A and neochamaejasmin. *Chem Lett*, 1984: 539.
- Wang YY(王燕燕), Chen HD(陈华栋), Liao M(廖梅), et al. Studies on the chemical constituents of *Sarcopyramis nepalensis*. *J Chin Med Mater* (中药材), 2009, 32: 1395-1397.