

[J]. 中草药, 2009, 40(10): 25-27.

[10] 华会明, 程卯生, 李锐. 柳穿鱼中神经酰胺类成分的结构鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2000, 10(1): 57-59.

[11] 陈玉, 杨光忠, 李援朝. 雷公藤中神经酰胺类化合物的分离与结构鉴定 [J]. 华中师范大学学报, 2005, 39(2): 226-227.

[12] Yinggang Lu, Jinhai Yi, Bogang Li *et al.* Novel Ceramides and a New Glucosylceramide from the Roots of *Leucorhiza arguta* [J]. *Lipids*, 2004, 39(9): 909-911.

[13] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 第 7 分册. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1999: 783.

[14] Min Kyun Na, Won Keun Oh, Young Ho Kin, *et al.* Inhibition of protein tyrosine phosphatase 1B by

diterpenoids isolated from *Acanthopanax koreanum* [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2006, 16: 3061-3064.

[15] Young-Ho Kin, Hang-Sum Kim, Sung-Woo Lee, *et al.* Kaurene Derivatives from *Acanthopanax koreanum* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(2): 449-451.

[16] 田晓明, 陈世忠, 屠鹏飞, 等. 沙冬青地上部分的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(19): 2205-2206.

[17] 李燕, 郭顺星, 王春兰, 等. 新疆雪莲化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(2): 162-163.

[18] 常琪, 陈迪华, 斯建勇, 等. 毛梗红毛五加的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1993, 18(3): 162-164.

东方肉穗草中酚酸类化学成分研究

杨嘉永¹, 万春鹏², 邱彦^{1,3*}

(1. 厦门大学附属第一医院, 福建 厦门 361005; 2. 江西中医学院基础医学部, 江西 南昌 330006; 3. 厦门大学医学院药理学系, 福建 厦门 361005)

摘要 目的: 研究东方肉穗草的化学成分。方法: 对东方肉穗草的乙醇提取物高极性部位进行色谱层析, 通过硅胶柱层析及 Sephadex LH-20 层析进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果: 共分离得到 7 个酚酸类化合物, 分别为: 3, 3'-二甲氧基鞣花酸-4'-鼠李糖苷 (I)、鞣花酸 (II)、阿魏酸 (III)、异阿魏酸 (IV)、咖啡酸 (V)、3, 4-二羟基苯甲酸 (VI)、对羟基桂皮酸 (VII)。结论: 化合物 I、III、V、VI、VII 均为首次从该属植物中分离得到。

关键词 东方肉穗草; 酚酸; 化学成分

中图分类号: R 284. 1/R 284. 2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4454(2010) 04-0542-03

Studies on the Phenolic Acids from *Sarcopyramis bodinieri* var. *delicata*

YANG Jiayong¹, WAN Chunpeng², QIU Yan^{1,3}

(1. The First Affiliated Hospital of Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China; 3. School of Medical Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Objective To study the chemical constituents from *Sarcopyramis bodinieri* var. *delicata*. Methods These compounds were isolated and purified by chromatography with silica gel column combined with Sephadex LH-20 column from high polar extracts. The structures were identified on the basis of extensive spectroscopic data analysis and by comparison of their spectral data with those reported. Results Seven compounds were isolated as 3, 3'-di-O-methylgallic acid-4'-O- α -L-rhamnopyranoside (I), gallic acid (II), ferulic acid (III), isoferulic acid (IV), caffeic acid (V), 3, 4-dihydroxybenzoic acid (VI), *p*-hydroxycinnamic acid (VII). Conclusion Compound I, III, VI, VII are isolated from the genus for the first time.

Key words *Sarcopyramis bodinieri* var. *delicata*; Phenolic acids; Chemical constituents

东方肉穗草 *Sarcopyramis bodinieri* var. *delicata* 系野牡丹科肉穗草属植物, 全草入药。为福建闽南地区习用中草药, 具有清热解毒、清肝泻火之功效, 常用于治疗急、慢性肝炎, 退黄降酶效果极佳^[1,2]。

野牡丹科植物多分布于长江流域以南地区, 资源丰富, 且多数植物均有药用价值, 酚酸和黄酮为该科植物主要代表性化学成分, 亦有可能为主要药用相关活性成分^[3]。为了对这一闽南地区习用药物的药

收稿日期: 2009-09-02
基金项目: 福建省自然科学基金项目 (2009J05088)
作者简介: 杨嘉永 (1973-), 男, 副主任药师, 研究方向: 医院药学。
* 通讯作者: 邱彦, Tel: 0592-2188681, E-mail: yanqiu@xmu.edu.cn

用基础进行全面探讨, 本研究在前期工作基础上^[4], 利用多种分离分析手段, 继续对东方肉穗草乙醇提取物的高极性部位进行研究, 从中分离得到 7 个酚酸类化学成分, 分别为: 3, 3'-二甲氧基鞣花酸-4'-鼠李糖苷 (I)、鞣花酸 (II)、阿魏酸 (III)、异阿魏酸 (IV)、咖啡酸 (V)、3, 4-二羟基苯甲酸 (VI)、对羟基桂皮酸 (VII)。其中化合物 I、III、VI、VII 均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance-600 FT 型核磁共振光谱仪; 3200 Q-trap (美国 ABI 公司) 质谱仪; 岛津 LC-20AD 高效液相色谱仪; 柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); D101 大孔树脂 (沧州宝恩化工有限公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); Sepax C-18 液相色谱柱 (150 mm × 4.6 mm, 5 μm)。实验用东方肉穗草于 2006 年 9 月采集于永春县下洋镇牛姆林生态旅游区, 2007 年 3 月由福建省永春县林业局提供, 经该局高级工程师邹秀红鉴定为野牡丹科肉穗草属植物东方肉穗草 *S. bodinieri* var. *delicata* 的干燥全草, 标本 (编号: RSC07) 现存放于厦门大学医学院药学院。

2 提取与分离

取干燥东方肉穗草全草 10 kg 粉碎后以 70% 乙醇室温浸提 3 次, 每次 7 d。合并滤液减压浓缩, 得总浸膏 1.81 kg。取浸膏 1.8 kg 悬浮于 15 L 蒸馏水中, 依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇分别萃取 3 次, 回收溶剂后得乙酸乙酯部分 (SBC) 160 g 及正丁醇部分 (SBD) 280 g。将 155 g SBC 用 2 L 蒸馏水溶解后, 过滤, 滤液 (含 98 g 浸膏) 经 D101 大孔吸附树脂, 以水、30% 乙醇、50% 乙醇、70% 乙醇及乙醇进行梯度洗脱, 得到 5 个部分。经高效液相检测可知, 水洗脱部分主要化学成分与 30% 乙醇洗脱部分的高极性段完全相吻合, 因此取 30% 乙醇洗脱部分 (SBC-B) 进行小分子酚酸类化学成分研究。

取 30% 乙醇洗脱部分 (17.6 g), 以 20% 甲醇溶解, 放置后析出不溶解物质。该沉淀物经甲醇洗涤 2 次后, 得到化合物 II (450 mg)。经检测可知, 该植物高极性部分鞣花酸含量可达近 65%。溶液经 ODS 柱色谱, 甲醇-水梯度洗脱, 根据 TLC 结果合并为 SBC-B1~B7 七个组分, 其中 SBC-B3 (4.9 g) 部分经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 甲醇洗脱, 得到化合物 I (9.2 mg)、III (18.7 mg)、V (20.6 mg)、VI (14.3 mg); SBC-B6 (3.75 g) 部分经 Sephadex LH-20 层析后, 经反复硅胶柱色谱层析得到化合物 IV (32.2 mg) 及 VII (14.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 棱形结晶 (MeOH), mp 185~187°C。ESI-MS m/z : 475 [M-H]⁻。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ 7.76 (1H, s, H-5'), 7.48 (1H, s, H-5), 5.57 (1H, s, H-1''), 4.07 (3H, s, 3'-OMe), 4.05 (3H, s, 3-OMe), 3.97 (1H, m, H-2''), 3.84 (1H, m, H-5''), 3.72 (1H, m, H-3''), 3.52 (1H, m, H-4''), 1.15 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-6''); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ 111.2 (C-1), 141.2 (C-2), 140.3 (C-3), 150.5 (C-4), 111.6 (C-5), 112.4 (C-6), 158.3 (C-7), 114.3 (C-1'), 141.8 (C-2'), 142.2 (C-3'), 153.1 (C-4'), 111.8 (C-5'), 112.9 (C-6'), 158.5 (C-7'), 61.2 (3-OMe), 61.9 (3'-OMe), 99.8 (C-1''), 70.6 (C-2''), 70.3 (C-3''), 71.7 (C-4''), 70.2 (C-5''), 18.1 (C-6'')。以上数据与文献^[5]对照一致, 由此确定化合物 I 为 3, 3'-二甲氧基鞣花酸-4'-鼠李糖苷。

化合物 II: 淡黄色粉末, 几乎不溶于除吡啶外的其他常用有机溶剂及水。FeCl₃ 反应阳性。UV (MeOH) λ_{max} nm: 368, 253。ESI-MS m/z 301 [M-H]⁻。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ 7.47 (2H, s, H-5, 5'); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ 159.1 (C-7, 7'), 148.1 (C-4, 4'), 139.6 (C-3, 3'), 136.3 (C-2, 2'), 112.3 (C-1, 1'), 110.1 (C-5, 5'), 107.5 (C-6, 6')。以上数据与文献^[6]对照一致, 由此确定化合物 II 为鞣花酸。

化合物 III: 白色固体。ESI-MS m/z 195 [M+H]⁺, 217 [M+Na]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ 7.56 (1H, d, J = 15.9 Hz α-H), 7.06 (1H, d, J = 2.0 Hz H-2), 6.95 (1H, dd, J = 8.7, 2.0 Hz H-6), 6.80 (1H, d, J = 8.7 Hz H-5), 6.28 (1H, d, J = 15.9 Hz β-H), 3.84 (3H, s, -OMe)。以上数据与文献^[7]对照一致, 由此确定化合物 III 为阿魏酸。

化合物 IV: 白色固体。ESI-MS m/z 195 [M+H]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ 7.46 (1H, d, J = 16.0 Hz α-H), 7.28 (1H, d, J = 1.8 Hz H-2), 7.08 (1H, dd, J = 8.4, 1.8 Hz H-6), 6.81 (1H, d, J = 8.4 Hz H-5), 6.37 (1H, d, J = 16.0 Hz β-H), 3.85 (3H, s, -OMe); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ 168.2 (COOH), 149.3 (C-4), 148.2 (C-3), 144.1 (C-α), 125.6 (C-1), 122.7 (C-6), 116.4 (C-β), 115.7 (C-2), 111.0 (C-5), 56.0 (-OMe)。以上数据与文献^[8]对照一致, 由此确定化合物 IV 为异阿魏酸。

化合物 V: 淡黄色粉末。ESI-MS m/z : 181 [M+H]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ 12.14 (1H, br s, -COOH), 9.53, 9.13 (each 1H, s, -OH), 7.42 (1H, d, J = 15.9 Hz α-H), 7.03 (1H, d, J = 1.5

H_zH-2), 6.97(1H, dd, J = 8.1, 1.5 Hz H-6), 6.76(1H, d, J = 8.1 Hz H-5), 6.17(1H, d, J = 15.9 Hz β-H)。以上数据与文献^[9]对照一致,由此确定化合物 V 为咖啡酸。

化合物 VI: 白色粉末。ESI-MS *m/z* 155 [M + H]⁺。¹H-NMR (DM SO-*d*₆, 600 MHz) δ 12.28(1H, br s, -COOH), 9.67, 9.28(each 1H, s, -OH), 7.34(1H, d, J = 2.0 Hz H-2), 7.29(1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz H-6), 6.78(1H, d, J = 8.2 Hz H-5)。以上数据与文献^[10]对照基本一致,由此确定化合物 VI 为 3,4-二羟基苯甲酸。

化合物 VII: 白色固体。ESI-MS *m/z* 165 [M + H]⁺。¹H-NMR (DM SO-*d*₆, 600 MHz) δ 7.54(1H, d, J = 15.9 Hz α-H), 7.48(2H, d, J = 8.4 Hz H-2, 6), 6.81(2H, d, J = 8.4 Hz H-3, 5), 6.16(1H, d, J = 15.9 Hz β-H)。以上数据与文献^[11]对照一致,由此确定化合物 VII 为对羟基桂皮酸。

致谢:核磁共振谱由厦门大学生命科学学院核磁室黄慧英老师代测;质谱由厦门大学医学院药学系代测。

参 考 文 献

[1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 第 53 卷. 北京: 科学出版社, 1984: 246.

[2] 福建省医药研究所编. 福建药物志 [M]. 第 1 卷. 福州: 福建人民出版社, 1979: 352.

[3] 陈冠, 崔承彬, 蔡宾, 等. 野牡丹科十属植物研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18: 863-872.

[4] 万春鹏, 郑啸, 陈海峰, 等. 东方肉穗草黄酮类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(2): 172-174.

[5] Ye G, PENG H, FAN M S, et al. Elhagic acid derivatives from the stem bark of *Dipentodon sinicus* [J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 2007, 43(2): 125-127.

[6] 高晓慧, 谢宁, 冯锋. 五层龙的化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(9): 1348-1351.

[7] 赵庆春, 付艳辉, 郭涛, 等. 胡蔓藤中非生物碱类化学成分的分与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(10): 619-622.

[8] 邱鹰昆, 高玉白, 徐碧霞, 等. 射干异黄酮类化合物的分离与结构鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2006, 16(3): 175-177.

[9] 吴霞, 刘净, 于志斌, 等. 薰衣草中黄酮类化学成分的研究 [J]. 化学学报, 2007, 65(16): 1649-1653.

[10] 杨帆, 刘召阳, 刘伟, 等. 短瓣金莲花提取物分离、鉴定及其对甜菜夜蛾酚氧化酶的抑制活性 [J]. 农药学报, 2009, 11(2): 235-238.

[11] 郑俊霞, 王乃利, 姚新生, 等. 翠云草中酚性成分的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2007, 17(5): 302-305.

2010 海峡两岸暨 CSNR 全国第九届天然药物资源学术研讨会通知

(第一轮)

2010 海峡两岸暨 CSNR 全国第九届天然药物资源学术研讨会拟定于 2010 年 7 月 17~20 日在广州市召开, 会期 3 天。本届学术研讨会由 CSNR 天然药物资源专业委员会、中国药材 GAP 研究促进会(香港)、广东省人民政府、化州市人民政府主办, 广东绿色生命集团承办。现在开始进行学术研讨会报告和学术论文征集工作。

- 1 主题: 产学研合作, 推进我国中药及天然药物资源健康发展。
- 2 交流研讨内容: 中药及天然药物资源调查与研究; 中药材规范化生产(GAP)与产业化发展; 中药及天然药物资源化学研究与综合利用; 生物多样性与珍稀濒危野生药用动植物资源的积极保护; 中药及天然动物资源学科建设与人才培养。
- 3 会议论文征集: 会议论文可围绕主题和交流研讨内容, 具体内容包括前瞻性综述, 学科现状、前沿及展望, 系统性研究成果, 原创性研究工作等。拟参加会议者(不提供论文也可参加会议), 请于 2010 年 6 月 1 日前提交论文及摘要。
- 4 征文要求: 请向会议提供 Word 软件录入的论文电子版。标准 A4 版面, 标题三号黑体, 作者及单位五号宋体, 摘要及关键词小五号宋体, 正文五号宋体, 单倍行距。页边距: 上下各 3 cm, 左右各 2.2 cm。请将论文发送如下电子信箱。
- 5 会议具体时间、地点、参加会议通知及报到事宜将在第 2 轮通知中告知, 也可致电查询。

联系地址: 江苏省南京市仙林大学城仙林大道 138 号南京中医药大学药学院 CSNR 天然药物资源专业委员会办公室, 邮政编码: 210046 电话: 025-85811519, 025-85811514 传真: 025-85811524 联系人: 单鸣秋 (15951802806), 严辉 (13512537853); 电子信箱: tyw2010@126.com。