

猫爪草化学成分研究

赵 云¹, 阮金兰², 王金辉³, 丛 悦³, 宋 爽³

(1. 厦门大学医学院, 福建 厦门 361005 2. 华中科技大学同济医学院, 湖北 武汉 430030 3. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要 目的: 研究猫爪草的化学成分。方法: 用乙醇提取, 硅胶、Sephadex LH-20及 ODS柱色谱分离, 采用 NMR 和 MS 等波谱方法进行结构鉴定。结果: 分离得到 7 个化合物, 分别为: phillygenin (I)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP, II)、正二十一烷酸甲酯 (III)、5-羟甲基糠醛 (IV)、豆甾醇和谷甾醇 (V 和 VI) 的混合物、胡萝卜苷 (VII)。结论: 化合物 I~III 为首次从毛茛属植物中分离得到。

关键词 猫爪草; 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)05-0722-02

Studies on the Chemical Constituents from Radix Ranunculi Ternate

ZHAO Yun¹, RUAN Jin-lan², WANG Jin-hui³, CONG Yue³, SONG Shuang³

(1. Xiamen University Medical College Xiamen 361000 China 2. Tongji Medical College Huazhong University of Science and Technology Wuhan 430030 China 3. Shenyang Pharmaceutical University Shenyang 110016 China)

Abstract Objective To study the chemical constituents from Radix Ranunculi Ternate. Methods The compounds were isolated by silica gel Sephadex LH-20 and ODS column chromatography and their structures were elucidated by means of spectral analysis. Results Eight compounds were isolated and identified as phillygenin (I), bis-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP, II), heneicosanoic acid methyl ester (III), 5-hydroxymethylfurfural (IV), mixture of stigmasterol and sitosterol (V and VI), daucosterol (VII). Conclusion Compounds I ~ III are isolated from the genus for the first time.

Key words Radix Ranunculi Ternate; Chemical constituents

猫爪草为毛茛科植物小毛茛 *Ranunculus ternatus* Thunb. 的干燥块根^[1]。主要用于治疗颈淋巴结结核、肺结核、腮腺炎^[2]。近年来发现其有较好的抗肿瘤效果^[3]而成为研究的热点。为了寻找猫爪草中的活性成分, 笔者对其进行了系统的化学成分研究。从其乙醇提取物中分离得到 7 个化合物, 其结构鉴定为: phillygenin (I)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP, II)、白桦脂酸 (III)、正二十一烷酸甲酯 (IV)、5-羟甲基糠醛 (V)、豆甾醇和谷甾醇 (V 和 VI) 的混合物、胡萝卜苷 (VIII)。其中化合物 I~III 为首次从毛茛属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-600 和 ARX-300 型核磁共振仪; Finnigan LCQ 质谱仪, VG-5050E 质谱仪; Jasco (Tokyo, 日本) CD-2095 (220~420 nm), Jasco PU-2080 型泵。柱色谱用硅胶 G (200~300 目) 及 GF₂₅₄ 薄层硅胶均为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品进口分装。实验用猫爪草药材于 2004 年购自安徽亳州, 经沈阳药科大学孙启时

教授鉴定为毛茛科植物小毛茛 *Ranunculus ternatus* Thunb. 的干燥块根。

2 提取分离

猫爪草 20 kg 粉碎, 95% 乙醇加热回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩得浸膏 2.8 kg 用乙醇溶解拌入硅藻土, 待其挥干后依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇和甲醇洗脱, 得到相应的 4 个部位。其中乙酸乙酯部位进行硅胶柱层析, 以石油醚-氯仿以及氯仿-甲醇梯度洗脱, 再结合 Sephadex LH-20 及 ODS 柱色谱分离手段, 得到化合物 I~VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶 (丙酮)。¹H-NMR (CDCl₃, DMSO-*d*₆) δ 2.91 (1H, m, H-1), 3.36 (1H, m, H-5), 3.33 (1H, m, H-4 H_{ax}), 3.83 (1H, m, H-4 H_{eq}), 3.85 (1H, m, H-8 H_{ax}), 4.13 (1H, dd, J = 9.4 Hz, H-8 H_{eq}), 4.43 (1H, d, J = 7.1 Hz, H-2), 4.87 (1H, d, J = 5.5 Hz, H-6), 6.91 (1H, H-2'), 6.94 (1H, H-2''), 6.89 (1H, H-5'), 6.85 (1H, H-5''), 6.85 (1H, H-6'), 6.86 (1H, H-6''), 3.91 (3H, 3'H-OCH₃), 3.91

收稿日期: 2009-09-18

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划 (NCET-04-0289)

作者简介: 赵云 (1979-), 女, 讲师, 博士, 主要从事中药及复方药效物质基础研究; E-mail: zhaoyunzzy@yahoo.com.cn

* 通讯作者: 王金辉, Tel: 024-23986479, E-mail: wjh_1972@yahoo.com.cn

(3H, 3''H-OCH₃), 3.90(3H, 4''H-OCH₃), 5.59(1H, s OH); ¹³C-NMR(CDC₃, DMSO-*d*₆) δ 54.5(C-1), 50.1(C-5), 69.7(C-4), 70.9(C-8), 87.7(C-2), 82.0(C-6), 132.9(C-1'), 130.9(C-1''), 108.5(C-2'), 108.8(C-2''), 146.7(C-3'), 148.8(C-3''), 145.3(C-4'), 147.9(C-4''), 114.2(C-5'), 110.9(C-5''), 119.2(C-6'), 117.6(C-6''), 55.9(3'C-OCH₃, 3''C-OCH₃, 4''C-OCH₃)。其 UV 及 CD 图谱显示, 化合物 I 在 230 nm 附近具有正 Cotton 效应, 在 235 280 nm 有两个紫外吸收峰。以上光谱数据与文献^[4,5]对照一致, 故确定化合物 I 为 phillygenin。

化合物 II: 白色粉末。ESIMS *m/z* 803 413 391 ¹H-NMR(Pyrid₅) δ 7.92(H-3), 7.54(H-4), 7.54(H-5), 7.92(H-6), 4.40(H-1'), 1.71(H-2'), 1.38~1.30(H-3'), 1.33~1.26(H-4'), 1.26(H-5'), 0.86(H-6'), 1.46~1.40(H-1''), 0.91(H-2''); ¹³C-NMR δ 133.2(C-1), 133.2(C-2), 129.3(C-3), 131.5(C-4), 131.5(C-5), 129.3(C-6), 167.9(C=O), 68.2(C-1'), 39.0(C-2'), 30.7(C-3'), 29.2(C-4'), 23.2(C-5'), 14.2(C-6'), 24.0(C-1''), 11.1(C-2'')。参照文献^[6], 确定化合物 II 为邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)。

化合物 III: ESIMS *m/z* 339 325 ¹H-NMR(CDC₃, DMSO-*d*₆) δ 3.66(-OCH₃), 2.29(H-2), 1.62(H-3), 1.25(H-4~20), 0.88(H-21); ¹³C-NMR δ 174.3(C=O), 51.4(-OCH₃), 34.1(C-2), 31.9(C-19), 29.7~29.1(C-4~18), 24.9(C-3), 22.7(C-20), 14.1(C-21)。参照文献^[7], 推测其结构为正二十一烷酸甲酯。

化合物 IV: 黄色油状液体。¹H-NMR(CDC₃, DMSO-*d*₆) δ 7.23(1H, d *J* = 3.5 Hz H-3), 6.52(1H,

d *J* = 3.5 Hz H-4), 9.55(1H, s H-6), 4.71(1H, s H-7); ¹³C-NMR(CDC₃, DMSO-*d*₆) δ 152.12(C-2), 123.24(C-3), 109.94(C-4), 160.9(C-5), 177.73(C-6), 57.333(C-7)。以上数据与文献报道^[8]基本一致, 故确定化合物 IV 为 5-羟甲基糠醛。

化合物 V 和化合物 VI 混合物的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 经与标准图谱对照, 确定为豆甾醇和谷甾醇的混合物; 化合物 VI 经与标准品对照确定为胡萝卜苷。

参 考 文 献

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海, 上海科学技术出版社, 1986 2206.
 [2] 李嘉玉, 刘道矩, 刘济宽. 中药猫爪草治疗颈淋巴结结核 180 例的分析[J]. 天津医药, 1964, 6(11): 958.
 [3] 周立, 张伟, 许津. 猫爪草有效成分诱导肿瘤坏死因子的作用[J]. 中国医学科学院学报, 1995, 17(6): 456-457.
 [4] H. Greger, O. Hofer. New Unsymmetrically Substituted Tetrahydrofuran Lignans from *Artemisia absinthium* [J]. *Tetrahedron*, 1980 36(24): 3551-3558.
 [5] O. Hofer, R. Schöln. Stereochemistry of Tetrahydrofuran Derivatives-Circular Dichroism and Absolute Configuration [J]. *Tetrahedron*, 1981, 37(6): 1181-1186.
 [6] Trinh T. T., Tran V. S., Wessphann L. Chemical constituents of the roots of *Codonopsis pilosula* [J]. *Tap Chi. Hoa. Hoc.*, 2003, 41(4): 119-121.
 [7] Rao S. Bhalerao VT, Tikak BD. A new synthesis of long chain acid esters and carbinoles [J]. *Indian I. Chem*, 1987, 26B 208-211.
 [8] HU Xiao-Yan, DOU De-Qiang, PEI Yu-Ping et al. Studies on the Chemical Constituents of the Roots of *Ranunculus ternatus* Thunb [J]. *Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences* 2006, 15(2): 127-129.

本刊加入《中国学术期刊(光盘版)》和《中国期刊网》全文数据库的声明

为适应我国信息化建设的需要, 扩大作者学术交流渠道, 本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和《中国期刊网》全文数据库, 其作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意将文章编入该数据库, 请在来稿时声明, 本刊将做适当处理。

《中国学术期刊(光盘版)》和《中国期刊网》全文数据库属“国家级火炬计划项目”, 被国家科技部等五部委评定为“国家重点新产品”, 并被列为“重中之重”项目, 荣获国家新闻出版署评定的国家电子出版物最高奖。