

金锦香的化学成分研究

程忠泉^{1,2} 杨 丹^{1,3} 赵友兴^{2*} 丁中涛³ 周 俊²

(1 桂林师范高等专科学校, 广西桂林 541001; 2 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源可持续利用国家重点试验室, 云南昆明 650204; 3 云南大学, 云南昆明 671001)

摘 要:目的: 研究金锦香 *Osbeckia chinensis* L 的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱和 HPLC 等色谱方法进行成分分离, 采用 NMR、质谱等波谱学方法进行结构鉴定。结果: 分离并结构鉴定了 7 个化合物, 分别鉴定为 3,3',4'-三-甲氧基-鞣花酸-4-吡喃葡萄糖苷(4-O-β-D-glucopyranosyl-3,3',4'-tri-O-methylellagic acid, 1)、3,3'-二-甲氧基-鞣花酸-4-吡喃葡萄糖苷(4-O-β-D-glucopyranosyl-3,3'-di-O-methylellagic acid, 2)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(queretin-3-O-β-D-glucopyranoside, 3)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃鼠李糖苷(queretin-3-O-β-D-rhamnoside, 4)、山柰酚-6-C-β-D-吡喃葡萄糖苷(kaempferol-6-C-β-D-glucopyranoside, 5)、β-谷甾醇(β-sitosterol, 6)和胡萝卜苷(daucosterol, 7)。结论: 除化合物(3)和(7), 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 金锦香; 野牡丹科; 化学成分

中图分类号 Q949.762.3

文献标识码 A

文章编号 1007-7731(2010)17-44-03

Chemical Constituents from *Osbeckia Chinensis* L.

Cheng Zhongquan^{1,2} et al.

(1 Guilin Normal College, Guilin 541001, China; 2 State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract: Objective: To study the chemical constituents of *Osbeckia chinensis* L. Methods: Seven compounds were isolated and purified by chromatography on silica gel, Sephadex LH-20 column, and HPLC. Their structures were determined on the basis of spectral data analyses. Results: Their structures were identified as 4-O-β-D-glucopyranosyl-3,3',4'-tri-O-methylellagic acid (1), 4-O-β-D-glucopyranosyl-3,3'-di-O-methylellagic acid (2), queretin-3-O-β-D-glucopyranoside (3), queretin-3-O-β-D-rhamnoside (4), Kaempferol-6-C-β-D-glucopyranoside (5), β-sitosterol (6), daucosterol (7). Conclusion: All the Compounds are isolated from this plant for first time except for the compounds (3) and (7).

Key words: *Osbeckia chinensis* L.; Melastomataceae; Constituents

金锦香 *Osbeckia chinensis* L. 为野牡丹科(Melastomataceae)金锦香(*Osbeckia* Linn.)属植物,广泛分布于我国南方各省区,金锦香为民间草药,金锦香有降血糖作用、抗氧化增效作用和护肝作用并且得到临床应用。对金锦香化学成分的研究报道尚少^[1-3],为了进一步研究其化学成分并发现一些活性成分,笔者从其全草的乙醇提取物中分离得到 7 个化合物:3,3',4'-三-甲氧基-鞣花酸-4-吡喃葡萄糖苷(1)、3,3'-二-甲氧基-鞣花酸-4-吡喃葡萄糖苷(2)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(3)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃鼠李糖苷(4)、山柰酚-6-C-β-D-吡喃葡萄糖苷(5)、β-谷甾醇(6)和胡萝卜苷(7),除化合物(3)和(7)外,其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

质谱用 VG Autospec-3000 型质谱仪测定(EI-MS 采用 70 eV 电子轰击源, FAB-MS 以甘油或硝基苄醇为底物);熔点由北京泰克仪器有限公司生产的 X-4 型显微熔点仪测定,温度未校正;比旋光度由日本 Horiba 公司生产的 Horiba SEPA-300 型数字式旋光仪测定;核磁共振谱用 Bruker AM-400 和 DRX-500 核磁共振光谱仪测定,以 TMS 为内标;柱色谱硅胶(200~300 目)和薄层色谱硅胶 GF254 均为青岛美高集团有限公司生产;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。薄层层析板通过喷洒 5%~10% 的硫酸-乙醇溶液加热观察其斑点。新鲜金锦香样品采自江西省乐安县,经周俊院士鉴定为金锦香 *Osbeckia chinensis* L.

2 提取分离

金锦香的干燥全草 5.0 Kg, 粉碎后用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 滤液合并浓缩成浸膏用水混悬, 后用同体积的醋酸乙酯萃取 3 次, 得萃取物 150g, 水相再用同体积的正丁醇萃取 3 次, 得萃取物 90g。再将各部分进行硅胶柱色谱、Rp-18 柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、高效液相色谱等分离, 共分离得到 7 个化合物: (1) (5 mg)、(2) (5 mg)、(3) (9 mg)、(4) (6 mg)、(5) (10 mg)、(6) (200 mg)、(7) (250 mg)。

3 结构鉴定

化合物 (1): $C_{23}H_{22}O_{13}$, 白色粉末, FAB-MS (m/z) (%) 491 ($[M-Me]^+$, 100), 462 (8), 350 (16), 330 (7), 281 (12), 182 (12), 129 (12), 97 (13); ^1H-NMR (C_5D_5N , 400 MHz) δ : 8.46 (1H, s, H-5'), 7.82 (1H, s, H-5), 5.94 (1H, m, H-1''), 4.26, 4.15 (6H, s, 2 $\times$ OCH₃, H-3, 3'), 3.84 (3H, s, -OCH₃, H-4'); $^{13}C-NMR$ (C_5D_5N , 100 MHz) δ : 159.1 (s, C-7), 158.8 (s, C-7'), 155.1 (s, C-4'), 153.1 (s, C-4), 142.9 (s, C-3), 142.1 (s, C-2), 142.0 (s, C-2', 3'), 114.2 (s, C-1), 113.6 (s, C-6), 113.4 (s, C-1'), 113.3 (d, C-5), 112.0 (s, C-6'), 111.5 (d, C-5), 108.2 (d, C-5'), 103.0 (s, C-1''), 79.2 (s, C-2''), 78.6 (s, C-3''), 74.9 (s, C-4''), 71.1 (d, C-5''), 62.4 (d, C-6''), 62.0 (q, C-3), 61.6 (q, C-3'), 56.7 (q, C-4')。 ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 数据参考文献的数据^[4-6], 化合物 (1) 鉴定为 3, 3', 4'-三-甲氧基-鞣花酸-4-吡喃葡萄糖苷。

化合物 (2): $C_{22}H_{20}O_{13}$, 白色粉末, ^1H-NMR (C_5D_5N , 400 MHz) δ : 8.49 (1H, s, H-5'), 8.07 (1H, s, H-5), 5.96 (1H, m, H-1''), 4.28, 4.20 (6H, s, 2 $\times$ OCH₃, H-3, 3'); $^{13}C-NMR$ (C_5D_5N , 100 MHz) δ : 158.9 (s, C-7), 158.3 (s, C-7'), 153.2 (s, C-4'), 151.4 (s, C-4), 143.0 (s, C-3), 142.3 (s, C-2), 139.1 (s, C-2'), 132.4 (s, C-3'), 116.2 (s, C-1), 114.3 (s, C-6), 114.0 (s, C-1'), 113.7 (d, C-5), 112.0 (s, C-6'), 104.9 (d, C-5'), 103.1 (s, C-1''), 79.3 (s, C-3''), 78.6 (d, C-5''), 74.9 (s, C-2''), 71.2 (s, C-4''), 62.4 (s, C-6''), 62.0 (q, C-3), 61.6 (q, C-3')。 ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 数据参考文献的数据^[4-6], 化合物 (2) 鉴定为 3, 3'-二-甲氧基-鞣花酸-4-吡喃葡萄糖苷。

化合物 (3): $C_{21}H_{20}O_{12}$, 黄色粉末, FAB-MS (m/z) (%) 463 ($[M-1]$, 100), 301 (20), ^1H-NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 7.84 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6'), 7.70 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.59 (1H, d, J = 2.0 Hz,

H-5'), 6.87 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-8), 6.85 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1''), 3.88-3.30 (6H, m, H-2'', 3'', 4'', 5'', 6''); $^{13}C-NMR$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 179.5 (s, C-4), 166.2 (s, C-2), 163.1 (s, C-9), 159.0 (s, C-7), 158.5 (s, C-5), 150.0 (s, C-3'), 146.9 (s, C-4'), 135.6 (s, C-3), 123.2 (s, C-1'), 123.1 (d, C-6'), 117.8 (d, C-2'), 116.1 (d, C-5'), 105.7 (s, C-10), 104.3 (d, C-1''), 100.0 (d, C-6), 94.8 (d, C-8), 78.4 (d, C-3''), 75.8 (d, C-5''), 71.2 (d, C-2''), 70.0 (d, C-4''), 62.6 (d, C-6'')。 ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 数据参考文献的数据^[8-10], 化合物 (3) 鉴定为槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 (4): $C_{21}H_{20}O_{11}$, 黄色粉末, FAB-MS (m/z) (%) 447 ($[M-1]$, 100), 339 (20), 325 (18), 301 (31), 80 (7); ^1H-NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 7.84 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6'), 7.70 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.59 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-5'), 6.87 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-8), 6.85 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1''), 3.88-3.30 (4H, m, H-2'', 3'', 4'', 5''), 0.92 (3H, t, J = 2.8 Hz, CH₃); $^{13}C-NMR$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 179.6 (s, C-4), 165.9 (s, C-9), 163.2 (s, C-2), 159.3 (s, C-7), 158.5 (s, C-5), 149.8 (s, C-3'), 146.4 (s, C-4'), 136.2 (s, C-3), 122.9 (s, C-1'), 122.8 (d, C-6'), 118.9 (d, C-2'), 116.9 (d, C-5'), 105.9 (s, C-10), 103.5 (d, C-1''), 99.8 (d, C-6), 94.7 (d, C-8), 79.5 (d, C-3''), 73.2 (d, C-5''), 72.1 (d, C-2''), 71.9 (d, C-4''), 17.6 (q, C-6'')。 ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 数据参考文献的数据^[9], 化合物 (4) 鉴定为槲皮素-3-O- β -D-吡喃鼠李糖苷。

化合物 (5): $C_{21}H_{20}O_{10}$, 黄色粉末, FAB-MS (m/z) (%) 431 ($[M-H]^+$, 100), 403 (6), 374 (9), 255 (17), 127 (11); ^1H-NMR (C_5D_5N , 500 MHz) δ : 8.31 (2H, d, J = 7.5 Hz, H-2', 6'), 7.26 (2H, d, J = 7.5 Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, s, H-3), 6.73 (1H, s, H-8), 5.97 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-1''); $^{13}C-NMR$ (C_5D_5N , 125 MHz) δ : 183.1 (s, C-4), 164.9 (s, C-7), 164.6 (s, C-2), 162.8 (s, C-4'), 162.4 (s, C-5), 157.4 (s, C-9), 129.7 (d, C-2', 6'), 123.8 (s, C-1'), 116.9 (d, C-3', 5'), 106.2 (s, C-10), 105.4 (s, C-6), 103.3 (d, C-3), 99.2 (d, C-8), 83.6 (d, C-1''), 80.9 (d, C-3''), 75.6 (d, C-5''), 73.1 (d, C-2''), 72.4 (d, C-4''), 63.1 (d, C-6'')。 ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 数据参考文献的数据^[11], 化合物 (5) 鉴定为山柰酚-6-C- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物(6): β -谷甾醇; 白色颗粒状固体, 经与对照品薄层色谱对照 Rf 值一样。

化合物(7): 胡萝卜苷; 白色颗粒状固体, 经与对照品薄层色谱对照 Rf 值一样。

参考文献

- [1] Zeng X Y, Fang Z P, Ma J Z, et al. Studies on chemical constituents of *Osbeckia chinensis* L. [J]. China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 1991, 16(2): 99-101.
- [2] Liu J, Chen H S, Zhang W D. Research Progress on *Osbeckia* Linn [J]. Pharmaceutical Journal of Chinese People's Liberation Army(解放军药学学报), 2001, 17(3): 93-96.
- [3] Chen G, Cui C B, Cai B. Research Progress on the Ten Genera of Melastomataceae [J]. Natural Product Research And Development(天然产物研究与开发), 2006, 18: 863-872.
- [4] Massiot G, Chen X F, Lavaud C, et al. Saponins from stem bark of *Petersianthus macrocarpus* [J]. Phytochemistry, 1992, 31: 3571-3576.
- [5] Pakulsk G, Budzianowski J. Ellagic acid derivatives and naphthoquinones of *Dionaea muscipula* from in vitro cultures [J]. Phytochemistry, 1996, 4: 775-778.
- [6] Khac D D, Tran - Van S, Campos A M, et al. Ellagic compounds from *Diplopanax stachyanthus* [J]. Phytochemistry, 1990, 29: 251-256.
- [7] Mareck U, Herrmann K, Galensa R, et al. The 6-C-chinovoside and 6-C-fucoside of luteolin from *Passiflora edulis* [J]. Phytochemistry, 1991, 30: 3486-3487.
- [8] Bezuidenhout B C B, Brandt E V, Ferreira D. Flavonoid analogues from *Pterocarpus* species [J]. Phytochemistry, 1987, 26: 531-535.
- [9] Markham K R, Ternai B, Stanley, R. et al. Carbon-13 NMR Studies of Flavonoids - III [J]. Tetrahedron, 1978, 34: 1389-1397.
- [10] Fujita M, Nagai M, Inoue T. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectral Study. Effect of O-Methylation of ortho-Substituted Phenols on the Aryl-carbon Shielding and its Application [J]. Chem. Pharm. Bull., 1982, 30: 1151-1155.
- [11] Gaffield W, Horowitz R M, Gentili B, et al. Circular Dichroism of C-Glycosyl Flavones [J]. Tetrahedron, 1978, 34: 3089-3096.

(责编: 张琪琪)

(上接 33 页) 采纳的应给予回复, 说明不能采纳的原因, 这样才能充分发挥村民理财监督小组的作用, 预防账外账、坐支、收支互抵不入账等现象发生。

2.2 开设村级财务公开栏 严格按照“村集体经济组织财务公开办法”要求, 做到“五规范一满意”, 即公开程序、公开内容、公开时间、公开形式和公开档案规范, 通过公开提高群众满意度, 定期组织纪检、财税、“中心”对村务公开进行检查, 对公开不及时、搞假公开, 甚至不公开的及时通报批评, 通过公开达到监督作用。

2.3 加强审计工作 每年至少进行 1 次审计, “中心”配合农委、财政、税务对财务收支情况进行审计, 主要审查财务收支及有关经营活动是否真实、合理、合法, 以及经营成果的真实性与准确性、集体资产保值增值情况。通报审计情况, 提出整改意见和建议。

2.4 严格执行发包、招标操作程序 各村经村民代表会

议通过并形成决议的发包方案和建设工程招标方案, 必须由镇村级资产招标领导小组主持招标, 村级资产招标领导小组由乡镇长担任组长, 乡镇分管领导担任副组长, 乡镇经济发展办公室主任、乡镇综治办主任、司法所所长、农服中心主任、财税负责人等为成员。工程性支出必须有村民代表会议通过的预算方案, 有乡镇招标领导小组主持招标签定的承建合同并进行公证。凭工程验收报告、决算报告、税务发票方可支付工程款。

加强村级财务管理, 规范村干部的工作行为, 规范发票管理, 促进地方税收增长, 壮大乡镇村经济。杜绝经济活动中暗箱操作等违规现象, 使财务工作更加透明, 有效防止“以权谋私”、“公款消费”, 侵吞、侵占公款的腐败现象发生, 使干部省心, 群众顺心。有利于提高农村干部廉洁自律意识和公信力, 促进农村社会和谐发展。

(责编: 胡贤江)

GB/T 7714-2005 著录用文字

5.1 句号、问号、叹号、逗号、顿号、分号和冒号一般占一个字的位置, 居左偏下, 不出现在一行之首。

5.2 引号、括号、书名号的前一半不出现在一行之末, 后一半不出现在一行之首。

5.3 破折号和省略号都占两个字的位置, 中间不能断开。连接号和间隔号一般占一个字的位置。这四种符号上下居中。

GB/T 15834-1995 1951 年 9 月, 原中央人民政府出版总署公布了《标点符号用法》, 同年 10 月原政务院下达指示, 要求全国遵照使用。四十年来, 文字书写和书刊排印已由直行改为横行, 标点符号用法也有了某些发展变化, 因此, 1990 年 3 月, 国家语言文字工作委员会和中华人民共和国新闻出版署重新发布了修订后的《标点符号用法》。本标准就是在新颁《标点符号用法》的基础上制定的。