

doi:10.3969/j.issn.1672-8513.2011.05.007

椭圆叶花锚的化学成分研究

王洪玲^{1,2}, 陈浩^{1,2}, 耿长安¹, 张雪梅¹, 陈纪军¹

(1. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南昆明 650204;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 目的: 对龙胆科花锚属植物椭圆叶花锚(*Halenia elliptica* D. Don) 的干燥全草进行化学成分研究。方法: 椭圆叶花锚的干燥全草用 90% 乙醇提取, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 对乙酸乙酯萃取部分采用各种柱色谱进行分离纯化, 通过波谱数据分析(¹H NMR, ¹³C NMR, MS) 进行结构鉴定。结果: 从乙酸乙酯萃取部分分离鉴定了 5 个化合物, 分别为 vogeloside (1), 3-表蒲公英赛醇(2), swertanone (3), 木犀草素(4), 邻苯二甲酸丁酯异丁酯(5)。结论: 化合物 1~5 为首次从椭圆叶花锚中分离得到。

关键词: 椭圆叶花锚; 三萜; 裂环烯醚萜苷

中图分类号: R 284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-8513(2011)05-0348-02

Chemical Constituents of *Halenia elliptica*

WANG Hong-ling^{1,2}, CHEN Hao^{1,2}, GENG Chang-an¹, ZHANG Xue-mei¹, CHEN Ji-jun¹

(1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese

Academy of Sciences, Kunming 650204, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: This research studies the chemical constituents of *Halenia elliptica*. The air-dried whole plants of *Halenia elliptica* was extracted with 90% EtOH. The EtOH extract was condensed to a small amount of volume and extracted with petroleum ether, EtOAc and *n*-BuOH, successively. The compounds 1—5 were isolated and purified by column chromatography from the EtOAc fraction, and identified based on spectral analyses(¹H NMR, ¹³C NMR, MS). The result showed that five compounds were isolated from *Halenia elliptica*, and characterized as vogeloside (1), epitaraxerol (2), swertanone (3), luteolin (4), and butylisobutylphthalate (5) and compounds 1—5 were obtained from *Halenia elliptica* for the first time.

Key words: *Halenia elliptica*; triterpenoids; secoiridoid glycosides

椭圆叶花锚(*Halenia elliptica* D. Don) 为龙胆科(Gentianaceae)花锚属植物, 一年生草本, 是“藏茵陈”类药用植物中的一种, 云南民间作为青叶胆习用品种^[1], 主要分布于我国西南、华北、西北各省区。全草可入药, 味苦, 性寒, 具有清热利湿、平肝利胆之功效, 用于治疗急性黄疸型肝炎、肝囊炎、胃炎、牙痛等^[2]。文献报道该植物中主要含有吡喃酮及其苷、黄酮、裂环烯醚萜苷、倍半萜及三萜类化合物^[3]。

1 材料与仪器

MS 用 VCAutopec-3000 型质谱仪测定; ¹H NMR、¹³C NMR(DEPT) 用 Bruker AM-400 型和 DRX-500 型超导核磁共振波谱仪测定, TMS 为内标; 柱色谱硅胶(200~300 目) 和薄层色谱硅胶板 GF₂₅₄ 均为青岛美

收稿日期: 2011-05-28.

基金项目: 国家杰出青年科学基金(81025023)。

作者简介: 王洪玲(1983-), 女, 博士研究生。主要研究方向: 天然药物化学。

通讯作者: 陈纪军(1965-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 获国家杰出青年基金、享受国务院政府特殊津贴专家、中国科学院王宽诚西部学者突出贡献奖获得者。主要研究方向: 中药药效物质研究。

高集团有限公司生产;Rp-18 薄层板和柱色谱购自 Merck 公司;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品;椭圆叶花锚于 2009 年 11 月采自云南文山州丘北县,经中国科学院昆明植物所雷立公副研究员鉴定为 *Halenia elliptica* D. Don,标本存放于中国科学院昆明植物研究所抗病毒与天然药物研究组 (NO. 2009-11-1)。

2 提取与分离

椭圆叶花锚 (5.0 kg) 粉碎后用 90% 乙醇提取 (12 L),回流提取 2 次,每次 1 h,提取液经减压浓缩至小体积 (1.2 L),依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取,回收溶剂得到石油醚部分 (35 g),乙酸乙酯部分 (218 g),正丁醇部分 (142 g),水部分 (150 g)。乙酸乙酯部分 (218 g) 用氯仿-甲醇溶解吸附于等量硅胶,在室温下挥干后经硅胶柱色谱 (10 × 36 cm, 1 000 g),用 $V_{\text{氯仿}}:V_{\text{甲醇}} (100:0 \sim 0:100)$ 进行梯度洗脱,经硅胶 TLC 检测合并相同流份 Fr. 1 ~ Fr. 5 共 5 个组分。组分 Fr. 3 (15.2 g) 经硅胶柱色谱 (4.0 × 35 cm, 160 g),以 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{丙酮}} (80:20 \sim 0:100)$ 洗脱,再经 Rp-18 柱色谱 (2.5 × 33 cm, 120 g), $V_{\text{水}}:V_{\text{甲醇}} (90:10 \sim 0:100)$ 洗脱,以 Sephadex LH-20 凝胶柱 (1.4 × 143 cm, 47 g), $V_{\text{氯仿}}:V_{\text{甲醇}} (50:50)$ 纯化,得到化合物 1 (4 mg), 2 (12 mg), 3 (10 mg), 4 (28 mg), 5 (60 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色无定型粉末, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.52 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-3), 5.30 (2H, m, H-1, H-8), 5.25 (1H, dd, $J = 2.8, 2.0$ Hz, H-7), 5.05 (2H, m, H-10), 4.56 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 3.45 (3H, s, OMe), 2.64 (1H, m, H-9), 1.62 (1H, m, H-6a), 1.60 (1H, m, H-6b). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 97.3 (C-1), 153.0 (C-3), 104.4 (C-4), 24.8 (C-5), 30.9 (C-6), 103.7 (C-7), 132.3 (C-8), 42.9 (C-9), 120.5 (C-10), 164.7 (C-11), 98.0 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.5 (C-4'), 79.0 (C-5'), 62.5 (C-6'), 56.6 (OMe)。以上数据与文献[4]对照,鉴定为 vogeloside。

化合物 2 白色粉末, m. p. 269 ~ 270 °C. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.52 (1H, dd, $J = 8.0, 2.8$ Hz, H-15), 3.50 (1H, t, $J = 2.4$ Hz, H-3), 1.01 (3H, s), 0.94 (3H, s), 0.94 (3H, s), 0.93 (3H, s), 0.90 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.81 (3H, s). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.6 (C-1), 25.0 (C-2), 76.1 (C-3), 38.0 (C-4), 48.8 (C-5), 18.7 (C-6), 33.7 (C-7), 39.1 (C-8), 49.2 (C-9), 37.5 (C-10), 17.4 (C-11), 35.0 (C-12), 37.3 (C-13), 158.1 (C-14), 116.7 (C-15), 36.6 (C-16), 35.8 (C-17), 48.7 (C-18), 41.2 (C-19), 28.8 (C-20), 33.0 (C-21), 32.2 (C-22), 28.1 (C-23), 22.1 (C-24), 15.2 (C-25), 29.8 (C-26), 26.0 (C-27), 29.7 (C-28), 33.3 (C-29), 21.2 (C-30)。以上数据与文献[5]对照,鉴定为 3-表蒲公英赛醇。

化合物 3 白色粉末, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.42 (1H, dd, $J = 8.0, 3.0$ Hz, H-7), 1.25 (3H, s), 1.10 (3H, s), 1.04 (3H, s), 1.01 (3H, s), 0.99 (3H, s), 0.94 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.87 (3H, s). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 38.3 (C-1), 34.9 (C-2), 217.0 (C-3), 47.8 (C-4), 52.3 (C-5), 24.4 (C-6), 116.0 (C-7), 145.1 (C-8), 47.3 (C-9), 35.3 (C-10), 16.8 (C-11), 33.8 (C-12), 36.5 (C-13), 41.0 (C-14), 29.1 (C-15), 27.9 (C-16), 38.3 (C-17), 43.3 (C-18), 23.2 (C-19), 21.5 (C-20), 37.0 (C-21), 39.0 (C-22), 24.5 (C-23), 21.4 (C-24), 12.5 (C-25), 23.8 (C-26), 22.2 (C-27), 16.8 (C-28), 25.3 (C-29), 22.9 (C-30)。以上数据与文献[6]对照,鉴定为 swertanone。

化合物 4 淡黄色油状物, $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 7.91 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.54 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 7.29 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.93 (1H, s, H-3), 6.73 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6, 8). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 165.8 (C-2), 104.0 (C-3), 182.8 (C-4), 163.2 (C-5), 100.0 (C-6), 164.9 (C-7), 94.8 (C-8), 158.7 (C-9), 105.1 (C-10), 123.0 (C-1'), 114.7 (C-2'), 147.8 (C-3'), 151.7 (C-4'), 116.9 (C-5'), 119.6 (C-6')。以上数据与文献[7]对照,鉴定为木犀草素。

(下转第 355 页)

的差异不明显,都能得到较准确的数据.

表 3 傣药中微量砷加标回收实验

样品	方法	原含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %
人面果树	A	5.046	8.00	13.05	100.1
	B	4.919	8.00	12.71	97.39
羊耳菊根	A	16.96	8.00	25.98	112.7
	B	16.66	8.00	24.41	96.87
竹叶兰	A	17.22	8.00	25.74	106.5
	B	17.08	8.00	24.83	96.87

A:传统湿法消解;B:微波灰化法

3 结语

通过实验得出,2 种消解方法对傣药中微量砷的测定结果影响不明显,但是传统湿法消解耗时长,酸耗大,污染环境,操作环节复杂.而微波灰化速度快,操作简单,节省时间和试剂等特点,是一种值得推广的消解方法.

参考文献:

[1] 王宝森,白红丽,郭俊明,等. 火焰原子吸收光谱法测定

植物药白芨中重金属含量[J]. 云南民族大学学报:自然科学版, 2010, 19(2):133-134.
[2] 王建光,袁明全,杨书昌,等. 火焰原子吸收光谱法测定冬虫夏草中 6 种矿物元素[J]. 云南民族大学学报:自然科学版,2010,19(2):113-115.
[3] 梁友信. 劳动卫生与职业病学[M]. 北京:人民卫生出版社,2002:68-70.
[4] 周济桂,魏春生,喇万英. 临床微量元素科学[M]. 石家庄:河北学技术出版社,1994:296-307.
[5] 张瑾,徐晓军,刘宇奇,等. 微量砷的测定方法概述[J]. 贵州化工,2009,34(6):24-26.
[6] 黄云,樊瑛,孟昭宇,等. 原子荧光光谱法测定烟草中的砷和汞[J]. 云南民族大学学报:自然科学版, 2007,16(2):172-174.
[7] 王秀华,李宗. 中药及其制剂中砷测定的前处理方法概述[J]. 中国药物警戒,2010,7(2):109-111.
[8] 冯江,黄鹏,周建民. 100 种中药材中有害元素铅镉砷的测定和意义[J]. 微量元素与健康研究,2001,18(2):43-44.
[9] 张群芳,宋爽,郭俊明,等. 微波消解-原子吸收光谱法测定大叶羊蹄甲中的金属元素[J]. 云南民族大学学报:自然科学版,2010,19(2):119-121.
[10] 丁晓峰,乙小娟,刘丽萍. 微波灰化-原子荧光测定纺织品中的痕量砷[J]. 印染,2002,28(9):33-34.

(责任编辑 王琳)

(上接第 349 页)

化合物 5 无色油状物, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.62 (2H, m, H-3, 6), 7.43 (2H, m, H-4, 5), 4.22 (2H, t, J = 6.7 Hz, H-8'), 4.00 (2H, d, J = 6.4 Hz, H-8), 1.95 (1H, m, H-9), 0.89 (6H, d, J = 6.7 Hz, H-10, 11), 1.63 (2H, m, H-9'), 1.34 (2H, m, H-10'), 0.86 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-11'). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 132.1 (C-1, 2), 128.6 (C-3, 6), 130.7 (C-4, 5), 167.4 (C-7, 7'), 71.5 (C-8), 27.5 (C-9), 18.9 (C-10, 11), 65.2 (C-8'), 30.4 (C-9'), 19.0 (C-10'), 13.5 (C-11'). 以上数据与文献[8]对照,鉴定为邻苯二甲酸丁酯异丁酯.

4 结论

本实验从椭圆叶花锚的 90% 乙醇提取物的乙酸乙酯部分分离得到 5 个化合物,包括 1 个裂环烯醚萜苷,2 个三萜,2 个其它类化合物,化合物 1~5 均为首次从椭圆叶花锚中分离得到.

参考文献:

[1] 高丽. 青叶胆及民间习用品的鉴定[J]. 云南中医中药杂志,2006, 27 (4):65.
[2] 中国科学院昆明植物研究所. 云南植物志:11 卷[M]. 北京: 科学出版社,2000:649.
[3] 古锐,钟国跃,张艺,等. 藏药椭圆叶花锚的研究进展[J]. 中药新药与临床药理,2009, 20 (4):397-400
[4] 毕跃峰,田野,裴姗姗,等. 金银花中裂环烯醚萜苷类化学成分研究[J]. 中草药,2008,29 (1):18-21.
[5] 包淑云,林文翰. 红树植物尖瓣海莲化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2006, 33(14):1168-1171.
[6] CHAKRAVARTY A K, DAS B, SIBABRATA M. Peracid oxidation products of swertanone, the novel triterpene of Swertia chirata[J]. Tetrahedron, 1991, 47 (12/13): 2337-2350.
[7] 贾凌云,孙启时,黄顺旺. 滁菊花中黄酮类化学成分的分离与鉴定[J]. 中国药物化学杂志,2003, 13 (3):159-161.
[8] 吴志平,陈雨,王鸣,等. 葱莲的化学成分研究[J]. 中药材,2008, 31 (10):1508-1510.

(责任编辑 戴云)