

冷水七根茎的化学成分研究

赵晓亚¹, 孙汉董², 吴继洲^{1*}

(1. 华中科技大学 同济药学院, 湖北 武汉 430030;

2. 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)

【摘要】 目的:研究凤仙花科凤仙花属植物冷水七 *Impatiens pritzellii* var. *hupehensis* 根茎中的化学成分。方法:利用硅胶柱色谱分离纯化,并根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果:从冷水七根茎中得到5个化合物,分别鉴定为 α -菠菜甾醇(α -spinasterol, I), α -菠菜甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(α -spinasteryl-3-O- β -D-glucopyranoside, II), 豆甾-7,22-二烯-3-酮(stigmast-7,22-dien-3-one, III), 硬脂酸(stearic acid, IV), 三十一烷烃(hentriantane, V)。结论:化合物I为首次从该植物中分得,化合物II, III, IV, V为首次从该属植物中得到。

【关键词】 冷水七; 甾体; 硬脂酸; 三十一烷

【中图分类号】 R 284.1 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1001-5302(2005)08-0584-03

冷水七 *Impatiens pritzellii* var. *hupehensis* 为凤仙花科凤仙花属植物,其根茎入药,性味辛、甘、凉。有小毒。具有祛风除湿,散瘀消肿,止痛止血,清热解毒之功效。用于风湿疼痛,四肢麻木,关节肿大,急性脘腹疼痛,食积腹胀泄泻,月经不调,经来腹痛,肠炎痢疾等症^[1]。本药材民族药用历史悠久,为湖北省土家族常用药材,在鄂西土家族地区享有很高声誉,而国内外关于冷水七的报道极少,迄今为止,未有人对其进行研究。为了探索这一药用植物的有效成分,开发植物资源,对其根茎的化学成分进行了研究。从环己烷萃取部分分离得到了5个化合物,结合理化性质及波谱数据分析,并与标准品及文献对照,分别鉴定为: α -菠菜甾醇(α -spinasterol, I), α -菠菜甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(α -spinasteryl-7,22-dien-3-O- β -D-glucopyranoside, II), 豆甾-7,22-二烯-3-酮(stigmast-7,22-dien-3-one, III), 硬脂酸(stearic acid, IV), 三十一烷烃(hentriantane, V)。化合物I为首次从该植物中分得,其中化合物II, III, IV, V为首次从该属植物中得到。

1 仪器与材料

熔点用 X-4 型显微熔点测定仪测定,温度未

校正;IR 光谱用岛津 IR-460 红外光谱测定仪测定,溴化钾压片;FAB-MS 质谱用美国 VG Auto Spec-3000 质谱仪测定;核磁共振光谱用 Bruker AM-400 和 DRX-500 核磁共振光谱仪测定, TMS 为内标;柱色谱和薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品,未活化;试剂规格均为分析纯;所用药材购自湖北省恩施自治州,由湖北省药品检验所万定荣主任药师鉴定。

2 提取分离

冷水七根茎(3.3 kg)用甲醇加热回流提取4次,每次2 h,过滤,回收溶剂,得浸膏1 190 g。将浸膏混悬于水中,依次以环己烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取。环己烷部分(14.5 g),经反复硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱,石油醚部分得到化合物V(11 mg);石油醚-醋酸乙酯(90:10)部分得化合物III(7 mg)和化合物IV(82 mg);石油醚-醋酸乙酯(85:15)部分得化合物I(348 mg);醋酸乙酯-甲醇(9:1)部分得化合物II(268 mg)。

3 结构鉴定

化合物I 无色针晶(丙酮), mp 170~171 °C。在紫外光下无荧光,硫酸显色呈紫红色, Liebermann-Burchard 反应阳性。IR(KBr) cm^{-1} : 3 400(OH), 2 940, 2 860, 1 650(C=C), 1 442, 1 370(CH₃)。EI-MS m/z (%): 412(M⁺, 32), 397(M⁺ - CH₃, 6), 369(M⁺ - C₃H₇, 6), 271(M⁺ - C₁₀H₁₇, 22), 81(70), 55(92), 43

【收稿日期】 2004-07-15

【基金项目】 国家自然科学基金(30371733)

【通讯作者】 * 吴继洲, Tel: (027) 83692739, E-mail: ywjz@

mails.tjmu.edu.cn.

(100)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.16 (1H, s, 7-H), 5.13 及 5.01 (各 1H, d, 22, 23-H), 3.56 (1H, m, 3-H), 1.55 (1H, s, OH), 1.02 (3H, d, *J* = 6.5 Hz), 0.88 (3H, t, *J* = 9 Hz), 0.81 (6H, d, *J* = 8 Hz), 0.79 (3H, s), 0.53 (3H, s, C₁₈-CH₃)。 ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 37.1 (C-1), 31.5 (C-2), 71.0 (C-3), 38.0 (C-4), 40.5 (C-5), 29.6 (C-6), 117.5 (C-7), 139.5 (C-8), 49.5 (C-9), 34.2 (C-10), 21.5 (C-11), 39.5 (C-12), 43.3 (C-13), 55.2 (C-14), 23.0 (C-15), 28.5 (C-16), 55.9 (C-17), 12.1 (C-18), 13.2 (C-19), 40.8 (C-20), 21.1 (C-21), 138.2 (C-22), 129.4 (C-23), 51.2 (C-24), 31.9 (C-25), 19.0 (C-26), 21.4 (C-27), 25.4 (C-28), 12.3 (C-29)。与文献[2,3]报道 α-菠菜甾醇的数据一致,故鉴定化合物 I 为 α-菠菜甾醇(α-spinasterol, I)。

化合物 II 白色鳞片状结晶(氯仿-甲醇), mp 339.8 ~ 340.2 °C。Molish 反应和 Liebermann-Burchard 反应均为阳性。IR (KBr) cm⁻¹: 3 400 (OH), 2 926 (C-H), 1 161 (C-O), 970 (= C-H)。FAB-MS *m/z* (%): 573 (M⁺ - 1, 35), 556 (M⁺ - CH₃, 7)。 ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O) δ: 37.4 (C-1), 30.1 (C-2), 77.3 (C-3), 34.8 (C-4), 40.3 (C-5), 30.1 (C-6), 117.9 (C-7), 139.6 (C-8), 49.7 (C-9), 34.6 (C-10), 21.8 (C-11), 39.7 (C-12), 43.5 (C-13), 55.4 (C-14), 23.4 (C-15), 28.9 (C-16), 56.2 (C-17), 12.3 (C-18), 13.1 (C-19), 41.0 (C-20), 21.6 (C-21), 138.7 (C-22), 129.8 (C-23), 51.5 (C-24), 32.2 (C-25), 21.2 (C-26), 19.2 (C-27), 25.7 (C-28), 12.5 (C-29)。糖上碳的化学位移为: 102.4 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.7 (C-3'), 71.9 (C-4'), 78.4 (C-5'), 63.0 (C-6')。与文献[4]报道 α-菠菜甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷的数据一致,故鉴定化合物 II 为 α-菠菜甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 III 白色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 164 ~ 165 °C。IR (KBr) cm⁻¹: 3 400 (OH), 2 960, 2 870, 1 719 (C=O), 1 637 (C=C), 1 383, 970。EI-MS *m/z* (%): 410 (M⁺, 21), 271 (M⁺ - C₁₀H₁₇, 24), 269 (100), 95 (6), 81 (4), 55 (1)。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.55 (3H, s, 18-H), 1.01 (3H, s, 19-H), 0.80 (3H, t, *J* = 2.8 Hz, 29-H), 0.80 (3H, d, *J* = 2.8 Hz, 27-H), 0.84 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, 26-H), 1.01 (3H, d, *J* =

6.6 Hz, 21-H), 5.03 (1H, dd, *J* = 15.4 Hz, 7-H), 5.16 (2H, m, 22, 23-H)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 38.1 (C-1), 44.2 (C-2), 212.1 (C-3), 38.8 (C-4), 42.8 (C-5), 30.0 (C-6), 117.0 (C-7), 139.5 (C-8), 48.8 (C-9), 34.4 (C-10), 21.7 (C-11), 39.3 (C-12), 43.2 (C-13), 55.0 (C-14), 23.0 (C-15), 28.5 (C-16), 56.0 (C-17), 12.1 (C-18), 12.5 (C-19), 40.8 (C-20), 21.4 (C-21), 138.1 (C-22), 129.5 (C-23), 51.2 (C-24), 31.9 (C-25), 21.1 (C-26), 19.0 (C-27), 25.4 (C-28), 12.3 (C-29)。与文献[5]报道豆甾-7,22-二烯-3-酮的数据一致,故鉴定化合物 III 为豆甾-7,22-二烯-3-酮。

化合物 IV 白色颗粒(醋酸乙酯), mp 71 ~ 72 °C。IR (KBr) cm⁻¹: 3 200 (OH), 2 917 (CH₃), 2 848 (CH₂), 1 700 (C=O), 1 230 (C-O), 720 (C-H); FAB-MS *m/z*: 283 (M⁺ - H), 256 (M⁺ - C=O)。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.88 (3H, t, CH₃-H), 1.29 (14 × CH₂, 28H, m), 1.63 (2H, m), 2.34 (2H, t)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 14.3, 22.7, 24.6, 29.6, 31.9, 33.9, 179.4。与硬脂酸标准品供薄层, R_f 值一致。与文献[6]报道硬脂酸一致,故鉴定化合物 IV 为硬脂酸。

化合物 V 白色鳞片状结晶(Me₂CO), mp 58 ~ 59 °C。IR (KBr) cm⁻¹: 2 955, 2 924, 2 853, 1 640, 1 378, 721。EI-MS *m/z*: 435 (M⁺ - 1), 85, 71, 57。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.79 ~ 0.83 (6H, -CH₃), 1.21 (58H, 宽单峰)。与文献[7]报道三十一烷烃的数据一致,故鉴定化合物 V 为三十一烷烃。

【参考文献】

- [1] 万定荣, 李安娟, 冯海龙. 冷水七的生药研究. 中药材, 1989, 12 (4): 18.
- [2] 张晓璐, 彭树林, 肖顺昌, 等. 单条草化学成分的研究. 应用与环境生物学报, 1998, 4(2): 145.
- [3] 杜江, 续俊文. 黄金凤的化学成分研究. 中国中药杂志, 1995, 20(4): 232.
- [4] Denise D C F G, Lfila V A. Acyl steryl glycosides from *Pithecellobium cauliflorum*. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1365.
- [5] 孟正木, 何立文. 夏枯草化学成分研究. 中国药科大学学报, 1995, 26(6): 329.
- [6] 蔡立宁, 王红姝. 泽泻化学成分的研究. 天然产物研究与开发, 1996, 8(1): 5.
- [7] 苑辉卿, 阎明涛, 韦兴光, 等. 红藻海头红化学成分的研究 II. 中国药学杂志, 2001, 36(12): 806.

Studies on chemical constituents from rhizome of *Impatiens pritzellii* var. *hupehensis*ZHAO Xiao-ya¹, SUN Han-dong², WU Ji-zhou¹(1. School of Pharmacy of Tongji medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China;
2. Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents from the rhizome of *Impatiens pritzellii* var. *hupehensis*. **Method:** The rhizome were extracted with methanol, isolated and purified by column chromatography on silica gel. All the compounds were identified on the basis of spectral analysis (including IR, MS, NMR) and physico-chemical characters. **Result:** Five compounds were identified as α -spinasterol (I), α -spinasteryl-7, 22-dien-3-O- β -D-glucopyranoside (II), stigmat-7, 22-dien-3-one (III), stearic acid (IV), hentriantane (V). **Conclusion:** Compound I is isolated from this plant for the first time, Compound II, III, IV, V are isolated from genus *Balsaminaceae* for the first time.

[Key words] *Impatiens pritzellii* var. *hupehensis*; steroids; stearic acid; hentriantane**[责任编辑]** 李禾

淫羊藿化学成分的研究

李遇伯, 孟繁浩, 鹿秀梅, 李发美*

(沈阳药科大学药学院, 辽宁 沈阳 110016)

[摘要] **目的:**对淫羊藿 *Epimedium brevicornum Maxim.* 化学成分进行研究。**方法:**硅胶柱及薄层色谱分离, 光谱分析鉴定结构。**结果:**分离鉴定了5个化合物: 金丝桃苷(hyperoside, I), 淫羊藿苷(icariin, II), 朝藿定 B(epimedin B, III), 朝藿定 C(epimedin C, IV), 肌醇(inositol, V) **结论:**其中 I, III, IV, V 化合物为首次从该种植物中分离鉴定。

[关键词] 淫羊藿; 化学成分**[中图分类号]** R 284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-5302(2005)08-0586-03

淫羊藿是小檗科淫羊藿属 *Epimedium* 多种植物的干燥地上部分, 具有补肾阳, 强筋骨, 祛风湿的作用。淫羊藿品种繁多, 2000年版《中国药典》一部收录了5种淫羊藿植物淫羊藿、箭叶淫羊藿、巫山淫羊藿、柔毛淫羊藿和朝鲜淫羊藿作为正品淫羊藿药用。其中淫羊藿又称心叶淫羊藿, 其化学成分的研究报道较少。仅报道过淫羊藿苷, 淫羊藿次苷, 巫山淫羊藿苷, 宝藿苷 VI, 山柰酚-3, 7-O- α -L-鼠李糖苷, hexandraside 及 epimedoside^[1,2]。为了更好地控制淫羊藿药材的质量, 保证临床用药的安全有效, 作者对

淫羊藿植物的地上部分进行了研究, 并从中分离鉴定了5个化合物, 金丝桃苷(hyperoside, I), 淫羊藿苷(icariin, II), 朝藿定 B(epimedin B, III), 朝藿定 C(epimedin C, IV), 肌醇(inositol, V) 其中 I, III, IV, V 为首次从该种植物中鉴定的化合物。

1 仪器与实验材料

Yanco MP-S3 显微熔点测定仪(未校正); Bruker IFS-55 型红外分光光度计; Bruker ARS-300 型核磁共振仪; Agilent 1100 型离子阱质谱仪。薄层色谱用硅胶 G(10~40 μ m), 柱色谱用硅胶(200~300目)均为青岛海洋化工厂生产。其他试剂均为分析纯。淫羊藿药材购自陕西汉中, 由沈阳药科大学孙启时教授鉴定为 *Epimedium brevicornum Maxim.*。槲皮素、淫羊藿苷和肌醇对照品均由中国药品生物制

[收稿日期] 2004-01-25**[通讯作者]** *李发美, Tel: (024)23843711-3361, E-mail: fameili@

163.com