中国中药杂志
China Journal of Chinese Materia Medica

藏药小叶棘豆化学成分研究

彭 程[1], 杨中铎[2*]
(1. 西北民族大学 化工学院, 甘肃 兰州 730030;
2. 兰州理工大学 生命科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

[摘要] **目的**:研究小叶棘豆 Oxytropis microphylla全草的化学成分。**方法**:利用多种色谱技术进行分离纯化,根据化合物理化性质和波谱分析鉴定化合物的结构。**结果**:从小叶棘豆的醋酸乙酯部分分离得到 8个化合物,分别鉴定为:山柰酚(**1**),黄芩素(**2**),5-羟基-7,8,4′-三甲氧基黄酮(**3**),豆甾醇(**4**),谷甾-4-烯-3β-醇(**5**),β-谷甾醇(**6**),羽扇豆醇(**7**),去氢木香内酯(**8**)。**结论**:化合物 **1**~**8**均为首次从该植物中分离得到,化合物 **2**,**3**,**5**,**8**为首次从该属植物中分离得到。

[关键词] 棘豆属;小叶棘豆;化学成分;藏药

小叶棘豆 Oxytropis microphylla又名瘤果棘豆,奴齐哈,为豆科 Leguminosae棘豆属多年生草本,产于我国东北西部、内蒙古、新疆、西藏等地,是藏药达夏的原植物之一,微苦、寒,有毒,具有清热解毒,生肌愈创的功效,用于高热、咽喉炎、黄水疮、便血、红白痢等症的治疗,外敷还可消肿止痛,治刀伤[1-2]。近年来,中外学者对棘豆属植物的化学成分进行了不同程度的研究,发现该属植物主要含黄酮、三萜和生物碱等类成分[3]。但到目前为止,还未见对小叶棘豆化学成分研究的报道,为了寻找新的活性成分为藏药质量标准的制定提供依据,作者对小叶棘豆化学成分进行了研究,从醋酸乙酯部分分离鉴定了8个化合物,均为首次从该植物中分离得到,其中化合物 **2**,**3**,**5**,**8**为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器和试剂

核磁共振谱用 Broker AM-400型核磁共振仪测定;EI-MS质谱用 MAT-711型质谱仪测定;熔点用 Buchi 510熔点仪测定(温度未校正)。薄层色谱及柱色谱所用硅胶(200~300目)均为中国青岛海洋化工集团公司生产;ODS及 Sephadex LH-20为 Pharmacia Sweden公司生产;实验试剂均为分析纯。豆甾醇,β-谷甾醇,羽扇豆醇标准品均由湖州荣凯植物提取有限公司赠送。

药材采自新疆塔城,经兰州理工大学杨林副教授鉴定为小叶棘豆 O. microphylla的全草。

2 提取分离

小叶棘豆干燥全草(5 kg)经过粉粹后,95%乙醇回流提取 3次,提取液合并减压浓缩得到浸膏 650 g。浸膏用水悬浮,依次用石油醚,三氯甲烷,醋酸乙酯萃取。醋酸乙酯部分(55 g)用石油醚-丙酮体系(20∶1,10∶1,8∶1,6∶1,4∶1,3∶1,2∶1,1∶1梯度洗脱)进行硅胶柱色谱,分段收集,得到 10个部分(OMY-1~OMY-10);OMY-2先用硅胶柱色谱石油醚-丙酮 20∶1洗脱,然后在甲醇中重结晶得化合物 **8**(5 mg),OMY-3甲醇重结晶得化合物 **6**(500 mg),结晶后母液用 Sephadex LH-20柱色谱甲醇洗脱得 OMY-3-A,OMY-3-B 2个组分,OMY-3-A硅胶柱色谱石油醚-丙酮 15∶1得化合物 **4**(6 mg),OMY-3-B过 ODS柱 80%甲醇洗脱得化合物 **5**(5 mg),**7**(13 mg),OMY-4硅胶柱色谱三氯甲烷-甲醇 30∶1洗脱得化合物 **3**(10 mg),OMY-5硅胶柱色谱三氯甲烷-甲醇 20∶1洗脱得化合物 **1**(5 mg),**2**(8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 黄色针状晶体(甲醇),mp 275~277 ℃。^{1}H-NMR(CD_3COCD_3,400 MHz)与^{13}C-NMR(Acetone-d_6,100 MHz)数据与文献[4]报道一致,确定该化合物为山柰酚(kaempferol)。

化合物 **2** 黄色针状结晶(三氯甲烷-甲醇),mp 273~275 ℃。^{1}H-NMR(DMSO-d_6,400 MHz)与^{13}C-NMR(CD_3COCD_3,100 MHz)数据与文献[5]报道的黄芩素一致,故鉴定为黄芩素(5,6,7-trihydroxyflavone, baicalein)。

化合物 **3** 淡黄色细针状结晶(三氯甲烷-甲

[收稿日期] 2008-09-13
[通信作者] *杨中铎,Tel:(0931)2976703,Fax:(0931)2973624,E-mail:yangzhongduo@126.com

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

醇), mp 286～288 ℃。^{1}H－NMR (CDCl$_3$, 400 MHz)与^{13}C－NMR (CDCl$_3$, 100 MHz)数据与文献报道[6]一致,故鉴定为 5－羟基－7, 8, 4′－三甲氧基黄酮 (5－hydroxy－7, 8, 4′－trimethoxyflavone)。

化合物 **4** 白色羽状结晶 (丙酮), mp 174～176 ℃, Liebermann－Burchard反应呈阳性, 10% H_2SO_4 乙醇液显紫红色。经与豆甾醇标准品对照,多种溶剂系统展开, Rf值完全一致,混合熔点不下降,故鉴定为豆甾醇 (stigmasterol)。

化合物 **5** 无色针晶, mp 124～125 ℃。EI－MS m/z 414[M]$^+$ (100), 396[M－H_2O]$^+$ (48), 381 [M－H_2O－CH_3]$^+$ (42), 329 (40), 302 (45), 273 (28), 255 (38), 213 (38), 107 (36)。^{1}H－NMR (CDCl$_3$, 400 MHz)数据与文献[7]报道的谷甾－4－烯－3β－醇的数据一致。

化合物 **6** 无色针状结晶, mp 136～137 ℃。与β－谷甾醇对照品对照多种溶剂展板 Rf值一致,混合熔点不下降。故鉴定为 β－谷甾醇。

化合物 **7** 白色针状结晶, mp 210～212 ℃。^{1}H－NMR (CDCl$_3$, 400 MHz)数据与文献[8]报道的羽扇豆醇一致,与羽扇豆醇对照品对照多种溶剂系统展开 Rf值一致,故鉴定为羽扇豆醇。

化合物 **8** 黄色油状物。^{1}H－NMR (CDCl$_3$, 400 MHz) δ: 6.09 (1H, d, J=3.3 Hz, H－13a), 5.41 (1H, d, J=3.3 Hz, H－13b), 5.08 (1H, br s, H－15a), 4.95 (1H, br s, H－15b), 4.80 (1H, br s, H－14a), 4.70 (1H, br s, H－14b), 3.85 (1H, t, J=9.3 Hz, H－5)。^{13}C－NMR (CDCl$_3$, 100 MHz) δ: 30.02 (C－1), 36.28 (C－2), 149.07 (C－3), 51.82 (C－4), 85.24 (C－5), 47.33 (C－6), 30.79 (C－7), 32.51 (C－8), 139.60 (C－9), 44.92 (C－10), 51.28 (C－11), 170.01 (C－12), 120.01 (C－13), 109.32 (C－14), 112.26 (C－15)。以上数据与文献[9]报道一致,故鉴定为去氢木香内酯 (dehydrocostus lactone)。

[参考文献]

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志. 第 42卷. 第 2分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 144.

[2] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991: 124.

[3] 马彦梅, 周文明, 杨新娟. 棘豆属植物化学成分和药理作用的研究进展 [J]. 西北林学院学报, 2005, 20(2): 167.

[4] Luo Xiaodong, Wu Shaohua, Ma Yunbao, et al. The chemical constituents of Amoora yuuanensis[J]. Acta Botanica Sin, 2001, 43(4): 426.

[5] 肖丽和, 王红燕, 宋少江, 等. 滇黄芩化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(3): 181.

[6] Tokunaru H, Yoshiuuni O, Kenichi S, et al. ^{13}C－NMR spectral assignment of the A－ring of polyoxygenated flavones[J]. Phytochemistry, 1998, 47(5): 865.

[7] Gupta S, Ali M, Alam M S, et al. 24β－Ethylcholest－4－en－3β－ol from the roots of Lawsonia inermis[J]. Phytochemistry, 1992, 31(7): 2558.

[8] William F R, Stewart M, Janusz P, et al. Total assignment of ^{13}C and ^{1}H spectra of three isomeric triterpenol derivatives by 2D－NMR: An investigation of the potential utility of ^{1}H chemical shifts in structural investigations of complex natural products[J]. Tetrahedron, 1986, 42(13): 3419.

[9] Dhilion R S, Kalsi P S, Singh W P, et al. Guaianohde from Saussurea lappa[J]. Phytochemistry, 1987, 26(4): 1209.

Studies on chemical constituents of herbs of Oxytropis microphylla

PENG Cheng[1], YANG Zhongduo[2*]

(1. Insititute of Chemical Engineering, Northwest University for Nationalities, Lanzhou 730030, China;
2. College of Life Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

[Abstract] Objective: To study the chemical constituents of Oxytropis microphylla. Method: The compounds were isolated and purified by various column chromatographic techniques and their structures were elucidated on the basis of spectral analysis (EI－MS, ^{1}H－NMR, ^{13}C－NMR). Result: Eight compounds were isolated and identified as kaempferol (**1**), baicalein (**2**), 5－hydroxy－7, 8, 4′－trimethoxyflavone (**3**), stigmasterol (**4**), stigmast－4－en－3β－ol (**5**), β－sitosterol (**6**), lupenol (**7**), dehydrocostus lactone (**8**). Conclusion: All compounds were isolated for the first time from this plant. compounds **2**, **3**, **5**, and **8** were isolated for the first time from this genus.

[Key words] Oxytropis microphylla; chemical constituent; Tibetan traditional medicine

[责任编辑 王亚君]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net