

瑶药白背清风藤的化学成分研究*

Chemical Constituents of *Sabia discolor* Dunn

刘布鸣^{1,2},黄艳^{1,2},李齐修^{1,2},刘元^{1,2},宋志钊^{1,2**}

LIU Bu-ming^{1,2},HUANG Yan^{1,2},LI Qi-xiu^{1,2},LIU Yuan^{1,2},SONG Zhi-zhao^{1,2}

(1. 广西壮族自治区中医药研究院,广西南宁 530022;2. 广西中药质量标准研究重点实验室,广西南宁 530022)

(1. Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning, Guangxi, 530022, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要:【目的】研究白背清风藤 *Sabia discolor* Dunn 的化学成分。【方法】采用硅胶柱层析、Sephadex LH-20、制备液相等多种色谱技术进行化合物的分离纯化,根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。【结果】分离得到 8 个化合物,分别鉴定它们为白桦脂醇(1),齐墩果酸(2),imberic acid (3),槲皮素(4),芦丁(5),5-氧阿朴菲碱(6), β -谷甾醇(7), β -胡萝卜苷(8)。【结论】所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词:白背清风藤 化学成分 芦丁 5-氧阿朴菲碱

中图分类号:R284.1 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2014)03-0257-03

Abstract:【Objective】The chemical constituents of *Sabia discolor* Dunn were investigated.【Methods】Column chromatography, such as silica gel, Sephadex LH-20 and preparative HPLC were used to isolate and purify the compounds. Spectroscopic methods like MS, ¹H NMR and ¹³C NMR and physical constants were used to elucidate their structures.【Results】Eight compounds were isolated from 95% ethanol extracts of *Sabia discolor* Dunn, including betulin (1), oleanolic acid (2), imberic acid (3), quercetin (4), rutin (5), fucose (6), β -sitosterol (7), β -daucoesterol (8).【Conclusion】All of the compounds are isolated from the plant for the first time.

Key words: *Sabia discolor* Dunn, chemical constituents, rutin, fucose

【研究意义】白背清风藤(*Sabia discolor* Dunn)为清风藤科(Sabiaceae)植物,为传统瑶药“七十二风”中的大散骨风,产于广西金秀、昭平、桂平等县市;分布于浙江南部及福建、江西、湖南、广东、云南等省份。其根茎入药,味甘、苦,性平,具祛风除湿、活血止

痛之功效,传统用于治风湿骨痛、跌打损伤、肝炎等症^[1]。【前人研究进展】宋志钊等^[2]采用薄层色谱检测方法对大散骨风进行研究。【本研究切入点】目前尚未见国内外对白背清风藤的化学成分研究的报道。【拟解决的关键问题】通过对白背清风藤乙醇提取物的化学成分进行研究,为白背清风藤药材的进一步开发和利用,提供化学物质基础和药学理论的科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

国产 X-4 熔点仪测定(上海精科物理光学仪器厂);UC3250 制备型高效液相色谱仪;UC3292 型紫外检测器, Kromasil C18(250 mm×10 mm, 5 μ m)

收稿日期:2014-04-21

作者简介:刘布鸣(1956-),男,研究员,主要从事中药、天然药化学成分与质量标准研究。

* 广西科技攻关项目(桂科攻 11107010-3-4),广西青年基金项目(桂科青 2011GXNSFB018093),广西卫生厅重点科研课题(重 2012056)资助。

** 通讯作者:宋志钊(1978-),男,副研究员,主要从事中药药理与质量标准研究。

制备柱(威玛龙色谱科技仪器有限公司); Bruker TENSOR 27FTIR 型红外光谱仪(溴化钾压片); Bruker Dre-600 兆核磁共振仪; Bruker Am-500 兆超导核磁共振仪; Finnigan Trace DSQ 四极杆质谱仪; Agilent G6230 TOF 质谱仪; 柱色谱和薄层色谱用硅胶由青岛海洋化工厂生产; 所用试剂均为分析纯。

白背清风藤干燥枝叶, 夏季采集于广西金秀县, 经广西中医药研究院中药研究所赖茂祥研究员鉴定为白背清风藤(*Sabia discolor Dunn*)。

1.2 方法

白背清风藤枝叶晾干后切碎称取 5 kg, 经体积分数 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次提取 2 h, 过滤, 合并提取液, 回收溶剂, 得乙醇提取物。将乙醇提取物用水悬浮后, 依次用石油醚(60~90℃)、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂, 得石油醚部位 24 g, 氯仿部位 54 g, 乙酸乙酯部位 14 g, 正丁醇部位 84 g。氯仿部位进行硅胶柱层析色谱分离, 用石油醚-乙酸乙酯(体积比 95:5→90:10→80:20→70:30→60:40→50:50)梯度洗脱。在石油醚-乙酸乙酯(体积比 90:10)的洗脱部分得到结晶, 石油醚-乙酸乙酯重结晶得到无色针状结晶 7(250.5 mg)。在石油醚-乙酸乙酯(体积比 80:20)的洗脱部分然后通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 再经过石油醚-乙酸乙酯重结晶得到白色羽状结晶化合物 1(28.4 mg)、白色粉末 3(10.6 mg)、黄色针状结晶 6(18.8 mg)。在石油醚-乙酸乙酯(体积比 70:30)的洗脱部分结合 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离得到白色粉末化合物 2(39.7 mg)、白色颗粒状 8(64.9 mg)。乙酸乙酯部位经同样的方法分离得到化合物 4(81.5 mg)。正丁醇部位经 D101 大孔树脂、Sephadex LH-20 凝胶色谱和制备液相色谱进行分离得到化合物 5(30.9 mg)。

2 结果与分析

化合物 1: 白色羽状结晶(石油醚-乙酸乙酯体积比 4:1)。EI-MS m/z 442(M^+)。 ^1H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.75, 0.82, 0.96, 0.97, 1.01, 1.67 (各 3H, s, $6 \times CH_3$) 为 6 个特征的甲基质子信号, 3.20 (1H, dd, $J = 11.5, 4.5$ Hz, H-3), 3.31 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-28a), 3.81 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-28b), 4.55 (1H, brs, H-29a), 4.66 (1H, brs, H-29b)。 $^{13}C-NMR$ (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.8(C-1), 27.3(C-2), 79.0(C-3), 38.8(C-4), 55.2(C-5), 18.3(C-6), 34.2(C-7), 40.9(C-8), 50.3(C-9), 37.2(C-10), 20.7(C-11), 25.1(C-12), 37.2(C-13), 44.8(C-14), 27.0(C-

15), 29.1(C-16), 47.7(C-17), 48.7(C-18), 47.8(C-19), 29.7(C-20), 34.0(C-21), 15.3(C-22), 28.0(C-23), 16.1(C-24), 16.0(C-25), 14.7(C-26), 60.5(C-27), 150.4(C-28), 109.7(C-29), 19.2(C-30)。以上波谱数据与文献[2]报道的白桦脂醇基本一致, 故鉴定化合物 1 为白桦脂醇。

化合物 2: 白色粉末(石油醚-乙酸乙酯体积比 3:1)。 ^1H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.75, 0.77, 0.90, 0.91, 0.93, 0.98, 1.13 (各 3H, s, $7 \times CH_3$), 5.30 (1H, m)。 $^{13}C-NMR$ (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.6(C-1), 27.5(C-2), 79.2(C-3), 38.9(C-4), 55.4(C-5), 18.5(C-6), 32.8(C-7), 39.4(C-8), 47.8(C-9), 37.2(C-10), 23.2(C-11), 122.8(C-12), 143.8(C-13), 41.8(C-14), 27.8(C-15), 23.6(C-16), 46.7(C-17), 41.1(C-18), 46.0(C-19), 30.8(C-20), 34.0(C-21), 32.6(C-22), 28.2(C-23), 15.8(C-24), 15.6(C-25), 17.3(C-26), 26.1(C-27), 183.5(C-28), 32.2(C-29), 23.7(C-30)。以上波谱数据与文献[3]报道基本一致, 故鉴定化合物 2 为齐墩果酸。

化合物 3: 白色粉末(石油醚-乙酸乙酯体积比 3:1)。 ^1H-NMR (500 MHz, MeOD) δ : 0.75, 0.77, 0.90, 0.91, 0.93, 0.98, 1.19 (各 3H, s, $7 \times CH_3$), 5.30 (1H, m)。 $^{13}C-NMR$ (125 MHz, MeOD) δ : 74.0(C-1), 35.0(C-2), 72.9(C-3), 40.3(C-4), 49.2(C-5), 19.3(C-6), 33.6(C-7), 39.9(C-8), 39.3(C-9), 42.1(C-10), 24.0(C-11), 123.8(C-12), 145.0(C-13), 40.3(C-14), 26.8(C-15), 28.6(C-16), 31.6(C-17), 47.0(C-18), 42.8(C-19), 42.9(C-20), 31.6(C-21), 36.9(C-22), 29.0(C-23), 17.2(C-24), 16.2(C-25), 16.5(C-26), 26.5(C-27), 29.5(C-28), 181.9(C-29), 19.3(C-30)。以上数据与文献[4]报道的 imberic acid 一致。

化合物 4: 黄色粉末(石油醚-乙酸乙酯体积比 4:1)。 ^1H-NMR (600 Hz, $CDCl_3$) δ : 7.73 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.63 (1H, dd, $J = 2.4, 8.4$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。 $^{13}C-NMR$ (150 MHz, $CDCl_3$) δ : 146.2(C-2), 137.2(C-3), 177.4(C-4), 162.5(C-5), 99.2(C-6), 165.6(C-7), 94.4(C-8), 158.3(C-9), 104.5(C-10), 124.2(C-1'), 116.0(C-2'), 148.0(C-3'), 148.8(C-4'), 116.2(C-5'),

121.7 (C-6')。以上数据与文献[5]报道一致,故化合物4为槲皮素。

化合物5:淡黄色粉末(甲醇)。¹H-NMR (600 Hz, MeOD) δ : 7.73 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.63 (1H, dd, $J = 2.4, 8.4$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。¹³C-NMR (150 MHz, MeOD) δ : 158.6 (C-2), 135.6 (C-3), 179.4 (C-4), 163.0 (C-5), 100.0 (C-6), 166.1 (C-7), 94.9 (C-8), 159.3 (C-9), 104.7 (C-10), 123.1 (C-1'), 116.1 (C-2'), 145.9 (C-3'), 148.8 (C-4'), 117.7 (C-5'), 123.6 (C-6'), 102.4 (C-1''), 105.6 (C-1''')。以上数据与文献[6]报道一致,故化合物5为芦丁。

化合物6:黄色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯体积比4:1)。EI-MS: m/z 279[M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.68 (1H, t, $J = 14.2$ Hz, H-7), 3.12 (1H, dd, $J = 14.6, 5.2$ Hz, H-7), 3.29 (1H, m, H-4), 4.54 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, H-6a), 6.04, 6.18 (2H, each s, OCH₂O), 6.76 (1H, s, H-3), 7.26-7.36 (3H, m, H-8, 9, 10), 8.00 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-11), 8.27 (1H, s, NH)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 142.6 (C-1), 147.4 (C-2), 106.6 (C-3), 124.6 (C-3a), 36.2 (C-4), 168.8 (C-5), 49.9 (C-6a), 35.6 (C-7), 133.8 (C-7a), 128.5 (C-8), 128.0 (C-9), 127.3 (C-10), 126.4 (C-11), 130.3 (C-11a), 114.8 (C-11b), 124.0 (C-11c), 101.1 (OCH₂O)。以上数据与文献[7]波谱数据完全一致,故鉴定化合物6为5-氧阿朴菲碱。

化合物7:无色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯体积比5:1), m. p. 139~140 °C, Libermann-Burchard 反应为阳性。EI-MS m/z : 414[M]⁺。IR (KBr): 3415 cm⁻¹, 2965 cm⁻¹, 2950 cm⁻¹, 2863 cm⁻¹, 1645 cm⁻¹, 1445 cm⁻¹, 1373 cm⁻¹, 1061 cm⁻¹, 1022 cm⁻¹, 950 cm⁻¹, 800 cm⁻¹。以上数据与文献[8]数据一致,并与标准品混合点样,与 β -谷甾醇的 R_f 值相同,与标准品混合熔点不下降,故鉴定为 β -谷甾醇。

化合物8:白色颗粒状, mp 289~291 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。Molish 反应阳性,与胡萝卜苷对照品共薄层 R_f 值相同,且二者混合熔点不下降,故鉴定为胡萝卜苷(daucosterol)。

3 结论

首次对白背清风藤的化学成分进行了研究,分离广西科学 2014年6月 第21卷第3期

得到8个化合物,其中3个为三萜类化合物、2个为黄酮类化合物、1个为生物碱类化合物和2个为甾醇类化合物,这次化合物为首次从白背清风藤中分离得到。通过对白背清风藤的化学成分进行研究,为白背清风藤药材的进一步开发和利用,提供化学物质基础和药学理论的科学依据。

致谢:

感谢广西分析测试研究中心和昆明植物所代测质谱和核磁。

参考文献:

- [1] 中华本草编委会. 中华本草[M]. 上海:上海科技出版社,1998:3999-4001.
Chinese Herbalism Editorial Board. Chinese materia medica[M]. Shanghai: Science and Technology of Press in Shanghai, 1998:3999-4001.
- [2] 宋志钊,文志云,刘元. 瑶药大散骨风薄层色谱检测方法研究[J]. 中国民族民间医药,2013,22(9):5.
Song Z Z, Wen Z Y, Liu Y. Experimental research on TLC identification of *Sabia discolor* Dunn [J]. Chinese Journal of Ethnomedicine and Ethnopharmacy, 2013, 22(9):5.
- [3] 任冬梅,娄红祥,季梅. 岩青兰化学成分的研究(II)[J]. 中国药学杂志,2005,40(22):1695-1696.
Ren D M, Lou H X, Ji M. Studies on constituents of *Dracocephalum rupestra* (II)[J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2005, 40(22):1695-1696.
- [4] 潘萍,孙启时. 大叶紫珠的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报,2006,23(9):565-567.
Pan P, Sun Q S. Chemical constituents of *Callicarpa macrophylla* Vahl [J]. Journal of Shenyang Pharmaceutical University, 2006, 23(9):565-567.
- [5] Katerere D R, Graya A I, Nash R J, et al. Antimicrobial activity of pentacyclic triterpenes isolated from *African Combretaceae* [J]. Phytochemistry, 2003, 63:81-88.
- [6] 安琪,杨春娟,宋洋,等. 无梗五加果化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发,2008,20:765-769.
An Q, Yang C J, Song Y, et al. Studies on the chemical constituents of the fruit of *Acanthopanax sessiliflorus* (Rupr. et Maxim.) Seem [J]. Natural Product Research and Development, 2008, 20(5):765-769.
- [7] 倪付勇,陈重,许琼明,等. 高山红景天化学成分研究[J]. 中草药,2013,44(7):798-802.
Ni F Y, Chen Z, Xu Q M, et al. Chemical constituents from *Rhodiola sachalinensis* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2013, 44(7):798-802.
- [8] 邓赞,陈谨,陈斌,等. 小花清风藤生物碱成分的研究[J]. 天然产物研究与开发,2003,15(4):322-323.
Deng Y, Chen J, Chen B, et al. Alkaloids from *Sabia Parviflora* [J]. Natural Product Research and Development, 2003, 15(4):322-323.

(责任编辑:尹 闯)