

# 红毛七化学成分研究

刘新桥,覃彬华,原文珂,韩海燕

(中南民族大学药学院,武汉430074)

**摘要** 为研究红毛七根及其根茎的化学成分,采用常压硅胶柱色谱、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20、反相高效液相制备色谱对其进行了分离纯化,并且通过<sup>1</sup>H NMR和<sup>13</sup>C NMR波谱技术进行了结构鉴定。最终从乙酸乙酯层中分离出7个化合物,鉴定为升麻素(1)、香兰素(2)、对羟基苯甲酸(3)、对羟基苯乙醇(4)、阿魏酸(5)、异阿魏酸(6)、obtucarbamate A(7)、其中化合物都1~7为首次分离得到。

**关键词** 小檗科;红毛七;化学成分

中图分类号 O629;R284.1 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2017)01-0061-03

## Research on the Chemical Constituents of *Caulophyllum robustum* Maxim

Liu Xinqiao, Qin Binhua, Yuan Wenke, Han Haiyan

(School of Pharmacy, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

**Abstract** To study the chemical constituents of *Caulophyllum robustum* Maxim, the EtOAc extract of the roots and tubers of the plant were treated by repeated column chromatography with silica gel, Sephadex LH-20 and ODS-HPLC. The results indicated that seven compounds were isolated from the extract. The structures were identified by <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR as cimifugin(1), vanillin(2), p-hydroxybenzoic acid(3), Tyrosol(4), ferulic acid(5), isferulic acid(6), obtucarbamate A(7). It was the first time to isolate compounds 1~7 from *Caulophyllum robustum* Maxim.

**Keywords** Berberidaceae; *Caulophyllum robustum* Maxim; chemical constituents

红毛七为小檗科红毛七属植物 *Caulophyllum robustum* Maxim,又名葳严仙、红毛三七、海椒七、鸡骨升麻、红毛细辛、搜山猫等<sup>[1]</sup>,药用部位为根及根茎,主要分布于东北、陕西、浙江、湖北、四川、西藏等地,具有活血化瘀、祛风除湿、行气止痛之功效,常用于月经不调、痛经、产后血瘀腹痛、腕腹寒痛、跌打损伤、风湿痹痛<sup>[2]</sup>。目前,国内相关文献报道已经从中分离得到生物碱、三萜皂苷、脂肪酸、甾醇等化学成分,并且发现其有抗风湿、抗炎镇痛、抑菌、抗细胞毒、抗氧化以及抗肿瘤等活性<sup>[3,4]</sup>。为了继续寻找红毛七中具有药用价值的生物活性成分,本实验对红毛七的化学成分进行了进一步研究,采用系统研究方法,对乙酸乙酯萃取部位进行化学成分分离和结构鉴定,得到7个化合物,分别鉴定为:升麻素(1)、香兰素(2)、对羟基苯甲酸(3)、对羟基苯乙醇(4)、阿魏酸(5)、异阿魏酸(6)、obtucarbamate A

(7)、化合物1~7均为首次分离得到,结构见图1。

## 1 仪器和材料

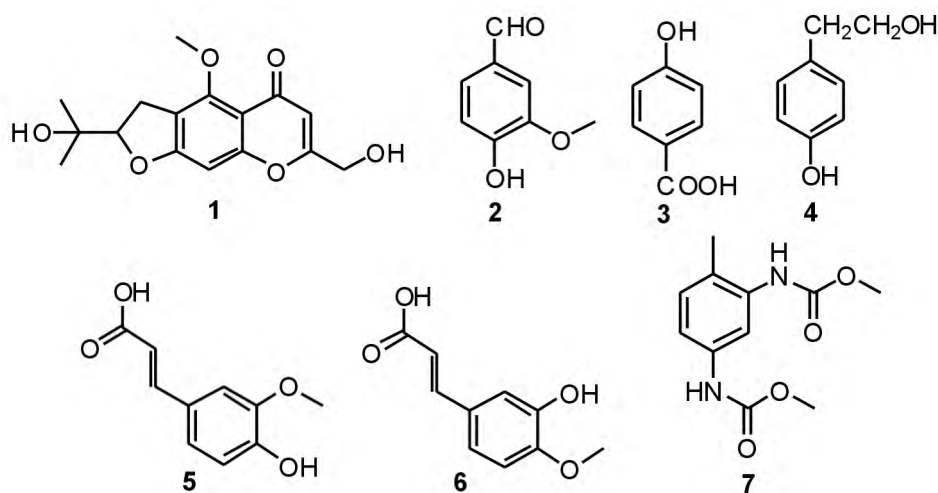
### 1.1 仪器和试剂

Agilent 400 DD2 型核磁共振波谱仪(美国 Agilent 公司),Dionex UltiMate 3000 型高效液相色谱仪(美国 Dionex 公司),C18 柱(250 mm × 20 mm, 日本 YMC 公司),柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂),Sephadex LH-20 (Pharmacia),二氯甲烷(天津富宇精细化工有限公司),甲醇(国药集团化学试剂有限公司)。红毛七于2015年7月采自湖北五峰县,经中南民族大学药学院刘新桥副教授鉴定为红毛七 *Caulophyllum robustum* Maxim 植物标本保存于中南民族大学药学院。

收稿日期 2016-12-27

作者简介 刘新桥(1978-)男,副教授,研究方向:天然药物化学, E-mail: 296343430@qq.com

基金项目 湖北省自然科学基金计划重点项目(创新群体)(2013CFA013)



1) 升麻素; 2) 香兰素; 3) 对羟基苯甲酸; 4) 对羟基苯乙醇; 5) 阿魏酸; 6) 异阿魏酸; 7) obturcarbamate A

图1 化合物1~7的结构式

Fig. 1 Structure of compounds 1 ~ 7

## 2 实验方法

### 2.1 提取与分离

取干燥红毛七根及根茎 30 kg 粉碎,用 95% 及 60% 乙醇渗漉提取,得到总浸膏,加水混悬,分别用石油醚、乙酸乙酯、水饱和的正丁醇萃取,得到乙酸乙酯部位 410 g。通过常压硅胶柱色谱技术,采用石油醚:乙酸乙酯:甲醇体系体积比分别为:10:1:0, 8:1:0, 6:1:0, 4:1:0, 2:1:0, 1:1:0, 0:1:0, 0:95:5, 0:9:1, 0:8:2, 0:4:1, 得到 7 个洗脱部分 Fr. 1 ~ 7。Fr. 7 经过 Sephadex LH-20, 氯仿-甲醇(1:1)洗脱,得到 2 个组分 Fr. a1 ~ a2, Fr. a2 用 ODS-HPLC(40% 甲醇)纯化得到化合物 1(9.2 mg), Fr. 3 经硅胶柱色谱分离,以二氯甲烷-甲醇(99:1-85:15)梯度洗脱,得到 9 个组分 Fr. 3a ~ 3l, Fr. 3a 经 Sephadex LH-20, 氯仿-甲醇(1:1)洗脱得到 3 个组分 Fr. 3a1 ~ 3a3, Fr. 3a3 用 ODS-HPLC(45% 甲醇)纯化得到化合物 2(3.4 mg), Fr. 3d 经 Sephadex LH-20, 氯仿-甲醇(1:1)洗脱得到 3 个组分 Fr. 3d1 ~ 3d3, Fr. 3d3 用 ODS-HPLC(50% 甲醇)纯化得到化合物 7(5.6 mg), Fr. 3l 经 Sephadex LH-20, 氯仿-甲醇(1:1)洗脱得到 3 个组分 Fr. 3l1 ~ 3l3, Fr. 3l3 用 ODS-HPLC(60% 甲醇)纯化得到化合物 3(13.1 mg) 和 4(4.6 mg)。Fr. 4 经硅胶柱色谱分离,以二氯甲烷-甲醇(99:1-85:15)梯度洗脱,得到 8 个组分 Fr. 4a ~ 4h, Fr. 4d 经 Sephadex LH-20, 氯仿-甲醇(1:1)洗脱得到 3 个组分 Fr. 4d1 ~ 4d3, Fr. 4d3 用 ODS-HPLC(40% 甲醇)

纯化得到化合物 5(4 mg) 和 6(30 mg)。

### 2.2 结构鉴定

化合物 1 白色结晶,  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.61 (1H, s, H-8), 6.23 (1H, s, H-3), 4.76 (1H, t,  $J = 8.6$  Hz, H-2'), 4.44 (2H, s,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.93 (3H, s,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.34 (2H, m, H-3'), 1.30 (3H, s,  $-\text{CH}_3$ ), 1.24 (3H, s,  $-\text{CH}_3$ )。  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 179.9 (C-4), 168.8 (C-2), 167.2 (C-5), 161.3 (C-7), 157.1 (C-8a), 118.6 (C-6), 112.4 (C-4a), 109.4 (C-3), 94.6 (C-8), 92.7 (C-2'), 72.3 (C-4'), 61.3 ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 61.19 ( $-\text{OCH}_3$ ), 28.8 (C-3'), 25.5 ( $-\text{CH}_3$ ), 25.4 ( $-\text{CH}_3$ )。以上波谱数据与文献[5]报道的 cimifugin 数据一致,故化合物 1 为升麻素。

化合物 2 白色结晶,  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO)  $\delta$ : 9.76 (1H, s, OH), 7.41 (1H, dd,  $J = 2.0, 8.0$  Hz, H-6), 7.38 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-5), 6.95 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2), 3.83 (3H, s,  $-\text{OCH}_3$ )。  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO, 100 MHz)  $\delta$ : 190.9 ( $-\text{CHO}$ ), 153.1 (C-4), 148.1 (C-3), 128.6 (C-1), 126.0 (C-6), 115.4 (C-5), 110.7 (C-2), 55.5 ( $-\text{OCH}_3$ )。以上波谱数据与文献[6]报道的 Vanillin 数据一致,故化合物 2 为香兰素。

化合物 3 白色结晶,  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO)  $\delta$ : 7.78 (2H, d,  $J = 8.0$ , H-2, 6), 6.82 (2H, d,  $J = 8.0$ , H-3, 5),  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz, DMSO)  $\delta$ : 167.2 (C-7), 161.5 (C-4), 131.5 (C-2,

6), 121.5 (C-1), 115.1 (C-3, 5). 以上波普数据与文献[7]报道的 p-hydroxybenzoic acid 数据一致, 故化合物 3 为对羟基苯甲酸.

化合物 4 白色晶体,  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$ : 9.15 (1H, s, OH), 6.98 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2, 6), 6.65 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-3, 5), 4.58 (1H, s, -CH<sub>2</sub>OH), 3.63 (2H, t,  $J = 2.4$  Hz, H-2'), 2.87 (2H, t,  $J = 2.4$  Hz, H-1').  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO, 100 MHz)  $\delta$ : 155.4 (C-4), 129.7 (C-2, 6), 129.4 (C-1), 114.9 (C-3, 5), 62.6 (C-2'), 38.3 (C-1'). 以上波普数据与文献[8]报道的 Tyrosol 数据一致, 故化合物 4 为对羟基苯乙醇.

化合物 5 白色针状结晶,  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$ : 7.48 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-7), 7.27 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-2), 7.08 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.7$  Hz, H-6), 6.79 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 6.36 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-8), 3.81 (3H, s, OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO)  $\delta$ : 168.4 (C-9), 149.5 (C-3), 148.3 (C-4), 144.9 (C-7), 126.2 (C-1), 123.2 (C-6), 116.1 (C-8), 115.9 (C-5), 111.5 (C-2), 56.1 (-OCH<sub>3</sub>). 以上数据与文献[9]报道的 ferulic acid 数据一致, 故化合物 5 为阿魏酸.

化合物 6 白色针状结晶,  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$ : 6.24 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-2), 6.94 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-6'), 7.05 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 7.09 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-2'), 7.44 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-3), 3.80 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO)  $\delta$ : 167.7 (C-1), 149.8 (C-4), 146.6 (C-3'), 144.1 (C-3), 127.1 (C-1'), 120.1 (C-2), 116.3 (C-6'), 114.1 (C-5'), 111.9 (C-2'), 55.6 (-OCH<sub>3</sub>). 以上数据与文献[10]报道的 isferulic acid 数据一致, 故化合物 6 为异阿魏酸.

化合物 7 白色结晶,  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$ : 9.55 (1H, s, 1-NH), 8.81 (1H, s, 3-NH), 7.49 (1H, s, H-2), 7.17 (1H, dd,  $J =$

8.2, 1.7 Hz, H-6), 7.06 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5), 3.64 (6H, s, 2-OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO)  $\delta$ : 154.7 (1-NHC=O), 153.9 (3-NHC=O), 137.2 (C-1), 136.4 (C-3), 130.2 (C-5), 125.6 (C-4), 115.0 (C-6), 114.8 (C-2), 51.6 (-OCH<sub>3</sub>), 51.5 (-OCH<sub>3</sub>), 17.1 (4-CH<sub>3</sub>). 以上数据与文献[11]报道的 obtucarbamate A 数据一致, 故化合物 7 为 obtucarbamate A.

#### 参 考 文 献

- [1] 全国中草药编写组. 全国中草药汇编(上) [M]. 2版. 北京: 人民卫生出版社, 1996: 391.
- [2] 宋立人, 洪 恂, 丁绪亮, 等. 现代中药大辞典(上) [M]. 北京: 人民出版社, 2001: 934.
- [3] 杨 苹, 陈森川, 杨红要. 三种红毛七提取物抗炎镇痛作用实验研究 [J]. 中国实用医药, 2007, 2(32): 1-3.
- [4] 蔡正军, 但飞君, 陈国华, 等. 红毛七的体外抑菌试验 [J]. 安徽农业科学, 2008, 35: 15541-15543.
- [5] Liu R, Wu S, Sun A. Separation and purification of four chromones from *Radix saposhnikoviae* by high-speed counter-current chromatography [J]. Phytochemical Analysis, 2008, 19(3): 206-211.
- [6] Pouységu L, Sylla T, Garnier T, et al. Hypervalent iodine-mediated oxygenative phenol dearomatization reactions [J]. Cheminform, 2010, 66(31): 5908-5917.
- [7] 王晓娟. 云南独蒜兰乙酸乙酯部位的化学成分研究 [D]. 北京: 北京协和医学院, 2014: 95.
- [8] Park C H, Kim K H, Lee I K, et al. Phenolic constituents of *Acorus gramineus* [J]. Archives of Pharmacal Research, 2011, 34(8): 1289-1296.
- [9] Choi B R, Hong S S, Han X H, et al. Antioxidant Constituents from *Portulaca oleracea* [J]. Natural Product Sciences, 2005, 11(4): 229-232.
- [10] 温 晶, 史海明, 詹 珂, 等. 刘寄奴的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 06(41): 870-873.
- [11] 王文泽, 赵燕燕, 李 锐, 等. 椒目化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 02(39): 184-186.