

内蒙古紫草化学成分研究

廖矛川 姚 远 陈 凤 张雨馨

(中南民族大学 药学院 武汉 430074)

摘 要 为研究紫草科紫草属植物内蒙古紫草的化学成分,运用现代分离技术对其进行分离纯化并鉴定了其结构.结果表明:从该植物中分离得到 6 个化合物,分别为 3-乙酰基-齐墩果酸(1)、Jolkinolide E(2)、Clavilactone A(3)、5-β-O-二甲基-11-脱氧阿卡宁(4)、5,4'-二羟基-7-甲氧基-二氢黄酮(5)和 Glabridin(6),其中化合物 1、2、5、6 是首次从该植物中分离得到.

关键词 内蒙古紫草;提取分离;化学成分

中图分类号 O629;R284.1 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2018)01-0058-03

Studies on Chemical Constituents from *Arnebia guttata* Bunge

, #40 =40?3/4" , 640 6/4" , D3% 1%"\$, 234"\$ 6/E#"

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

Abstract To study the chemical constituents of *Arnebia guttata* Bunge, the chromatographic techniques were used to isolate the constituents. The isolated compounds were identified by the modern spectral analysis as: 3-Acetyl oleanolic acid (1), Jolkinolide E (2), Clavilactone A (3), 5-β-O-dimethyl-11-Deoxyalkannin (4), 5, 4'-dihydroxy-7-methoxy flavanone (5), Glabridin (6). Compounds 1, 2, 5 and 6 were isolated from *Arnebia guttata* Bunge for the first time.

Keywords *Arnebia guttata* Bunge; isolation; chemical constituents

中国药典所载紫草为紫草科紫草属植物紫草(, #R30-K%0C/C %0FR3003#50" :#%AV %R 2/??V)、新疆紫草[&0"%A#4 %/?300C4 (JOF.%) -03" <R]和内蒙古紫草(&0"%A#4 \$/RR4R4 I /"\$%)的干燥根^[1],传统中医认为其性甘、咸、寒,归心、肝经,具有凉血活血、解毒透疹的功效^[3].紫草的化学成分主要为萘醌类、单萜苯酚及苯醌类、酚酸及其盐类、生物碱类、脂肪族及脂类化合物^[4].现代药理研究发现紫草具有很好的抗炎、抗病毒、抗肿瘤、避孕及止血免疫调节等功能,对治疗艾滋病、癌症等具有积极疗效^[5].目前已有学者对新疆紫草做了大量研究,但对内蒙古紫草的化学成分及生药学方面的研究很少,至今未见详细报道.本实验中采用系统溶剂提取分离法,运用硅胶柱色谱、高效液相色谱等技术,从氯仿和乙酸乙酯萃取部位共分离得到 6 个化合物,通过现代波谱技术鉴定其结构分别为:3-乙酰齐墩果酸(1)、Jolkinolide E(2)、Clavilactone A(3)、5-β-O-二甲基-11-脱氧阿卡宁(4)、

5,4'-二羟基-7-甲氧基-二氢黄酮(5)、Glabridin(6)(图 1).

1 实验部分

1.1 材料与仪器

内蒙古紫草购于内蒙古自治区乌兰察布市,由中南民族大学药学院万定荣教授鉴定为 &0"%A#4 \$/RR4R4 I /"\$%的干燥根.

核磁共振波谱仪(TMS 内标,德国 BrukerAM-600),旋转蒸发仪(RE-52 型),高效液相色谱仪(Ultimate-3000 半制备型,美国 Dionex 公司),色谱柱(YMC-Packed ODS-A 250×10 mm,日本 YMC 公司),实验试剂(分析纯:国药集团化学试剂有限公司;色谱纯:美国 Tedia 试剂公司),硅胶(柱层析用,青岛海洋化工厂分厂).

1.2 提取分离

内蒙古紫草干燥根约 20 kg,粉碎,甲醇冷浸渗漏

收稿日期 2017-11-18

作者简介 廖矛川(1962-)男,教授,博士,研究方向:天然药物化学, E-mail: sippr1976@163.com

基金项目 国家自然科学基金资助项目(81173510);国家“十二五”科技重大专项课题资助项目(2011ZX09102-010-01)

提取 得提取液 减压
g 左右. 浸膏用等质量
别用石油醚、二氯甲
氯甲烷部分萃取物
烷-乙酸乙酯梯度洗
20 : 1 , 15 : 1 , 10 : 1
0 : 100) 硅胶 TL
柱进一步分离, 用
取物经过半制备
= 90 : 10 纯化
mg). 将乙酸乙
酸乙酯梯度洗
1 20 : 1 9 : 1
100) , 合并相
脱 , 合并相同
仪 W(甲醇
mg) 、4(20

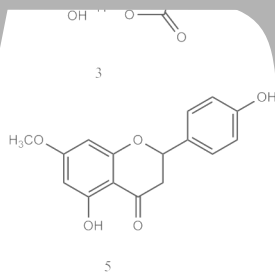


图 1 化合物 1~
Fig.1 Structure of the

结构鉴定

粉末(丙酮) 分子
(t, 1H, H-12), 1.19 (s, 3H, H-18), 0.94 (s, 3H), 0.91 (s, 3H), 0.87 (s, 3H)

MHz, Acetone) δ 178.83 (C-28), 144.94 (C-13), 122.89 (C-12), 98(C-5), 48.30(C-9), 46.82(C-17), 42.50(C-14), 42.19(C-18), 40.12(C-10), 38.31(C-4), 37.68(C-10), 34.41(C-15), 33.33(C-22, 7), 31.30(C-15), 28.35(C-23), 26.22(C-17), 24.08(C-11), 23.85(C-2), 23.71(C-11), 18.93(COCH₃), 18.93(C-6), 17.55(C-26), 15.74(C-25) 以上数据与文献[6]报道一致 鉴定为 3-Acetyl oleanolic acid.

物 2 白色针晶(丙酮) 分子式 C₂₀H₂₈O₂, 分子量 300. ¹HNMR (600 MHz, Acetone) δ 6.40(s, 1H, H-1), 4.86(m, 1H, H-12ax), 2.00(d, J = 12.7 Hz, 3H, H-18), 1.77(d, J = 1.5 Hz, 3H, H-20) 0.98(s, 3H, H-9), 0.92(s, 3H, H-17), 0.87(s, 3H, H-18). ¹³CNMR (151 MHz, Acetone) δ 174.96(C-16), 156.83(C-15), 152.94(C-8), 116.56(C-15), 114.62(C-12), 76.21(C-12), 55.72(C-5), 52.50(C-9), 42.71(C-10), 42.13(C-10), 40.15(C-1), 37.55(C-7), 34.10(C-17), 34.10(C-4), 28.32(C-11), 24.58(C-18), 22.07(C-18), 19.78(C-2), 17.07(C-19) 8.28(C-1). 以上数据与文献[7-8]报道数据基本一致 鉴定为 Jolkinolide E.

化合物 3

粉末(丙酮) 分子式 C₁₈H₂₀O₄, 分子量 300. ¹HNMR (600 MHz, Acetone) δ 7.50(s, 1H, H-6, 7), 6.56(s, 1H, H-3), 5.16(t, J = 7.2 Hz, 1H, H-13), 3.90(s, 3H), 3.88(s, 3H), 2.49(t, J = 7.3 Hz, 1H, H-12), 2.25(s, 3H, H-18), 1.81(s, 3H, H-11), 1.57(s, 3H, H-13 α), 1.28(m, 1H, H-9 α). ¹³CNMR (151 MHz, MeOD) δ 174.74(C-15), 150.86(C-14), 150.79(C-14), 139.75(C-12), 128.20(C-14), 122.55(C-11), 120.87(C-5), 118.61(C-2), 115.38(C-3), 77.04(C-6), 65.00(C-7), 62.70(C-8), 28.24(C-13), 26.08(C-9), 23.43(C-10), 21.66(C-16). 以上数据与文献[9]报道数据基本一致 鉴定为 Clavilactone A.

化合物 4 橘红色粉末(丙酮) 分子式 C₁₈H₂₀O₄, 分子量 300. ¹HNMR (600 MHz, Acetone) δ 7.50(s, 1H, H-6, 7), 6.56(s, 1H, H-3), 5.16(t, J = 7.2 Hz, 1H, H-13), 3.90(s, 3H), 3.88(s, 3H), 2.49(t, J = 7.3 Hz, 1H, H-12), 2.25(s, 3H, H-18), 1.81(s, 3H, H-11), 1.57(s, 3H, H-13 α), 1.28(m, 1H, H-9 α). ¹³CNMR (151 MHz, MeOD) δ 174.74(C-15), 150.86(C-14), 150.79(C-14), 139.75(C-12), 128.20(C-14), 122.55(C-11), 120.87(C-5), 118.61(C-2), 115.38(C-3), 77.04(C-6), 65.00(C-7), 62.70(C-8), 28.24(C-13), 26.08(C-9), 23.43(C-10), 21.66(C-16). 以上数据与文献[9]报道数据基本一致 鉴定为 Clavilactone A.

^{13}C NMR (151 MHz, Acetone) δ 185.02 (C-1), 184.57 (C-4), 154.52 (C-8), 154.15 (C-5), 150.67 (C-2), 135.38 (C-3), 133.20 (C-14), 124.07 (C-13), 122.45 (C-9), 121.95 (C-10), 121.58 (C-6, 7), 121.52 (C-6, 7), 57.08 (C-OCH₃), 57.02 (C-OCH₃), 27.26 (C-12), 25.77 (C-16), 17.78 (C-15) 以上数据与文献[10]报道数据基本一致, 鉴定为 5, 8-O-dimethyl-11-deoxyalkannin.

化合物 5 白色粉末(甲醇) 分子式 C₁₆H₁₄O₅, 分子量为 286. ^1H NMR (600 MHz, MeOD) δ 7.32(d, - = 8.4 Hz, 2H, H-2' β '), 6.82(d, - = 8.5 Hz, 2H, H-3' δ '), 6.05(dd, - = 8.2, 2.2 Hz, 2H, H-6 δ), 5.37(dd, - = 13.0, 2.9 Hz, 1H, H-2), 3.81(s, 3H, OCH₃), 3.15(dd, - = 17.1, 13.0 Hz, 1H, H-3 α), 2.73(dd, - = 17.1, 2.9 Hz, 1H, H-3 β). ^{13}C NMR (151 MHz, MeOD) δ 198.25 (C-4), 169.52 (C-7), 165.26 (C-5), 164.73 (C-9), 159.11 (C-4'), 130.93 (C-1'), 129.09 (C-2'), 129.09 (C-6'), 116.32 (C-3'), 116.32 (C-5'), 104.04 (C-10), 95.71 (C-6'), 94.91 (C-8), 80.63 (C-2), 56.26 (C - OCH₃), 44.06 (C-3). 以上数据与文献[11]报道数据基本一致 鉴定为 Sakuranetin (5, 4'-dihydroxy-7-methoxy flavanone).

化合物 6 无色颗粒(氯仿) 分子式 C₂₀H₂₀O₄, 分子量为 324. ^1H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 6.93(d, - = 8.2 Hz, 1H, H-6'), 6.80(d, - = 8.2 Hz, 1H, H-5), 6.62(d, - = 9.9 Hz, 1H, H-4''), 6.36(m, 2H, H-3' δ '), 6.29(d, 1H, H-6), 5.54(d, - = 9.9 Hz, 1H, H-3''), 4.35(m, 1H, H-2eq), 3.99(t, - = 10.2 Hz, 1H, H-2ax), 3.46(m, 1H, H-3ax), 2.95(dd, - = 15.6, 11.0 Hz, 1H, H-4ax), 2.83(dd, - = 15.7, 3.7 Hz, 1H, H-4eq), 1.41(s, 3H), 1.39(s, 3H). ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 155.41 (C-4'), 154.64 (C-2'), 152.05 (C-7), 149.91 (C-9), 129.39 (C-5), 129.18 (C-3''), 128.58 (C-6'), 120.13 (C-1'), 117.13 (C-4''), 114.54 (C-10), 110.11 (C-8), 108.90 (C-6), 108.10 (C-5'), 103.25 (C-3'), 75.82 (C-2''), 70.18 (C-2), 31.80 (C-3), 30.75 (C-4), 27.96 (C-6''), 27.72 (C-5'')