

丽江蚤缀的化学成分

常忠义¹, 龚维红²

(1. 华东师范大学生命科学学院, 上海 200062; 2. 苏州农业技术学院, 江苏苏州 215003)

摘要: 利用 Diaion HP-20 及硅胶柱层析进行化合物的分离, 从乙酸乙酯萃取部位分离得到了 8 个化合物, 借助多种光谱技术进行结构鉴定分别鉴定为 E-对-甲氧基肉桂酸(p-E-Methoxycinnamic acid)(I), Z-对甲氧基肉桂酸甲酯(3-(4-Methoxyphenyl)-2-Z-propenoic acid methyl ester)(II), Z-对-甲氧基肉桂酸(p-Z-Methoxycinnamic acid)(III), E-对-羟基肉桂酸甲酯(p-E-Hydroxycinnamic acid methyl ester)(IV), 2,4,6,4'-fourhydroxy dihydrochalcone(V), 5,7,4'-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮(VI), β -谷甾醇(β -Sidosterol)(VII), 胡萝卜苷(Daucosterol)(VIII)。所有化合物均为已知化合物, 并首次从该植物中分得。

关键词: 石竹科; 丽江蚤缀; 肉桂酸; 黄酮

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2005)03-0278-03

Chemical constituents from *Arenaria oreophila*

CHANG Zhong-yi¹, GONG Wei-hong²

(1. School of Life Sciences, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

2. Suzhou Polytechnical Institute of Agriculture, Suzhou 215003, China)

Abstract: The components were isolated on Diaion HP-20 and silica gel column chromatography, and the structures were identified by spectral technologies. Eight compounds from ethyl acetate extracts were elucidated as p-E-Methoxycinnamic acid(I), 3-(4-Methoxyphenyl)-2-Z-propenoic acid methyl ester(II), p-Z-Methoxycinnamic acid(III), p-E-Hydroxycinnamic acid methyl ester(IV), 2,4,6,4'-fourhydroxy dihydrochalcone(V), Daucosterol(VI), β -Sidosterol(VII), 5,7,4'-trihydroxy-3',5'-dimethoxy flavone(VIII). All of these compounds were known compounds, and they were first isolated from *Arenaria oreophila*.

Key words: Caryophyllaceae; *Arenaria oreophila* Hook.; cinnamic acids; flavanoids

丽江蚤缀(*Arenaria oreophila* Hook.)又名山生福祿草、丽江无心菜,为石竹科蚤缀属植物,分布于中国的云南西北部、青海东南部、四川西北部以及西藏的东部,因多产于滇西北的丽江而得名(唐昌林等,1996)。该植物在当地被藏民全草入药,用于清热润肺,治疗感冒。该种植物的化学成分未见报道,该属也仅有 *A. kansuensis*(Wu 等,1989,1990)和 *A. juncea*(Zhao 等,1994)两种植物的化学成分报道,所分得化合物类型涉及萜类、黄酮类和卡卞琳生物碱类和环肽类化合物(Tan 等,1993; Zhao 等,1995; Zhang 等,1995; Wang 等,1998; Cheng 等,2000; Ding 等,2000)。我们试图对丽江蚤缀的化学

成分进行研究,从其全草的乙酸乙酯萃取部位分离得到 8 个化合物,其中 6 个酚性化合物。

1 仪器与材料

质谱用 VG Auto Spec-3000 型质谱仪测定;核磁共振谱用 Bruker-400 或 Bruker-500 超导核磁共振仪测定;Diaion HP-20 购自日本三菱化成公司;柱层析用硅胶及薄层用硅胶板均购自青岛海洋化工厂;丽江蚤缀样品 2001 年 9 月采自云南德钦,样品经华东师范大学生命科学学院朱瑞良教授鉴定。

收稿日期: 2004-10-25 修订日期: 2004-12-20

作者简介: 常忠义(1968-),男,上海人,讲师,主要从事功能食品研究。E-mail: changzhongyi@sina.com

2 提取与分离

将丽江蚤缀阴干的全草 28.0 kg 粉碎后,用 95% 工业乙醇回流提取 3 次,分别为 3 h、2 h 及 1 h,合并提取液,减压回收乙醇后,加少量水,依次用石油醚(60~90 °C)、乙酸乙酯及正丁醇各萃取 3 次,对乙酸乙酯萃取部位进行 Dianion HP-20 柱层析脱色,然后反复进行硅胶柱层析得化合物 I (240 mg)、II (30 mg)、III (21 mg)、IV (17 mg)、V (15 mg)、VI (10 mg)、VII (60 mg)、VIII (3.6 g)。

3 鉴定

化合物 I: $C_{10}H_{10}O_3$, 无色针状结晶, m. p. 186~189 °C, 分子量 178, 质谱 EI-MS: 178(100), 161, 133, 118, 89, 77, 63; 核磁共振 ^{13}C NMR(100 MHz, C_5D_5N) δ : 128.06(s, C-1), 130.21(d, C-2, 6), 114.90(d, C-3, 5), 161.73(s, C-4), 144.10(d, C-7), 118.31(d, C-8), 169.57(s, C-9), 55.39(q, -OCH₃); 核磁共振 1H NMR(500 MHz, C_5D_5N) δ : 7.61(2H, d, J=8.65Hz, H-2, 6), 6.98(2H, d, J=8.65Hz, H-3, 5), 8.07(1H, d, J=15.94 Hz, H-7), 6.85(1H, d, J=15.94Hz, H-8), 8.71(1H, s, -COOH), 3.66(3H, s, -OCH₃), 1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献基本一致(余竞光等, 2000), 并根据 H-7 和 H-8 的偶合常数 J=15.94Hz 知该双键为 E 式, 鉴定为 E-对-甲氧基肉桂酸(*p*-E-methoxycinnamic acid)。

化合物 II: $C_{11}H_{12}O_3$, 白色针晶, m. p. 83~85 °C, 分子量 192, 质谱 EI-MS: 192(100); 核磁共振 ^{13}C NMR(100 MHz, C_5D_5N) δ : 127.91(s, C-1), 129.81(d, C-2, 6), 114.18(d, C-3, 5), 161.49(s, C-4), 144.98(d, C-7), 115.36(d, C-8), 169.01(s, C-9), 50.87(q, 9-OCH₃); 核磁共振 1H NMR(400 MHz, C_5D_5N) δ : 7.33(2H, d, J=8.01Hz, H-2, 6), 6.78(2H, d, J=8.01Hz, H-3, 5), 7.62(1H, d, J=10.37Hz, H-7), 6.13(1H, d, J=10.37Hz, H-8), 3.65(3H, s, 9-OCH₃), 1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献基本一致(余竞光等, 2000), 并根据 H-7 和 H-8 的偶合常数 J=10.37Hz 知该双键为 Z 式, 鉴定为 Z-对甲氧基肉桂酸甲酯(*p*-Z-methoxycinnamic acid methyl ester)。

化合物 III: $C_{10}H_{10}O_3$, 白色针晶, m. p. 172~174 °C, 分子量 178, 质谱 EI-MS: 178(100); 核磁共振 ^{13}C

NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ : 128.14(s, C-1), 129.62(d, C-2, 6), 114.32(d, C-3, 5), 161.37(s, C-4), 145.37(d, C-7), 115.40(d, C-8), 168.42(s, C-9), 55.17(q, 4-OCH₃); 核磁共振 1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.38(2H, d, J=8.40Hz, H-2, 6), 6.20(2H, d, J=8.40Hz, H-3, 5), 7.61(1H, d, J=11.20Hz, H-7), 6.32(1H, d, J=11.20Hz, H-8), 3.64(3H, s, 4-OCH₃), 1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献基本一致(余竞光等, 2000), 并根据 H-7 和 H-8 的偶合常数 J=11.20Hz 知该双键为 Z 式, 鉴定为 Z-对-甲氧基肉桂酸(*p*-Z-methoxycinnamic acid)。

化合物 IV: $C_{10}H_{10}O_3$, 白色针晶, m. p. 136~138 °C, 分子量 178, 质谱 EI-MS: 178(100); 核磁共振 ^{13}C NMR(100 MHz, C_5D_5N) δ : 127.42(s, C-1), 130.31(d, C-2, 6), 116.81(d, C-3, 5), 160.39(s, C-4), 145.61(d, C-7), 115.51(d, C-8), 168.33(s, C-9), 51.01(q, 9-OCH₃); 核磁共振 1H NMR(400 MHz, C_5D_5N) δ : 7.30(2H, d, J=8.11Hz, H-2, 6), 6.79(2H, d, J=8.11Hz, H-3, 5), 7.69(1H, d, J=16.30Hz, H-7), 6.13(1H, d, J=16.30Hz, H-8), 3.71(3H, s, 9-OCH₃), 1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献基本一致(余竞光等, 2000), 并根据 H-7 和 H-8 的偶合常数 J=16.30Hz 知该双键为 E 式, 鉴定为 E-对-羟基肉桂酸甲酯(*p*-E-hydroxycinnamic acid methyl ester)。

化合物 V: $C_{15}H_{12}O_5$, 黄色针状结晶, 分子量 272, 质谱 FAB-MS m/z (rel. int): 271[M-1]⁺; 核磁共振 ^{13}C NMR(100 MHz, CD_3OD) δ : 76.91(d, C-2), 40.47(t, C-3), 194.86(s, C-4), 161.97(s, C-5), 94.28(d, C-6), 165.12(s, C-7), 93.46(s, C-8), 161.43(s, C-9), 100.27(s, C-10), 127.35(s, C'-1), 126.80(s, C'-2, 6), 113.66(d, C'-3, 5), 156.21(d, C'-4); 核磁共振 1H NMR(400 MHz, C_5D_5N) δ : 5.39(1H, dd, J=12.82, 3.02, H-3), 3.16(1H, m, ax H-3), 2.64(1H, m, eq H-3), 5.81(1H, s, H-6), 5.81(1H, s, H-8), 7.26(2H, d, J=8.56, H-2', 6'), 6.74(2H, d, J=8.56, H-3', 5'), 12.08(1H, s, OH-5), 1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献基本一致(刘宏伟等, 2001), 鉴定为 2,4,6,4'-tetra-hydroxy dihydrochalcone。

化合物 VI: $C_{17}H_{14}O_7$, 黄色针状结晶; 分子量 330; FAB-MS m/z (rel. int): 330(100); EI-MS m/z : 330(100), 300, 286, 177, 153; 核磁共振 ^{13}C NMR(100 MHz, CD_3OD) δ : 165.99(s, C-2), 104.56(d, C-3), 182.32(s, C-4), 158.66(s, C-5), 100.06(d, C-6), 163.21(s, C-

7), 95.13(d, C-8), 164.74(s, C-9), 121.41(s, C-10), 142.14(s, C'-1), 105.08(d, C'-2), 149.42(s, C'-3), 165.99(s, C'-4), 149.42(s, C'-5), 105.22(d, C'-6), 56.59(s, 2 × OCH₃); 核磁氢谱¹H NMR(400 MHz, C₆D₆N)δ: 7.04(1H, s, H-3), 6.78(1H, d, J=1.28, H-6), 6.91(1H, d, J=1.32, H-8), 7.44(1H, s, H-2', 6'), ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与文献一致(于德泉等, 1999; Dhanapalan 等, 1991), 鉴定为 5, 7, 4'-三羟基-3', 5'-二甲氧基黄酮。

化合物Ⅶ: C₂₉H₅₀O, β-谷甾醇(β-Sidosterol), 白色针状结晶(甲醇); 分子量 414; FAB-MS m/z(rel. int): 414[M]⁺(100)。在 TLC 上多种溶剂系统展开时该化合物与 β-谷甾醇(β-sidosterol)标准品的 Rf 值一致, ¹³C-NMR 的数据与 β-谷甾醇一致(刘宏伟等, 2001)。

化合物Ⅷ: C₃₅H₆₀O₆, 胡萝卜苷(Daucosterol), 白色无定形粉末(甲醇); 分子量 576; FAB-MS m/z(rel. int): 575[M-1]⁺(69)。在 TLC 上多种溶剂系统展开时该化合物与胡萝卜苷标准品的 Rf 值一致(桂明玉等, 1997)。

参考文献:

- 于德泉, 杨峻山. 1999. 分析化学手册(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 818.
余竞光, 刘宏伟, 姚新生. 2001. 齿叶黄杞化学成分研究(1). 中国药物化学杂志[J], 11(1): 51-53.
余冬蕾, 章菽, 等. 2000. 苦山柰化学成分研究[J]. 药理学

报. 35(10): 760-763.

- 桂明玉, 张宏桂, 金永日, 等. 1997. 草苈蓉化学成分的研究[J]. 中国药学杂志. 32(4): 204-206.
唐昌林, 周立华, 吴征镒. 1996. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 159-161.
Cheng YX, Zhou J, Tan NH, et al. 2000. A new cyclopeptide from *Brachystemma calycinum* [J]. *Chinese Chemical Letter*, 11: 595-596.
Dhanapalan N, Mark C. 1991. A short and facile synthetic route to hydroxylated flavones. New syntheses of apigenin, tricetin, and luteolin. *J. O. C.* 4 884 - 4 887.
Ding ZT, Zhou J, Tan NH, et al. 2000. Two new cyclic peptides from *Drymaria diandra* [J]. *Planta Medica*, 66: 386-388.
Tan NH, Zhou J, Chen CX, et al. 1993. Cyclopeptides from the root of *Pseudostellaria heterophylla* [J]. *Phytochemistry*, 32: 1 327-1 330.
Wang YC, Tan NH, Zhou J, et al. 1998. Cyclopeptides from *Dianthus superbus* [J]. *Phytochemistry*, 49: 1 453-1 456.
Wu FE, Koike K, Nikaido T, et al. 1989. Terpenoids and flavonoids from *Arenaria kansuensis* [J]. *Chem. Pharm. Bull.*, 37: 1 808-1 809.
Wu FE, Koike K, Nikaido T, et al. 1990. New β-carboline alkaloids from a Chinese medicinal plant, *Arenaria kansuensis*. Structure of Arenarines A, B, C, and D [J]. *Chem Pharm Bull*, 38: 2 281-2 282.
Zhang RP, Zhou J, Chai YK, et al. 1995. A new cyclopeptide from *Vaccaria segetalis* [J]. *Chinese Chemical Letter*, 6: 681-682.
Zhao YR, Zhou J, Wang XK, et al. 1994. A new cyclopeptides from *Arenaria juncea* [J]. *Chinese Chemical Letters*, 5: 751-754.
Zhao YR, Zhou J, Wang XK, et al. 1995. Cyclopeptides from *Stellaria yunnanensis* [J]. *Phytochemistry*, 40: 1 453-1 456.

(上接第 200 页 Continue from page 200)

讨。因此, 继续深入对资源冷杉的结实特性、生殖能力进行研究, 为今后采种育苗、通过繁殖体获得扩大其种群或居群创造条件, 自然也就显得十分重要。

本研究的外业工作得到资源县林业局、银竹老山自然保护区管理站、湖南新宁县林科所的大力支持与积极配合, 广西植物研究所刘演副研究员、赵天林副研究员、覃家科研究实习员亦参加了部分调查, 在此致以衷心感谢。

参考文献:

- 傅立国. 1992. 中国植物红皮书—稀有濒危植物(第一册)[M]. 北京: 科学出版社, 50-62.
Fu LK(傅立国), Lu YJ(吕庸浚), Mo SL(莫新礼). 1980. The

genus *Abies* discovered for first time in Guangxi and Hunan (冷杉属植物在广西与湖南首次发现)[J]. *Acta Phytotaxonomica Sin*(植物分类学报), 18(2): 205-210.

- Xiang QP(向巧萍). 2001. A preliminary survey on the distribution of rare and endangered plants of *Abies* in China(中国的几种珍稀濒危冷杉属植物及其地理分布成因的探讨)[J]. *Guihaia*(广西植物), 21(2): 113-117.
Wang XP(王献溥), Wang YS(王有生). 1994. Factors caused endangerment of *Cephalotaxus mannii* conservation means (海南粗榧濒危的原因与保护措施) [J]. *Guihaia*(广西植物), 14(4): 269-372.
Zhuang P(庄平). 2002. Study on the population of *Abies fabri* in Mt. Emei(峨眉山冷杉种群研究)[J]. *Guihaia*(广西植物), 22(1): 40-44.