

# 圆果罗伞的化学成分研究<sup>Δ</sup>

梅玲<sup>1\*</sup>, 邓赞<sup>2#</sup>, 王霞<sup>1</sup>, 庞亚<sup>2</sup>, 毛艳苹<sup>2</sup>, 但小梅<sup>2</sup>, 李秀茹<sup>2</sup>(1.成都市第五人民医院, 成都 611130; 2.成都中医药大学, 成都 611137)

中图分类号 R284.1; R284.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2013)31-2935-02

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2013.31.19

**摘要** 目的: 研究圆果罗伞的化学成分。方法: 应用反复MCI柱、硅胶柱、Sephadex LH-20凝胶柱等色谱技术分离纯化样品, 用波谱学方法鉴定化合物的结构。结果: 从圆果罗伞的80%乙醇提取物中分离得到7个化合物, 分别鉴定为 $\beta$ -香树脂醇乙酸酯(1)、鲍尔烯醇(2)、豆甾醇(3)、 $\beta$ -谷甾醇(4)、肉豆蔻酸(5)、2,6-二甲氧基-1,4-对苯醌(6)、胡萝卜苷(7)。结论: 化合物1~7均为首次从该植物中分离得到, 化合物6为首次从该属植物中分离得到。

**关键词** 圆果罗伞; 紫金牛属; 化学成分

## Study on the Chemical Constituents of *Ardisia depressa*

MEI Ling<sup>1</sup>, DENG Yun<sup>2</sup>, WANG Xia<sup>1</sup>, PANG Ya<sup>2</sup>, MAO Yan-ping<sup>2</sup>, DAN Xiao-mei<sup>2</sup>, LI Xiu-ru<sup>2</sup>(1.Chengdu Fifth People's Hospital, Chengdu 611130, China; 2. Chengdu University of TCM, Chengdu 611137, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To study the chemical constituents of *Ardisia depressa*. METHODS: Repeated MCI column, silica gel column, Sephadex LH-20 gel column were used to separate and purify the samples, and the chemical structure was identified by wave spectroscopy. RESULTS: 7 compounds were isolated and identified from 80% ethanol extract of *A. depressa* as  $\beta$ -amyrin acetate (1), bauerenol (2), stigmasterol (3),  $\beta$ -sitosterol (4), myristic acid (5), 2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone (6), daucosterol (7). CONCLUSIONS: Compounds 1-7 are isolated from this plant for the first time. And compound 6 is firstly isolated from this genus.

**KEY WORDS** *Ardisia depressa*; *Ardisia*; Chemical composition

紫金牛属植物大多具有抗肿瘤、抑环磷腺苷(cAMP)磷酸二酯酶、抗病毒、抗炎抑菌、抗氧化和收缩子宫的作用<sup>[1]</sup>。圆果罗伞为紫金牛科紫金牛属植物圆果罗伞 *Ardisia depressa* Clarke 的叶, 主产于我国滇东南及西双版纳等地, 广西、四川、贵州、广东亦有生长, 印度至越南一带均有分布<sup>[2]</sup>。据《中华本草》记载: 其味苦, 性凉, 功能为凉血止血、涩敛止血, 用于治疗各种原因引起的出血症, 如鼻衄、牙龈出血、呕血、便血、尿血等<sup>[2]</sup>。《新华本草纲要》中载其“叶有止血的功能, 用于鼻孔出血”。为了探讨圆果罗伞的药效物质基础, 本课题组对其化学成分进行了研究, 从圆果罗伞的80%乙醇提取物中分离得到7个化合物, 并通过理化性质和波谱学方法确定其结构分别为:  $\beta$ -香树脂醇乙酸酯(1)、鲍尔烯醇(2)、豆甾醇(3)、 $\beta$ -谷甾醇(4)、肉豆蔻酸(5)、2,6-二甲氧基-1,4-对苯醌(6)、胡萝卜苷(7)。其中, 化合物3、4和7为甾醇类化合物; 化合物6为对苯醌类化合物, 该构型化合物具有潜在的抗肿瘤活性。

## 1 材料

### 1.1 仪器

Avance600型超导核磁共振(NMR)仪(瑞士Bruker公司); LCQDECA型电喷雾质谱(ESI-MS)仪(美国Thermo-Finnigan

公司); KQ-600DE型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司, 频率: 40 kHz, 功率: 600 W); ZF-90型暗箱式紫外透射仪(上海顾村电光仪器厂); BP211D型电子分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司); X-4型显微熔点仪(上海精密仪器有限公司)。

### 1.2 试剂

Sephadex LH-20凝胶(美国Pharmacia公司); MCI GEL CHP-20 P(75~150  $\mu$ m, 日本三菱化学公司); 柱层析硅胶、薄层色谱(TLC)层析硅胶(青岛海洋化工集团有限公司); 所用试剂均为分析纯。

### 1.3 药材

圆果罗伞药材于2007年5月采自云南西双版纳, 经西双版纳热带植物园崔景云高级工程师鉴定为紫金牛科紫金牛属植物圆果罗伞 *A. depressa* Clarke。标本存放于成都中医药大学药学院中药化学实验室(标本编号: 20070521)。

## 2 提取与分离

取自然阴干药材(2.90 kg), 粉碎, 以80%乙醇回流提取3次, 每次2 h, 合并浓缩得稠浸膏200 g。以10%甲醇将该稠浸膏分散后, 依次用石油醚(60~90  $^{\circ}$ C)、乙酸乙酯萃取, 减压浓缩后得到石油醚萃取物70 g、乙酸乙酯萃取物44 g。石油醚萃取物采用MCI柱、60%丙酮洗脱除色素, 再经硅胶柱层析, 石油醚-丙酮、三氯甲烷-乙酸乙酯梯度洗脱, 反复结晶得到化合物1(28 mg)、化合物2(1 385 mg)、化合物3(84 mg)、化合物4(20 mg); 乙酸乙酯萃取物采用MCI柱、60%丙酮洗脱除色素,

<sup>Δ</sup>基金项目: 四川省青年科技基金资助计划(No.2010JQ0036)

\* 药师, 硕士。研究方向: 中药化学和临床药学。电话: 028-82748536。E-mail: Meiling2011@hotmail.com

# 通信作者: 教授, 硕士研究生导师。研究方向: 中药活性成分。E-mail: dengyun2000@sohu.com

再经硅胶柱层析,石油醚-丙酮、三氯甲烷-甲醇梯度洗脱,反复通过Sephadex LH-20凝胶柱,得到化合物5(18 mg)、化合物6(43 mg)、化合物7(43 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物1:无色针状结晶( $\text{CHCl}_3$ ), mp 210~212 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 5.18(1H, br s,  $J=6.0$  Hz, H-12)为双键上的信号氢, 4.50(1H, dd,  $J=12.0, 6.0$  Hz, H-3)为1个羟基成酯信号, 2.16(3H, s,  $-\text{COOCH}_3$ )提示有乙酰基存在, 1.13(3H, s), 0.96(6H, s), 0.86(12H, s), 0.83(3H, s)为8个角甲基单峰。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 38.3(C-1), 23.6(C-2), 80.9(C-3), 37.2(C-4), 55.3(C-5), 18.3(C-6), 32.6(C-7), 39.8(C-8), 47.6(C-9), 37.7(C-10), 23.7(C-11), 121.7(C-12), 145.2(C-13), 41.7(C-14), 26.9(C-15), 26.2(C-16), 32.5(C-17), 47.3(C-18), 46.8(C-19), 31.1(C-20), 34.7(C-21), 36.9(C-22), 28.0(C-23), 16.7(C-24), 15.6(C-25), 16.8(C-26), 25.9(C-27), 28.4(C-28), 33.3(C-29), 23.5(C-30), 21.3( $-\text{COOCH}_3$ ), 171.0( $-\text{COOCH}_3$ )。以上数据与文献<sup>[3]</sup>对照基本一致,故鉴定该化合物为 $\beta$ -香树脂醇乙酸酯( $\beta$ -amyrin acetate)。

化合物2:白色粉末( $\text{CHCl}_3$ ), 硫酸乙醇显紫红色, mp 220~222 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 5.41(1H, br s, H-7)为1个烯碳氢信号峰, 3.24(br s, H-3)为羟基氢信号峰;在高场区0.75~1.04之间出现7个角甲基信号峰, 1.0~2.1之间出现多个CH、 $\text{CH}_2$ 氢信号峰。 $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 116.5(C-7), 145.4(C-8)2个双键碳信号说明构型为齐墩果酸型五环三萜, 79.3(C-3)为羟基碳信号峰, 37.0(C-1), 27.8(C-2), 39.0(C-4), 50.5(C-5), 24.2(C-6), 48.3(C-9), 35.6(C-10), 16.8(C-11), 32.5(C-12), 37.8(C-13), 41.7(C-14), 29.3(C-15), 31.6(C-16), 32.2(C-17, C-28), 55.0(C-18), 35.4(C-19), 38.0(C-20), 28.9(C-21), 37.8(C-22), 28.0(C-23), 14.7(C-24), 13.0(C-25), 23.7(C-26), 22.6(C-27), 22.7(C-29), 25.6(C-30)。以上数据与文献<sup>[4]</sup>对照基本一致,故鉴定该化合物为鲍尔烯醇(bauerenol)。

化合物3:无色针晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 173~175 °C, Liebermann-Burchard反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 5.38(1H, s, H-3), 5.18(1H, dd,  $J=22.8, 12.6$  Hz, H-22), 5.05(1H, dd,  $J=22.8, 13.2$  Hz, H-23), 3.55(1H, m, H-3), 1.06(3H, s, H-19), 0.98(3H, d,  $J=12.0$  Hz, H-21), 0.8~0.88(9H, m, H-26, 27, 29), 0.74(3H, s, H-18)。以上数据与文献<sup>[5]</sup>对照基本一致,故鉴定该化合物为豆甾醇(stigmasterol)。

化合物4:无色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 135~137 °C, 硫酸乙醇显紫红色, Liebermann-Burchard反应呈阳性。与对照品共薄层分析,两者 $R_f$ 值一致、熔点相同,且两者混合后熔点不下降。故鉴定该化合物为 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

化合物5:白色蜡状固体, mp 59~61 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 11.90(s, 1H,  $-\text{COOH}$ )处有1个宽单峰, 结合碳谱 $\delta$ 174.7, 应为1个羧基上的活泼氢, 2.75(t,  $J=7.2$  Hz, 2H,

H-2), 1.60(m, 2H, H-3), 1.28(br s, 20H, H-4~13), 0.83(t,  $J=7.2$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ )。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 179.7(C-1)为羰基峰, 其余碳信号均位于高场: 34.1(C-2), 25.0(C-3), 29.5~24.0(C-4~11), 31.8(C-12), 22.6(C-13), 14.4(C-14)。由以上数据鉴定该化合物为肉豆蔻酸(myristic acid)。

化合物6:红褐色柱晶( $\text{CHCl}_3-\text{CH}_3\text{OH}$ ), mp 239~243 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 3.80(6H, s,  $-\text{OCH}_3$ ), 5.84(2H, s, H-3, 5)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 186.87(C-4), 176.59(C-1), 157.21(C-2, 6), 107.15(C-3, 5), 56.29( $-\text{OCH}_3$ )。以上数据与文献<sup>[6]</sup>对照基本一致,故鉴定该化合物为2,6-二甲氧基-1,4-对苯醌(2,6-dimethoxy-1,4-benzoquinone)。

化合物7:白色晶体, mp 277~280 °C, Liebermann-Burchard反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ : 0.72~0.89为6个甲基信号, 2.54~4.17为葡萄糖上6个氢信号, 5.33(1H, br s)为葡萄糖上端基氢, 经酸水解后能检出D-葡萄糖和 $\beta$ -谷甾醇。与对照品共薄层分析,两者 $R_f$ 值一致、熔点相同,且两者混合后熔点不下降。以上数据与文献<sup>[7]</sup>对照数据基本一致,故鉴定该化合物为胡萝卜苷(daucosterol)。

### 4 讨论

本研究采用系统分离法从云南西双版纳地区产的圆果罗伞80%乙醇提取物中分离得到7个化合物,其中化合物1~7均为首次从该植物中分离得到,化合物6为首次从该属植物中分离得到。另外,化合物2(鲍尔烯醇)在圆果罗伞中的质量分数较大,约占原药材的0.48%。由于圆果罗伞药材主要采用的是其茎叶,浸膏部位后石油醚部位和乙酸乙酯部位含色素较多,对分离纯化目标化合物干扰太大,故笔者采用MCI GEL和Sephadex LH-20凝胶柱层析方法洗脱色素,达到了很好的分离效果。

### 参考文献

- [1] 何海洋,宋良科,王岩,等. HPLC法测定九节龙中抗炎止咳主要化学成分的含量[J]. 中国药房, 2012, 23(7): 618.
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 70-71.
- [3] Yu YB, Nakamura N, Miyashiro H, et al. Triterpenoids and flavonoids isolated from the leaves of *Alnus firma*[J]. *Korean Journal of Pharmacognosy*, 2007, 38(1): 76.
- [4] Solis PN, Nakamura N, Olmedo D, et al. Parathesilactones and parathesiquinones from branches of *Parathesis amplifolia*[J]. *Pharm Biol*, 2006, 44(5): 328.
- [5] 徐瑞,陈立,李彬,等. 回回蒜子正丁醇部位化学成分研究[J]. 国际药学研究杂志, 2011, 38(1): 68.
- [6] Peng W, Han T, WANG Y, et al. Chemical constituents of the aerial part of *Atractylodes macrocephala*[J]. *Chem Nat Compd*, 2011, 46(6): 959.
- [7] 苑辉卿,左春旭. 地梢瓜化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 1992, 17(12): 739.

(收稿日期:2012-09-10 修回日期:2012-11-06)