

紫苏梗的化学成分研究

宋明明*, 尚志春, 付晓雪, 于大勇, 王永奇, 史丽颖[#](大连大学药物研究所, 辽宁大连 116622)

中图分类号 R284.1;R284.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2014)31-2947-02
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.31.25

摘要 目的:研究紫苏梗的化学成分。方法:采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20柱色谱等对紫苏梗95%乙醇提取物的乙酸乙酯部位进行分离纯化,根据波谱学数据和理化性质进行结构鉴定。结果:共分离并鉴定了6个化合物,分别为:胡萝卜苷(1)、齐墩果酸(2)、常春藤皂苷元(3)、芹菜素(4)、2,6-二甲氧基苯醌(5)、肌醇(6)。结论:化合物1、3、4、5和6均为首次从紫苏梗中分离得到。
关键词 紫苏梗;化学成分;提取分离;结构鉴定

Study on the Chemical Constituents in the Stem of *Perilla frutescens*

SONG Ming-ming, SHANG Zhi-chun, FU Xiao-xue, YU Da-yong, WANG Yong-qi, SHI Li-ying (Institute of Materia Medica, Dalian University, Liaoning Dalian 116622, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To study the chemical constituents of the stem of *Perilla frutescens*. METHODS: Silica gel column chromatography and Sephadex LH-20 column chromatography were used for the separation and purification from acetic ether part of 95% ethanol extract from *P. frutescens*; and the structure of chemical constituents were identified by spectroscopy data and physicochemical characters. RESULTS: 6 compounds were isolated and identified, as daucosterol (1), oleanolic acid (2), apigenin (3), hederagenin (4), 2,6-dimethoxy benzene quinone (5), inositol (6). CONCLUSIONS: Compounds 1, 3, 4, 5 and 6 are obtained from the stem of *P. frutescens* for the first time.

KEYWORDS *Perilla frutescens*; Chemical constituents; Extraction and isolation; Structural identification

紫苏梗为唇形科紫苏属植物紫苏 *Perilla frutescens* (L.) Brit 的干燥茎,是临床常用中药,为《中国药典》所记载,具有理气宽中、止痛、安胎等功效^[1]。紫苏梗性温,味辛,气味芳香,是芳香类药用植物的代表之一^[2]。其香气主要来源于挥发油中的紫苏醛和紫苏酮。目前,关于紫苏梗挥发油及其药理作用的研究报道较多,而对其中所含的其他类化学成分的研究鲜有报道。为开发及合理利用其植物资源,本研究对紫苏梗进行了化学成分鉴定。

1 材料

1.1 仪器

XT4A 显微熔点测定仪(上海荆和分析仪器有限公司); BrukerAM-500 核磁共振(NMR)波谱仪(瑞士布鲁克公司, TMS 为内标); LABOROTA4000 旋转蒸发仪(德国海道夫公司); ZQ2000 型液相色谱-质谱仪(美国 Waters 公司)。

1.2 试剂

薄层色谱(TLC)及柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 型葡聚糖凝胶(美国 GE 公司); 95%乙醇(工业级,大连凯美化工工程配套有限公司); 其他试剂(分析纯,市售)。

1.3 药材

* 硕士研究生。研究方向:中药资源学。电话:0411-87403834。E-mail: mingming3639@126.com

[#] 通信作者:副教授,博士。研究方向:天然活性物质。电话:0411-87402107。E-mail: shiliying@dlu.edu.cn

紫苏梗于2011年购于湖北金贵中药饮片有限公司,经大连大学王永奇教授鉴定为真品。

2 提取与分离

称取干燥后的紫苏梗5 kg,用95%乙醇回流提取3次,每次3 h,滤过后减压浓缩,得到醇提物487 g。将醇提物混悬于适量水中,先用石油醚萃取多次,得石油醚萃取物102 g,挥去水层残留的石油醚后,再用乙酸乙酯萃取,得乙酸乙酯萃取物100 g。

乙酸乙酯萃取物(100 g)经硅胶柱(200~300目)色谱分离,以氯仿-甲醇系统(5:1~1:1, V/V)梯度洗脱,氯仿-甲醇-水(65:35:10, V/V/V)冲柱。收集流分, TLC 检识后合并相同组分,得到3个组分(Fr. 1~Fr. 3)。Fr. 1经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇系统(30:1~3:1, V/V)梯度洗脱,得2个组分(Fr. 1.1~Fr. 1.2)。Fr. 1.1经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇系统(30:1~1:1, V/V)梯度洗脱,再用甲醇重结晶得化合物1(5 mg)。Fr. 1.2经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇系统(30:1~1:1, V/V)梯度洗脱,得3个组分(Fr. 1.2.1~Fr. 1.2.3)。这3个组分经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化,再用甲醇-氯仿重结晶得化合物2(15 mg)、3(10 mg)、4(6.5 mg)。Fr. 2经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇系统(100:1~3:1, V/V)梯度洗脱,氯仿重结晶得化合物5(14 mg)。Fr. 3经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇系统(10:1~3:1, V/V)梯度洗脱,甲醇重结晶得化合物6(4.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物1:白色粉末(氯仿), mp > 300 °C, Liebermann-Bur-

chard 反应显绿色, Molish 反应呈阳性, 提示为甾体皂苷类或三萜类化合物。经与对照品胡萝卜苷共 TLC, 在 3 种溶剂系统下的 R_f 值一致, 而且混合熔点不下降, 因此鉴定为胡萝卜苷 (Daucosterol)。

化合物 2: 白色针状晶体 (氯仿), mp 308~309℃, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.77、0.79、0.91、0.93、0.95、0.97 和 1.12 分别为 7 个 CH₃ 的 H 信号, 且均为 s 峰, 3.24 (1H, brs, H-3), 5.26 (1H, t, $J=3.5$ Hz, H-12), 2.85 (1H, dd, $J=3.3, 11.7$ Hz, H-18), 推测可能为齐墩果酸。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 42.2 (C-1), 56.0 (C-2), 78.6 (C-3), 39.4 (C-4), 46.6 (C-5), 19.1 (C-6), 28.6 (C-7), 34.4 (C-8), 46.4 (C-9), 33.7 (C-10), 24.3 (C-11), 123.6 (C-12), 145.5 (C-13), 40.3 (C-14), 28.2 (C-15), 23.7 (C-16), 42.5 (C-17), 37.8 (C-18), 40.6 (C-19), 28.6 (C-20), 33.4 (C-21), 33.8 (C-22), 48.7 (C-23), 15.5 (C-24), 16.6 (C-25), 17.8 (C-26), 26.3 (C-27), 178.9 (C-28), 31.5 (C-29), 23.9 (C-30)。以上数据与文献^[3-4]报道基本一致, 且与对照品齐墩果酸共 TLC, 在 3 种溶剂系统下的 R_f 值一致, 故鉴定为齐墩果酸 (Oleanolic acid)。

化合物 3: 白色针晶, mp 298~300℃, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 推测为三萜类化合物。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 0.68, 0.85, 0.88, 0.94, 1.09 (18H, brs, H-24, 25, 26, 27, 29, 30); 3.34 (1H, m, H-α-23), 3.51 (1H, m, H-β-23), 3.09 (1H, dd, $J=4.2, 10.5$ Hz, H-3), 5.17 (1H, brs, H-12, 双键氢), 12.0 (1H, s, 羧基氢)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 39.1 (C-1), 27.2 (C-2), 72.3 (C-3), 42.4 (C-4), 48.2 (C-5), 18.5 (C-6), 32.7 (C-7), 40.5 (C-8), 46.5 (C-9), 36.8 (C-10), 23.3 (C-11), 121.4 (C-12), 143.9 (C-13), 42.3 (C-14), 28.7 (C-15), 24.5 (C-16), 46.5 (C-17), 46.8 (C-18), 430.5 (C-19), 31.6 (C-20), 33.5 (C-21), 32.8 (C-22), 66.5 (C-23), 12.5 (C-24), 15.6 (C-25), 17.5 (C-26), 26.6 (C-27), 178.5 (C-28), 33.5 (C-29), 24.5 (C-30), 其中有羧基 (δ 178.5)、双键碳 (δ 143.9, 121.4)。以上数据与文献^[5-6]报道一致, 故鉴定为常春藤皂苷元 (Hederagenin)。

化合物 4: 淡黄色粉末, mp > 300℃。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.96 (1H, s, 5-OH), 7.93 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6)。¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 93.9 (C-8), 98.8 (C-6), 102.8 (C-3), 103.6 (C-10), 115.9 (C-3', 5'), 121.1 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 157.3 (C-9), 161.1 (C-4'), 161.4 (C-5), 163.7 (C-7), 164.1 (C-2), 181.7 (C-4)。以上数据与文献^[7-8]报道一致, 故鉴定为芹菜素 (Apigenin)。

化合物 5: 黄色针晶, mp 185~187℃。¹H-NMR (500

MHz, CDCl₃) δ: 5.85 (2H, s, H-3, H-5), 3.82 (6H, s, 2-OCH₃, 6-OCH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 186.9 (C-4), 176.7 (C-1), 157.4 (C-2, C-6), 107.5 (C-3, C-5), 56.5 (2-OCH₃, 6-OCH₃)。以上数据与文献^[9]报道一致, 故鉴定为 2,6-二甲氧基苯醌 (2,6-Dimethoxybenzoquinone)。

化合物 6: 白色颗粒状晶体 (甲醇), mp 220℃。¹H-NMR (500 MHz, D₂O) δ: 4.13 (1H, t, $J=2.8$ Hz, H-4), 3.70 (2H, t, $J=9.7$ Hz, H-2, 6), 3.61 (2H, dd, $J=2.9, 10.0$ Hz, H-3, 5), 3.34 (1H, t, $J=9.4$ Hz, H-1)。¹³C-NMR (125 MHz, D₂O) δ: 75.1 (C-1), 73.2 (C-2, 6), 73.0 (C-4), 71.9 (C-3, 5)。以上数据与文献^[10]报道基本一致, 故鉴定为肌醇 (Inositol)。

4 讨论

本研究通过多种提取分离技术和手段, 从紫苏梗 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位中分离得到 6 个化合物, 并对其理化性质和波谱数据进行了分析, 分别鉴定为胡萝卜苷 (1)、齐墩果酸 (2)、常春藤皂苷元 (3)、芹菜素 (4)、2,6-二甲氧基苯醌 (5)、肌醇 (6)。其中化合物 1、3、4、5 和 6 均是首次从紫苏梗中分离得到。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[S]. 2010 年版. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 319.
- [2] 刘蓉, 唐方. 紫苏梗影响平滑肌细胞收缩作用的实验研究[J]. 天津中医药, 2009, 26(3): 184.
- [3] 张起辉, 周莲娣, 闫小玉, 等. 海洋真菌 *Nigrospora sphaerica* 化学成分分离与鉴定: I [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(5): 350.
- [4] 赵海誉, 范妙璇, 石晋丽, 等. 北葶苈子化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(1): 14.
- [5] 张永红, 汪涛, 芦志刚, 等. 鼬瓣花化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(3): 206.
- [6] 杨燕军, 沙聪威, 陈梅果, 等. 瘤果槲寄生化学成分的研究: II [J]. 中国药理学杂志, 2011, 46(1): 11.
- [7] 卢文杰, 牙启康, 陈家源, 等. 黑草的化学成分研究[J]. 中草药, 2012, 43(6): 1 079.
- [8] 朱田密, 陈科力, 黎莉, 等. 江南卷柏中的黄酮碳苷类成分研究[J]. 中国药房, 2012, 23(7): 622.
- [9] 唐天君, 吴凤镠. 酸藤子 (*Embelia laeta*) 化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(2): 129.
- [10] 周欣, 刘海, 赵超, 等. 吉祥草化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(23): 2 793.

(收稿日期: 2013-08-09 修回日期: 2013-09-18)

《中国药房》杂志——《国际药学文摘》(IPA) 收录期刊, 欢迎投稿、订阅