

竹叶柴胡地上部分的化学成分

汪琼, 徐增莱, 王年鹤^①, 史云云

[江苏省·中国科学院植物研究所(南京中山植物园), 江苏 南京 210014]

Chemical constituents of aerial part of *Bupleurum marginatum* WANG Qiong, XU Zeng-lai, WANG Nian-he^①, SHI Yun-yun (Institute of Botany, Jiangsu Province and the Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2007, 16(4): 71-73

Abstract: Seventeen compounds were isolated from aerial part of *Bupleurum marginatum* Wall. ex DC. by column chromatography method, and thirteen compounds were identified by means of physical and spectral data. These compounds were quercetin (I), stigmasta-7, 25-dien-3-ol (II), 7-stigmasten-3 β -ol (III), cholest-7-en-3 β -ol (IV), α -spinasterol (V), octacosanoic acid (VI), β -sitosterol (VII), daucosterol (VIII), isorhamnetin (IX), quercetin-3-O- β -D-glucoside (X), rutin (XI), saikochromone A (XII) and adonitol (XIII). Compound I, II, III, IV, V, VI, IX, X and XIII were firstly isolated from this species.

关键词: 竹叶柴胡; 地上部分; 化学成分

Key words: *Bupleurum marginatum* Wall. ex DC.; aerial part; chemical constituent

中图分类号: R284.1; S567.21⁹ 文献标识码: A 文章编号: 1004-0978(2007)04-0071-03

竹叶柴胡(*Bupleurum marginatum* Wall. ex DC.)为伞形科(Apiaceae)柴胡属(*Bupleurum* L.)植物,主要分布于四川北部、陕西南部、湖北西部及云南、贵州等省区,全株均可入药,为目前市场上药材柴胡的三大主要来源之一。柴胡具解表和里、疏肝解郁、提升中气之功效,在中药学中具有重要地位,在中国也已有2000多年的应用历史。目前,有关北柴胡(*B. chinense* DC.)及南柴胡(*B. scoronerifolium* Willd.)的相关研究较多,而对在西南地区广泛使用的竹叶柴胡的研究却甚少。另外,对柴胡的相关研究多集中于根及根茎,有关柴胡茎叶化学成分和药理作用的研究较少。笔者对竹叶柴胡地上部分的化学成分进行了分离和结构鉴定,以期为合理开发及利用这一丰富的药用柴胡资源提供一定的实验依据。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

供试的竹叶柴胡于2003年8月采自陕西丹凤,由江苏省·中国科学院植物研究所潘泽惠研究员鉴定。

使用的仪器及试剂包括:Kofler微量熔点测定仪(温度计未经校正);Nicolet Impact 400型红外光谱仪(KBr压片);岛津UV-2100型紫外-可见光谱仪;HP-5989A型质谱仪;Bruker ACF-300(300 MHz)型NMR仪;薄层色谱及柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品,其余试剂均为分析纯。

1.2 提取分离

取竹叶柴胡干燥地上部分6.8 kg,用体积分数70%的工业乙醇浸提3次,减压回收溶剂后,依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇进行萃取,萃取液浓缩后,得到乙酸乙酯部分浸膏190.0 g和正丁醇部分浸膏230.0 g。乙酸乙酯部分用氯

仿-甲醇(体积比90:10至体积比60:30)进行梯度洗脱,各梯度洗脱部分依次用硅胶柱、RP-18反相硅胶柱和Sephadex LH-20柱进行反复层析,进一步分离得到化合物I~VIII。正丁醇部分过大孔树脂D-101柱后,用水-乙醇进行梯度洗脱,对用体积分数40%和70%乙醇洗脱的部分用硅胶柱层析进行再次分离,得到化合物IX~XIII。

1.3 结构鉴定

根据化合物的理化性质,采用UV、MS、NMR等手段对分离得到的化合物进行结构鉴定。

2 结果和讨论

从竹叶柴胡地上部分分离得到17个化合物结晶,鉴定出其中13个化合物。

化合物I:黄色针状结晶,mp:313℃~315℃,FeCl₃及盐酸-镁粉反应为阳性。¹H-NMR(DMSO-d₆, 300 MHz): δ 13.29(5-OH), 8.59(1H, d, J =2 Hz, 2'-H), 8.11(1H, dd, J =2 Hz, 9 Hz, 6'-H), 7.38(1H, d, J =9 Hz, 5'-H), 6.72(1H, d, J =2 Hz, 8-H), 6.71(1H, d, J =2 Hz, 6-H)。¹³C-NMR(DMSO-d₆, 75 MHz): δ 147.3(C-2), 137.5(C-3), 176.9(C-4), 157.0(C-5), 98.8(C-6), 165.1(C-7), 93.9(C-8), 157.1(C-9), 104.1(C-10), 123.1(C'-1), 116.2(C'-2), 146.7(C'-3), 149.3(C'-4), 116.2(C'-5), 120.7(C'-6)。以上数据与文献

收稿日期:2007-03-20

作者简介:汪琼(1971-),女,安徽桐城人,硕士,研究实习员,主要从事药用植物学研究。

^① 通讯作者 E-mail: wangnh2003@yahoo.com.cn

[1,2] 对比后,确定该化合物为槲皮素(querctetin)。

化合物II:白色针晶,mp:147℃~148℃,Liebermann-Burchard反应呈紫红色。EI-MS m/z (%):412(M^+),397,381,369,351,300,285,271(基峰),255,229,213,201,187,173,159,147,133,119,107,95,81,69,55,43。以上数据与文献[3]对比后,鉴定该化合物为 $\Delta^7,25$ -豆甾烯醇(stigmast-7,25-dien-3-ol)。

化合物III:白色针晶(石油醚-乙酸乙酯),mp:141℃~143℃,Liebermann-Burchard反应呈紫黑色。EI-MS m/z (%):414(M^+ ,19.53),397($M-OH$,14.45),369(12.79),300(13.31),271(97.59),255(68.25),213(24.72),173(14.06),161(24.46),159(18.46),149(15.82),145(23.64),133(25.45),131(21.66),119(28.61),109(22.14),105(44.06),93(41.85),83(46.79),81(80.98),69($[CH_2(CH_2)_2CH=CH_2]^+$,49.93),55(基峰, $[CH_2CH_2CH=CH_2]^+$,100),43($[CH_3CH_2CH_2]^+$,91.28)。可推测其分子式为 $C_{29}H_{50}O$,以上数据与文献[4]对比后,推断该化合物为7-豆甾烯-3 β -醇(7-stigmasten-3 β -ol)。

化合物IV:白色针晶(石油醚-乙酸乙酯),mp:148℃~149℃,Liebermann-Burchard反应呈紫黑色。EI-MS m/z (%):400(3.62),398(77.62),368(基峰100),357(5.11),337(7.78),323(7.69),309(10.68),296(7.16),283(12.95),253(8.23),235(3.50),219(3.63),203(3.98),189(5.73),165(7.93),151(6.60),135(16.08),115(8.54),89(5.88),77(7.83),63(5.47),44(4.17)。以上数据与文献[5]报道的一致,故确定此化合物为胆甾-7-烯-3 β -醇(cholest-7-en-3 β -ol)。

化合物V:无色针晶(MeOH),mp:159℃~160℃,Molish反应和Liebermann-Burchard反应呈阳性。 ^1H-NMR ($CD_3OD+CDCl_3$,300MHz,TMS): δ 0.60(3H,s, CH_3),0.62(3H,s, CH_3),0.70(3H,d, CH_3),0.90(3H,t, CH_3),1.05(3H,d, CH_3),1.30(3H,d, CH_3),3.35(-OH)。 $^{13}C-NMR$ ($CD_3OD+CDCl_3$): δ 38.65(C-1),31.10(C-2),31.10(C-2),71.85(C-3),38.65(C-4),41.84(C-5),29.80(C-6),118.90(C-7),139.81(C-8),49.21(C-9),32.16(C-10),21.98(C-11),38.93(C-12),41.84(C-13),56.62(C-14),22.95(C-15),26.80(C-16),57.55(C-17),51.13(C-18),13.94(C-19),41.84(C-20),19.93(C-21),139.81(C-22),130.99(C-23),52.97(C-24),32.76(C-25),21.98(C-26),19.93(C-27),24.33(C-28),13.10(C-29)。以上数据与文献[6]对比后,确定该化合物为 α -菠菜甾醇(α -spinasterol)。

化合物VI:白色粉末,mp:141℃~143℃,香草醛-浓硫酸反应显紫色。EI-MS m/z (%)给出分子离子峰和典型的脂肪酸裂解碎片峰:424(M^+ ,4.37),325(13.65),232(6.23),135(24.85),117(26.22),103(18.83),91(43.32),

74(55.01),73($[CH_2CH_2COOH]^+$,52.34),61(94.70),56(43.32),45(44.32),44(-COOH,46.58),43($[C_3H_7]^+$,100,基峰)。文献检索其分子式应为 $C_{28}H_{56}O_2$,与文献[3]对照后,鉴定该化合物为二十八碳脂肪酸(octacosanoic acid)。

化合物VII:无色针晶(石油醚-乙酸乙酯),mp:136℃~137℃,Liebermann-Burchard反应为阳性。薄层色谱Rf值及显色行为与 β -谷甾醇一致,混合熔点不下降。故该化合物为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物VIII:白色粉末,mp:288℃~291℃,Liebermann-Burchard反应为阳性。IR $_{\nu_{max}}^{KBr}$ (cm^{-1}):3394,2959,2928,2869,1643(C=C),1464,1379,1254,1166,1107,1074,1023。光谱数据、薄层色谱Rf值及显色行为与胡萝卜苷一致,混合熔点不下降。因此,该化合物为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物IX:黄色针晶(乙醇),mp:307℃~308℃,FeCl₃及盐酸-镁粉反应为阳性。 ^1H-NMR (DMSO-d₆,300MHz): δ 12.44(1H,s,5-OH),10.76(1H,s,7-OH),9.74(1H,s,3'-OH),9.43(1H,s,3-OH),3.84(3H,s,-OCH₃),7.74(1H,d, $J=2.0$ Hz,2'-H),7.68(1H,dd, $J=8.4$ Hz,2.0Hz,6'-H),6.94(1H,d, $J=8.4$ Hz,5'-H),6.47(1H,d, $J=2.4$ Hz,8-H),6.18(1H,d, $J=2.0$ Hz,6-H)。 $^{13}C-NMR$ (DMSO-d₆,75MHz): δ 147.3(C-2),135.7(C-3),176.1(C-4),160.2(C-5),98.7(C-6),164.3(C-7),94.1(C-8),156.6(C-9),103.5(C-10),122.2(C-1'),112.1(C-2'),149.2(C-3'),147.5(C-4'),116.0(C-5'),122.4(C-6'),56.4(-OCH₃)。将以上数据与文献[7]对照后,确定该化合物为异鼠李素(isorhamnetin)。

化合物X:黄色针晶(乙醇),mp:230℃~232℃,FeCl₃及盐酸-镁粉反应为阳性。 ^1H-NMR (DMSO-d₆): δ 12.62(1H,s,5-OH),7.68(1H,dd, $J=2$ Hz,9Hz,6'-H),7.67(1H,d, $J=2$ Hz,2'-H),6.85(1H,d, $J=9$ Hz,5'-H),6.43(1H,d, $J=2$ Hz,8-H),6.23(1H,d, $J=2$ Hz,6-H),5.48(1H,d, $J=8$ Hz,1''-H),3.11-3.60(m,sugarprotons)。 $^{13}C-NMR$ (DMSO-d₆): δ 148.2(C-2),133.4(C-3),177.5(C-4),164.1(C-5),98.7(C-6),164.1(C-7),93.6(C-8),156.4(C-9),104.0(C-10),121.7(C'-1),116.3(C'-2),148.4(C'-3),148.4(C'-4),115.2(C'-5),121.2(C'-6);3-O-glu: δ 101.0(C''-1),74.1(C''-2),76.5(C''-3),69.9(C''-4),77.6(C''-5),60.9(C''-6)。以上数据与文献[7,8]对比后,确定该化合物为槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(querctetin-3-O- β -D-glucoside)。

化合物XI:黄色晶体(乙醇),mp:180℃~182℃,FeCl₃及盐酸-镁粉反应为阳性。 ^1H-NMR (DMSO-d₆,300MHz): δ 12.60(1H,s,5-OH),6.21(1H,s,6-H),10.70

(1H, s, 7-OH), 6.38(1H, s, 8-H), 7.55(2H, d, $J=2.0$ Hz, 2'-H), 9.20(1H, s, 3'-OH), 9.60(1H, s, 4'-OH), 6.87(1H, d, $J=9.0$ Hz, 5'-H), 7.56(1H, dd, $J=9.0$ Hz, 2.0 Hz, 6'-H), 5.31(d, $J=8$ Hz, 1''-H), 4.38(1H, s, 1'''-H), 3.05-3.77(m, sugarprotons), 1.0(3H, d, $J=6.2$ Hz, 6'''-H)。 ^{13}C -NMR(DMSO-d₆): δ 156.5(C-2), 133.4(C-3), 177.3(C-4), 160.9(C-5), 98.5(C-6), 163.8(C-7), 93.6(C-8), 156.5(C-9), 104.0(C-10), 121.6(C'-1), 116.2(C'-2), 144.6(C'-3), 148.2(C'-4), 115.2(C'-5), 121.2(C'-6); 3-O-glu: δ 101.1(C''-1), 73.9(C''-2), 76.3(C''-3), 69.9(C''-4), 75.9(C''-5), 67.0(C''-6); 6-O-rha: δ 100.7(C'''-1), 70.2(C'''-2), 70.4(C'''-3), 71.7(C'''-4), 68.2(C'''-5), 17.7(C'''-6)。将以上数据与文献[2,8]对比后, 鉴定该化合物为芦丁(rutin)。

化合物XII: 黄色粉末, mp: 185 °C ~ 190 °C, ^1H -NMR(DMSO-d₆, 300 MHz): δ 6.62(1H, d, $J=2.0$ Hz, 8-H), 6.36(1H, d, $J=2.0$ Hz, 8-H), 6.25(1H, s, 3-H), 12.75(1H, s, 5-OH), 5.85(1H, s, 2-CH₂OH), 4.40(2H, s, 2-CH₂OH), 3.85(3H, s, 7-OCH₃)。 ^{13}C -NMR(DMSO-d₆, 75 MHz): δ 56.2(-OCH₃), 59.8(-CH₂OH), 165.6(C-2), 105.8(C-3), 182.1(C-4), 161.3(C-5), 98.2(C-6), 171.3(C-7), 92.5(C-8), 105.0(C-4a), 157.5(C-8a)。以上数据与文献[9]对照后, 鉴定该化合物为柴胡色原酮 A (saikochromone A)。

化合物XIII: 白色针晶(乙醇), mp: 99 °C ~ 100 °C。 ^1H -NMR(DMSO-d₆, 300 MHz): δ 4.57(2H, d, $J=4.6$ Hz, 2, 4-OH), 4.51(1H, d, $J=5.4$ Hz, 3-OH), 4.35(2H, t, $J=5.4$ Hz, 1, 5-OH), 3.51(4H, m, 1, 5-H), 3.36(3H, m, 2, 3, 4-H)。 ^{13}C -NMR(DMSO-d₆, 75 MHz): δ 63.05(C-1, C-5), 72.78(C-2, C-3, C-4)。经与文献[10]对比后, 确定该化合物为福寿草醇(adonitol)。

笔者从竹叶柴胡的地上部分分离得到 17 个化合物, 已

鉴定出 13 个化合物, 其中黄酮类化合物有 5 个, 甾醇和长链脂肪酸类化合物有 7 个, 胡萝卜苷 1 个。化合物 I、II、III、IV、V、VI、IX、X 和 XIII 均为首次从竹叶柴胡中分离得到的成分。

研究发现, 竹叶柴胡地上部分的化学成分以黄酮类成分为主, 其中的福寿草醇是柴胡属植物的特征成分之一。该研究结果为竹叶柴胡的化学分类及资源利用提供了基础资料。

参考文献:

- [1] 万振先, 喻庆禄, 易杨华. 叶下珠化学成分的研究[J]. 中草药, 1997, 28(3): 134.
- [2] 唐于平, 王颖, 楼凤昌, 等. 银杏叶的黄酮醇苷类成分[J]. 药学工业, 2000, 35(5): 363-366.
- [3] 张涵庆, 袁昌齐, 王年鹤. 短茎古当归根的化学成分[J]. 植物资源与环境, 1999, 8(2): 22-25.
- [4] 丛浦珠. 天然有机质谱学[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2003. 1135-1139.
- [5] Robert C W, Jeanette G G. Handbook of Data on Organic Compounds (Vol. III) [M]. Boca Raton: CRC Press Inc., 1985. 1638.
- [6] 韦松, 梁鸿. 怀牛膝中化合物的分离鉴定[J]. 中国中药杂志, 1997, 22(5): 293.
- [7] Harborne J B, Mabry T J. The Flavonoids: Advance in Research [M]. London: Chapman and Hall, 1982. 2.
- [8] 张培生, 徐缓绪. 山楂叶化学成分研究[J]. 药学报, 2001, 36(10): 745-747.
- [9] Kobayashi M, Tawara T, Tsuchida T, et al. Studies on the constituents of Umbelliferae plants. XVIII. Minor constituents of *Bupleuri Radix*: occurrence of saikogenins, polyhydroxysteroids, a trihydroxy C₁₈ fatty acid, a lignan and a new chromone [J]. Chem Pharm Bull, 1991, 38(11): 3169.
- [10] Jeanette G. Grasselli M. Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds (Vol. 5) [M]. Boca Raton: CRC Press Inc., 1973. 380.