

糙叶败酱乙酸乙酯部位的化学成分研究

马趣环¹, 石晓峰^{1,2*}, 沈薇¹, 范彬¹, 刘东彦¹, 王新娣¹(1.甘肃省医学科学研究院药物研究所, 兰州 730050; 2.甘肃省中药药理与毒理学重点实验室, 甘肃中医药大学, 兰州 730030)

摘要: 目的 研究糙叶败酱乙酸乙酯部位的化学成分。方法 利用硅胶及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱对其化学成分进行分离、纯化, 根据理化性质及波谱数据进行结构鉴定。结果 从糙叶败酱水提取物的乙酸乙酯萃取部位分离得到 11 个化合物, 分别为 7 α -甲氧基莫罗昔(1)、7 β -甲氧基莫罗昔(2)、1-辛醇(3)、2,3-壬烯炔(4)、lariciresinol(5)、Jatamanin J(6)、落叶松脂醇-4-*O*- β -D-葡萄糖苷(7)、黄花败酱醇(8)、Jatamanin A(9)、Scabroside A(10)、十六烷酸- α -单甘油酯(11)。结论 化合物 1~4 为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 3, 4 为首次从败酱科败酱属植物中分离得到。

关键词: 糙叶败酱; 乙酸乙酯部位; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2017)01-0053-04

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2017.01.013

Chemical Constituents of Ethyl Acetate Fraction From *Patrinia Scabra*

MA Quhuan¹, SHI Xiaofeng^{1,2*}, SHEN Wei¹, FAN Bin¹, LIU Dongyan¹, WANG Xindi¹(1. Institute of Materia Medica, Gansu Academy of Medical Science, Lanzhou 730050, China; 2. Key Laboratory of TCM Pharmacology and Toxicology of Gansu Province, Gansu College of TCM, Lanzhou 730030, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study the chemical constituents of ethyl acetate fraction from *Patrinia scabra* Bunge. **METHODS** Chemical constituents were isolated and purified by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic analysis and chemical evidence. **RESULTS** Eleven compounds were isolated and purified. Their structures were identified as 7 α -*O*-methylmorroneiside(1), 7 β -*O*-methylmorroneiside(2), 1-octanol(3), 2,3-nonyl olefin(4), lariciresinol(5), Jatamanin J(6), lariciresinol-4-*O*- β -D-glucopyranoside(7), patriscabrol(8), Jatamanin A(9), Scabroside A(10), daturic acid 2, 3-dihydroxypropyl(11). **CONCLUSION** Compounds 1~4 are isolated from this plant for the first time, the compound 3 and 4 were isolated from *Patrinia Juss.* for the first time.

KEY WORDS: *Patrinia scabra* Bunge; ethyl acetate fraction; chemical constituents; structure identification

糙叶败酱 *Patrinia scabra* Bunge 为败酱科败酱属 *Patrinia Juss.* 植物, 分布于河北、山西及甘肃等地, 具有清热解毒、消痈排脓、祛瘀止痛等功效, 民间用于治伤寒、温症、跌打损伤、妇女崩中、赤白带下等症。因其治疗崩中带下疗效显著, 有“起死回生之功效”, 故与其同属植物异叶败酱俗称“墓头回”^[1]。近年来, 国内对糙叶败酱的药理作用进行了较广泛的研究, 发现糙叶败酱具有抑菌、抗肿瘤、止血、免疫调节及镇静等多方面的药理作用^[2]。为更好的开发和利用我国糙叶败酱植物资源, 本课题组曾从糙叶败酱石油醚萃取部位和氯仿萃取部位中分离鉴定出 7 个化合物^[3], 从正丁醇部位分离出 12 个化合物^[4]。本实验继续对糙叶败酱乙酸乙酯部位进行化学成分研究, 分离鉴

定出 11 个化合物, 分别鉴定为 7 α -甲氧基莫罗昔(1)、7 β -甲氧基莫罗昔(2)、1-辛醇(3)、2,3-壬烯炔(4)、lariciresinol(5)、Jatamanin J(6)、落叶松脂醇-4-*O*- β -D-葡萄糖苷(7)、黄花败酱醇(8)、Jatamanin A(9)、Scabroside A(10)、十六烷酸- α -单甘油酯(11)。其中化合物 1~4 为首次从该植物中分离得到, 而化合物 3, 4 为首次从败酱科败酱属植物中分离得到。

1 仪器和材料

Varian Inova-400 MHz 核磁共振仪(TMS 内标, 美国瓦里安公司); Brucker Daltonics Apex II 质谱仪(美国 Varian 公司); R-200 型旋转蒸发器(瑞士 Büchi 公司); BHZ-D(III)循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限公司); ZF-20D 暗箱式紫外分析仪(巩义市予华仪器有限公司); BSZ-40 自动部

基金项目: 甘肃省中药药理与毒理学重点实验室开放课题(ZDSYS-KJ-2013-001); 甘肃省医学科学研究院中青年科技人才创新工程项目(ykz-2013-3)

作者简介: 马趣环, 女, 硕士, 助理研究员 Tel: 13919334607
教授 Tel: (0931)2302664 E-mail: shixiaofeng2005@sina.com

E-mail: 641907083@qq.com *通信作者: 石晓峰, 男, 主任药师,

分收集仪(上海沪西分析仪器厂);葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20(Pharmacia 公司);薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄、柱色谱用硅胶(100~200、200~300 目)均为青岛海洋化工厂出品。所用试剂均为分析纯。

糙叶败酱(*Patrinia scabra* Bunge)根及根茎于 2006 年 7 月采自甘肃省兰州市兴隆山区,植物标本由甘肃省医学科学研究所石长栓研究员鉴定,标本存放于甘肃省医学科学研究所标本室。

2 提取与分离

糙叶败酱根及根茎晾干,粉碎(10 目),取 60 kg 加 8 倍量水煎煮 3 次,每次 2 h。合并提取液,减压浓缩至小体积,加入 95%乙醇,使溶液的总含醇量达到 70%,静置,过滤,滤液减压浓缩成浸膏。然后将浸膏溶于 4 L 温水中(<60 °C)。依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取。将乙酸乙酯萃取物(28.8 g)进行硅胶柱色谱分离,用石油醚-乙酸乙酯(9:1~2:8)梯度洗脱,得到 17 个流份。流份 5~9 经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮=3:1)进一步分离、纯化得到化合物 **3**(6.1 mg)、**4**(8.8 mg)。流份 13~21 经硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱进一步分离、纯化得到混合物 **1** 和 **2**(共 11.3 mg)。流份 37~51 经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱分离,得到化合物 **5**(7 mg)、**6**(102 mg)、**9**(7 mg)。流份 55~59 经硅胶柱色谱分离得到化合物 **7**(12.9 mg),流份 10~12 经硅胶柱色谱得到化合物 **8**(10.9 mg),流份 1~4 经硅胶柱色谱得到化合物 **11**(6.7 mg),从流份 64~73 中经硅胶柱分离得到化合物 **10**(8.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**:白色无定形粉末,丙酮溶解,ESI-MS m/z : 443[M+Na]⁺,¹³H-NMR(CD₃COCD₃, 600 MHz): δ 5.80(1H, d, $J=9.0$ Hz, H_{7 α -1}), 7.46(2H, s, H_{7 α -3}), 2.78(1H, d, $J=13.8$ Hz, H_{7 α -5}), 1.08(1H, d, $J=6.0$ Hz, H_{7 α -6a}), 1.93(1H, m, H_{7 α -6b}), 4.45(1H, d, $J=7.2$ Hz, H_{7 α -7}), 3.88(1H, d, $J=4.2$ Hz, H_{7 α -8}), 1.75(2H, m, H_{7 α -9}), 1.36(3H, d, $J=7.2$ Hz, H_{7 α -10}), 3.69(3H, s, H_{7 α -12}), 3.42(3H, d, $J=8.4$ Hz, H_{7 α -13}), 4.83(2H, d, $J=7.8$ Hz, H_{7 α -1'}), 3.20~3.61(8H, m, H_{7 α -2', 3', 4', 5'}), 3.88(2H, d, $J=4.2$ Hz, H_{7 α -6'a}), 3.70(2H, d, $J=2.4$ Hz, H_{7 α -6'b});¹³C-NMR(CD₃COCD₃, 150 MHz): δ 95.8(C_{7 α -1}), 153.6(C_{7 α -3}),

110.7(C_{7 α -4}), 31.3(C_{7 α -5}), 35.1(C_{7 α -6}), 103.6(C_{7 α -7}), 73.2(C_{7 α -8}), 40.0(C_{7 α -9}), 19.9(C_{7 α -10}), 167.1(C_{7 α -11}), 51.3(C_{7 α -12}), 56.1(C_{7 α -13}), 99.7(C_{7 α -1'}), 74.7(C_{7 α -2'}), 79.1(C_{7 α -3'}), 71.4(C_{7 α -4'}), 77.7(C_{7 α -5'}), 63.0(C_{7 α -6'})。以上波谱数据与文献^[5-6]对照基本一致,故鉴定该化合物为 7 α -甲氧基莫罗昔。

化合物 **2**:白色无定形粉末,丙酮溶解,ESI-MS m/z : 443[M+Na]⁺,¹³H-NMR(CD₃COCD₃, 600 MHz): δ 5.88(1H, d, $J=9.0$ Hz, H_{7 β -1}), 7.46(2H, s, H_{7 β -3}), 3.02(1H, d, $J=12.6$ Hz, H_{7 β -5}), 1.44(1H, m, H_{7 β -6a}), 1.87(1H, m, H_{7 β -6b}), 4.69(1H, m, H_{7 β -7}), 4.22(1H, d, $J=7.2$ Hz, H_{7 β -8}), 1.75(2H, m, H_{7 β -9}), 1.28(3H, d, $J=10.2$ Hz, H_{7 β -10}), 3.67(3H, s, H_{7 β -12}), 3.30(3H, d, $J=6.6$ Hz, H_{7 β -13}), 4.83(2H, d, $J=7.8$ Hz, H_{7 β -1'}), 3.20~3.61(8H, m, H_{7 β -2', 3', 4', 5'}), 3.88(2H, d, $J=4.2$ Hz, H_{7 β -6'a}), 3.70(2H, d, $J=2.4$ Hz, H_{7 β -6'b});¹³C-NMR(CD₃COCD₃, 150 MHz): δ 95.3(C_{7 β -1}), 152.0(C_{7 β -3}), 111.6(C_{7 β -4}), 27.4(C_{7 β -5}), 33.3(C_{7 β -6}), 99.8(C_{7 β -7}), 65.3(C_{7 β -8}), 39.9(C_{7 β -9}), 19.6(C_{7 β -10}), 167.1(C_{7 β -11}), 54.5(C_{7 β -12}), 54.9(C_{7 β -13}), 98.5(C_{7 β -1'}), 74.4(C_{7 β -2'}), 79.1(C_{7 β -3'}), 71.2(C_{7 β -4'}), 77.7(C_{7 β -5'}), 62.8(C_{7 β -6'})。以上波谱数据与文献^[5-6]对照基本一致,故鉴定该化合物为 7 β -甲氧基莫罗昔。

化合物 **3**:白色油状物,氯仿溶解,ESI-MS m/z : 131[M+H]⁺,¹³C-NMR 和 ¹³H-NMR 谱中均出现典型的链状脂肪族类化合物的信号,数据如下:¹³H-NMR(CDCl₃, 600 MHz): δ 3.58(2H, s, -CH₂-OH), 1.31(2H), 1.26(n×CH₂), 0.88(3H, t, CH₃);¹³C-NMR(CDCl₃, 150 MHz): δ 76.7, 31.9, 29.7, 29.6, 29.4(n×CH₂), 22.7, 14.1(-CH₃)。结合分子量 130,对照文献^[7],确定该化合物为 1-辛醇。

化合物 **4**:白色油状物,氯仿溶解,ESI-MS m/z : 127[M+H]⁺,¹³C-NMR 和 ¹³H-NMR 谱中均出现典型的链状脂肪族类化合物的信号,数据如下:¹³H-NMR(CDCl₃, 600 MHz): δ 2.18(2H, t, $J=2.4$ Hz), 1.28(2H, m, n×CH₂), 0.89(3H, t, CH₃);¹³C-NMR(CDCl₃, 150 MHz): δ 130.8, 123.5(-CH=CH-), 36.5, 30.6, 30.3(n×CH₂), 26.9, 23.7, 14.4(-CH₃)。结合分子量 126,与文献对照^[8],确

定该化合物为 2,3-壬烯炔。

化合物 **5**: 白色粉末, DMSO 溶解, ESI-MS m/z : 360[M]⁺; ¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 600MHz): δ 4.79 (1H, d, $J=11.4$ Hz, H-2), 2.41(1H, d, $J=7$ Hz, H-3), 2.80(1H, m, H-4), 3.72(1H, dd, $J=7.8$, 6.0Hz, H-5a), 3.99(1H, dd, $J=7.8$, 6.5 Hz, H-5b), 3.63(1H, dd, $J=12.6$, 6.8 Hz, H-6a), 3.84(1H, m, H-6b), 2.95(1H, dd, $J=9.0$, 5.2 Hz, H-7a), 2.60(1H, m, H-7b), 3.82, 3.80(2×OMe); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 150 MHz): δ 86.3(C-2), 56.7(C-3), 46.7(C-4), 77.5(C-5), 63.3(C-6), 36.0(C-7), 137.1(C-1'), 116.1(C-2'), 151.8(C-3'), 148.5(C-4'), 119.6(C-5'), 124.0(C-6'), 137.0(C-1''), 113.8 (C-2''), 151.8(C-3''), 149.0(C-4''), 119.5(C-5''), 123.3(C-6''), 以上数据与文献报道^[5]一致, 所以鉴定化合物 **5** 为 laticiresinol。

化合物 **6**: 白色粉末, 甲醇溶解, ESI-MS m/z : 202[M]⁺; ¹H-NMR(CD₃OD, 600 MHz): δ 3.63(1H, d, $J=13.8$ Hz, H-1α), 3.70(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-1β), 4.02(2H, s, H-3), 3.12(1H, d, $J=9.0$ Hz, H-5), 1.74 (1H, td, $J=7.8$, 12 Hz, H-6α), 2.19 (1H, m, H-6β), 3.85(1H, d, $J=10.2$ Hz, H-7), 2.19 (1H, m, H-9), 1.34 (3H, s, H-10), 5.08(1H, s, H-11α), 5.22(1H, s, H-11β); ¹³C-NMR(CD₃OD, 150 MHz): δ 61.8(C-1), 67.4(C-3), 150.5(C-4), 41.4(C-5), 38.8(C-6), 80.9(C-7), 83.5(C-8), 51.2(C-9), 23.5(C-10), 112.3(C-11), 以上数据与 Jatamanin J 的数据一致^[5], 确定该化合物为 Jatamanin J。

化合物 **7**: 白色粉末, 二甲基亚砷溶解, ESI-MS m/z : 545.200 0[M+Na]⁺, 561.194 8[M+K]⁺, ¹³H-NMR(DMSO-*d*₆, 600 MHz): δ 6.83(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2), 6.71(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 6.52(1H, d, $J=10.2$ Hz, H-6), 2.51(1H, dd, $J=13.6$, 11.6 Hz, H-7a), 2.81(1H, d, $J=9.0$ Hz, H-7b), 2.71(1H, m, H-8), 3.81(1H, m, H-9a), 3.60(1H, m, H-9b), 7.03(1H, d, $J=6.4$ Hz, H-2'), 7.15(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.91(1H, dd, $J=8.0$, 2.0 Hz, H-6'), 4.87(1H, d, $J=9.6$ Hz, H-7'), 2.51(1H, m, H-8'), 3.67~3.75 (1H, m, H-9'), 3.81(3H, s, OCH₃), 3.77(3H, s, OCH₃), 4.88(1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1''), 3.44~3.73(1H, m, H-4''); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 150 MHz): δ 135.6

(C-1), 115.3(C-2), 149.3(C-3), 146.7(C-4), 116.5(C-5), 121.4(C-6), 32.7(C-7), 45.3(C-8), 73.2(C-9), 136.7 (C-1'), 110.5(C-2'), 148.8(C-3'), 145.6(C-4'), 118.8(C-5'), 119.1(C-6'), 83.1(C-7'), 54.0(C-8'), 60.7(C-9'), 55.6, 55.7(2×OCH₃), 4-glc-1: 100.1(C-1''), 73.2(C-2''), 77.0(C-3''), 69.5(C-4''), 76.5(C-5''), 60.7(C-6''), 以上波谱数据与文献^[9]对照基本一致, 故鉴定该化合物为落叶松脂醇-4-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **8**: 白色结晶, 丙酮溶解, ESI-MS m/z : 200[M]⁺; ¹H-NMR(CD₃COCD₃, 600 MHz): δ 4.47 (1H, t, $J=3.0$ Hz, H-1a), 4.32(1H, dd, $J=3.0$, 2.0 Hz, H-1b), 2.51~2.58(1H, m, H-4), 2.39~2.46(1H, m, H-5), 1.91~1.93(2H, m, H-6), 3.85(1H, t, $J=1.0$ Hz, H-7), 2.01~2.12(1H, m, H-9), 1.30(3H, s, H-10), 1.12(3H, d, $J=2.0$ Hz, H-11); ¹³C-NMR(CD₃COCD₃, 150 MHz): δ 179.4(C-3), 81.9(C-8), 81.7(C-7), 67.2(C-1), 45.7(C-9), 41.6(C-5), 40.1(C-4), 38.8(C-6), 22.1(C-10), 13.9(C-11)。以上数据与黄花败酱醇的数据一致^[10-11], 确定该化合物为黄花败酱醇。

化合物 **9**: 白色粉末, 甲醇溶解, ESI-MS m/z : 198[M]⁺; ¹H-NMR(CD₃OD, 600 MHz): δ 5.11(1H, d, $J=11.8$ Hz, H-3a), 4.44(1H, d, $J=11.8$, 1.6 Hz, H-3b), 3.34(1H, m, H-5), 2.21(1H, dd, $J=13.6$ Hz, H-6a), 2.00(1H, dd, $J=13.5$ Hz, H-6b), 3.85(1H, d, $J=10.2$ Hz, H-7), 3.02 (1H, d, $J=10.2$ Hz, H-9), 1.34(3H, s, H-10), 5.08(1H, s, H-11a), 5.22(1H, s, H-11b); ¹³C-NMR(CD₃OD, 150 MHz): δ 177.2(C-1), 73.6(C-3), 146.8(C-4), 41.4(C-5), 41.1(C-6), 82.9(C-7), 88.8(C-8), 55.2 (C-9), 23.4 (C-10), 115.6(C-11), 以上数据与 Jatamanin A 的数据一致^[5], 确定该化合物为 Jatamanin A。

化合物 **10**: 白色粉末, 甲醇溶解, ESI-MS m/z : 200[M]⁺; ¹H-NMR(CD₃OD, 600MHz): δ 4.52(1H, t, $J=3.0$ Hz, H-1a), 4.84(1H, d, $J=3.0$ Hz, H-1b), 2.57 (1H, m, H-5), 1.64(1H, m, H-6a), 2.00 (1H, m, H-6b), 3.81(1H, t, $J=1.0$ Hz, H-7), 2.29(1H, m, H-9), 1.30(3H, s, H-10), 1.30(3H, d, $J=2.0$ Hz, H-11), 4.78(2H, d, $J=8.0$ Hz, H-1'), 3.20-3.40(8H, m, H-2', 3', 4', 5'), 3.66(2H, dd, $J=12.0$, 6.0 Hz,

H-6'a), 3.88(2H, d, $J=12.0$ Hz, H-6'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150MHz): δ 67.4(C-1), 179.3(C-3), 75.4(C-4), 46.2(C-5), 37.4(C-6), 88.7(C-7), 81.6(C-8), 40.5(C-9), 22.7(C-10), 23.2(C-11), 104.9(C-1'), 75.4(C-2'), 78.1(C-3'), 71.7(C-4'), 77.9(C-5'), 62.7(C-6'), 以上数据与 Scabroside A 的数据一致^[5], 确定该化合物为 Scabroside A。

化合物 **11**: 无色针状结晶, 氯仿溶解, ESI-MS m/z : 331[M+1]⁺, DEPT 谱显示有一个甲基, 一个酯羰基(δ 172.3), 多个 CH_2 , 其中 2 个连氧(δ 62.3, 64.8), 一个连氧的 CH (δ 71.3), 故推测该化合物为饱和脂肪酸甘油酯, $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ 4.16(2H, m, H-1), 3.91(1H, m, H-2), 3.63(2H, m, H-3), 2.33(2H, t, $J=6.6$ Hz, H-5), 1.61(2H, m, H-6), 1.22~1.30(24 H, brs, $\text{CH}_2 \times 12$), 0.86 (3H, t, $J=6.4$ Hz, H-20), 以上数据与文献对照^[12], 鉴定化合物 **11** 为十六烷酸- α -单甘油酯。

REFERENCES

- [1] State Administration of Traditional Chinese Medicine. Chinese Materia Medica(中华本草)[M]. Shanghai: Scientific and Technical Publishers, 1999: 567-570.
- [2] MA Q H, SHI X F, FAN B, et al. Research progress on chemical constituents in *Patrinia scabra* and their

pharmacological activities [J]. China Pharm(中国药师), 2010, 13(6): 879-881.

- [3] MA Q H, SHI X F, FAN B, et al. Study on the chemical constituents from *Patrinia scabra* [J]. J Chin Med Mater(中药材), 2012, 35(8): 1257-1259.
- [4] MA Q H, SHI X F, FAN B, et al. Chemical constituents of n-butanol fraction from *Patrinia scabra* [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2015, 46(11): 1593-1596.
- [5] DI L. Studies on the chemical constituents of *Patrinia scabra* Bunge and their anti-tumor activity [D]. Anhui University(安徽大学), 2012: 28-53.
- [6] HU J F, STARKS C M., WILLIAMS R B, et al. Eldridge secoiridoid glycosides from the pitcher plant *Sarracenia alata* [J]. Helv Chim Acta, 2009, 92(2): 273-280
- [7] FENG W S, WANG Z Y, ZHEN X K. Traditional Chinese Medicine Chemical Structure Parsing(中药化学成分结构解析)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 542-543.
- [8] CHEN H S. Modern Spectral Analysis(现代光谱分析) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2010: 163.
- [9] LI T Z, ZHANG W D, GU Z B, et al. Lignana from *Patrinia scabra* [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2005, 36(3): 338-340.
- [10] KOUNO I, YASUDA I, MIZOSHIRI H, et al. Two new iridolactones and their glycosides from the roots of *Patrinia scabra* [J]. Phytochemistry, 1994, 37(2): 467-472.
- [11] KOUNO I, KOYAMA I, JIANG Z H, et al. An esterified monocycliciridoid glucoside from *Patrinia scabra* [J]. Phytochemistry, 1995, 40(5): 1567-1568.
- [12] G ZH B, YANG G J, LI T Z, et al. Isolation and structure identification of the patriscabratine [J]. Acta Pharm Sin(药学报), 2002, 37(11): 867-869.

收稿日期: 2016-06-16