

广西产棒柄花的化学成分研究*

Study on the Chemical Constituent from *Cleidion brevipetiolatum* in Guangxi

陈家源, 牙启康, 卢文杰, 谭晓

CHEN Jia-yuan, YA Qi-kang, LU Wen-jie, TAN Xiao

(广西中医药研究院, 广西南宁 530022)

(Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要: 为了研究棒柄花的化学成分, 采用硅胶柱层析色谱、气相色谱-质谱联用技术和重结晶方法分离和纯化广西产棒柄花 (*Cleidion brevipetiolatum*) 乙醇提取物石油醚部位和氯仿部位的化合物, 通过理化性质和波普技术鉴定化合物结构。结果分离并鉴定了 29 个化合物, 其中 17 个脂肪酸, 2 个脂肪烃, 2 个脂肪醇, 4 个脂肪烃酸酯, 1 个脂肪烃酮, 蒲公英赛酮, 3-乙酰氧基-12-齐墩果烯-28-醇, 豆甾醇。所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 成分分析 棒柄花 脂肪酸 三萜

中图分类号: O657.63, R284 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2009)04-0432-03

Abstract To study the chemical constituents of the traditional Chinese herb from *Cleidion brevipetiolatum*. Twenty nine compounds (including seventeen fatty acid compounds, two hydrocarbons, two aliphatic alcohols, four fatty acid esters, one fatty ketone, taraxerone, 3-acetoxylean-12-en-28-ol, and stigmasterol) were isolated by using silica gel column chromatography and recrystallization. Their structures were identified on the basis of physicochemical properties, GC-MS and spectroscopic analysis. All compounds were isolated from this plant for the first time.

Key words analysis of chemical constituents, *Cleidion brevipetiolatum* Pax et Hoffm., fatty acid, Triterpenoids

棒柄花 (*Cleidion brevipetiolatum* Pax et Hoffm.)

系大戟科 (Euphorbiaceae) 棒柄花属植物, 为小乔木, 我国产 3 种, 分别为长棒柄花, 棒柄花与灰岩棒柄花, 广西产 2 种。棒柄花主要分布于云南东南部、广东、海南、广西、贵州西南部, 生于海拔 200~1500m 山地潮湿带绿林中^[1]。该植物药用具有清热解暑、利湿退黄、通络止痛之功效, 广西民间用于黄疸、胁痛、咽喉肿痛、疮疖肿痛、急慢性肝炎、痢疾、热淋等^[2]。棒柄花化学成分已有报道^[3-6], 包括鞣质酸衍生物, 三萜类化合物, 维生素类化合物和芳香族化合物。这些已报道的化学成分主要集中于固体成分, 本文报道从广西产棒柄花乙醇提取物石油醚部位的化学成分, 为进一

步研究和开发该植物提供科学依据

1 实验部分

1.1 主要原料、仪器与试剂

仪器为美国 Agilent Technologies 公司出品的 HP6890GC/5973MS 气相色谱-质谱联用仪。熔点用国产 X-4 熔点仪测定 (未校正), 红外光谱 (溴化钾压片) 用 Nicolet 4700 FTIR 型仪器测定, 核磁共振谱用 Bruker Am-500 MHz 型仪器测定, EI-MS 质谱用 Agilent 1100 LC-MSD TRAPSL 型仪器测定, 柱层析色谱和薄层色谱用硅胶由青岛海洋化工厂生产。所用试剂均为国产分析纯。棒柄花于 2005 年 4 月采自广西南宁市, 经广西中医药研究院赖茂祥研究员鉴定为棒柄花 (*Cleidion brevipetiolatum* Pax et Hoffm.), 样品存放在广西中医药研究院中药研究所标本室 (样品编号: No. 138-299)。

收稿日期: 2009-04-30

修回日期: 2009-06-11

作者简介: 陈家源 (1953-), 男, 实验师, 从事中药化学的提取分离和中药提取工艺研究。

* 广西科技攻关项目 (桂科攻 0322024-5 A) 资助。

1.2 提取与分离

棒柄花枝叶,粉碎,取 4.36 kg,加 90% 乙醇提取 6 次,每次 3L,回流 1h,过滤,合并滤液,回收乙醇,浓缩,得浸膏 608g,加水使溶解成混悬液,依次用石油醚 (60~90°C) 和氯仿萃取,回收石油醚和氯仿后得石油醚提取物 35g,氯仿提取物 71.5g。石油醚提取物经硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯 (100:0~95:5) 梯度洗脱,得 68 个流份 (1000 毫升份)。第 1~3 流份为油状物 (6g),4~5 流份经重结晶得蒲公英赛酮 (150 mg),23~26 流份重结晶得 3-乙酰氧基-12-齐墩果烯-28-醇 (26 mg),38~49 流份重结晶得豆甾醇 (940 mg)。氯仿提取物经硅胶柱层析,氯仿洗脱,得 20 个流份 (2500ml 份),第 7 流份为三十八烷醇 (130mg),第 13 流份经重结晶得三十八烷酸 (110 mg)。

2 结构鉴定

分离得到的 1~3 流份均为油状成分。化学定性分析提示这些成分为脂肪酸类化合物,其通过甲酯化后容易气化,故将这几个流份进行甲酯化,酯化方法如下:取 1~3 流份油状物 50mg 置于 100ml 具塞锥形瓶中,加 20ml 苯-石油醚 (1:1, V/V) 溶解,再加 0.4mol/L KOH-MeOH 溶液 10ml,振荡混匀,40°C 恒温浴 30min,加入 20ml 纯水,摇匀,静置,待分层清晰后取上清液,丙酮稀释 10 倍作为色谱分析试样。GC-MS 色谱条件为:HP-5MS 石英毛细管柱 (30m × 0.25mm × 0.25μm); 柱温 150~240°C,程序升温 3°C/min; 柱流量为 1.0ml/min; 进样口温度 250°C; 柱前压 100kPa; 进样量 0.50ml; 分流比 10:1; 载气为高纯氦气。电离方式 EI, 电子能量 70eV; 传输线温度 250°C; 离子源温度 230°C; 四极杆温度 150°C; 质量范围 35~500, 采用 NIST98.L 和 wiley7n.l 标准谱库, 计算机检索定性。结果测得 1~3 流份油状物的总离子流 (TIC) 如图 1 所示, 从 1~3 流份油状物中分离出 42 个组分, 并确认了其中的 24 种成分 (表 1)。其主要的化学成分为长链脂肪酸、脂肪酸酯和长链烷烃。

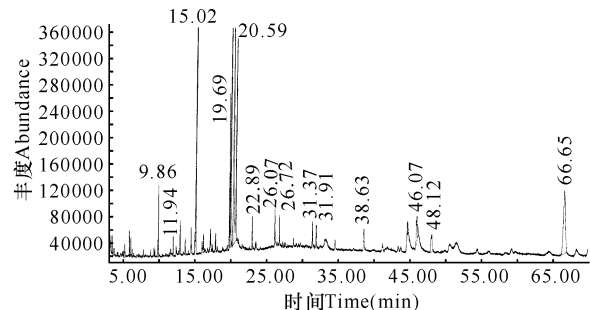


图 1 流份 1~3 的总离子流
Fig. 1 TIC of fraction 1~3

表 1 流份 1~3 的化学成分

Table 1 The chemical constituents of fraction 1~3

序号 No.	化合物 Compound	保留 时间 T_R (min)	分子式 Molecular formula	分子量 M	百分含量 Relative content (%)
1	癸酸 Decanoic acid	3.44	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0.10
2	十二烷酸 Dodecanoic acid	5.86	$C_{12}H_{24}O_2$	200	0.10
3	十四烷酸 Tetradecanoic acid	9.86	$C_{14}H_{28}O_2$	228	0.36
4	十五碳烯酸 4-nonenic acid	11.94	$C_{15}H_{28}O_2$	140	0.05
5	6, 10, 14-三甲基十五 烷酮 6, 10, 14- trimethylpentadecan-2- one	12.88	$C_{15}H_{30}O$	268	0.31
6	邻苯二甲酸二异丁酯 Phthalic acid, bis-isobutyl ester	13.58	$C_{16}H_{22}O_4$	278	0.10
7	十六碳烯酸 9-hexadecenoic acid	14.39	$C_{16}H_{30}O_2$	254	0.39
8	十六烷酸 Palmitic acid	14.96	$C_{16}H_{32}O_2$	256	3.22
9	十六烷酸 Ethyl palmitate	15.02			0.05
10	甲氧基羧酸金合欢酯 Carbonyl acid, methyl ester	17.07	$C_{17}H_{34}O_3$	280	0.26
11	十七烷酸 Heptadecanoic acid	17.79	$C_{17}H_{34}O_2$	270	0.10
12	十八碳二烯酸 Linoleic acid	19.69	$C_{18}H_{32}O_2$	280	1.45
13	十八碳烯酸 Octadecenoic acid	19.87	$C_{18}H_{34}O_2$	282	2.58
14	植醇 Phytol	20.23	$C_{20}H_{40}O$	296	7.62
15	十八烷酸 Octadecanoic acid	20.59	$C_{18}H_{36}O_2$	284	1.70
16	2-辛基环丙基辛酸 2-octyl- cyclopropanoic acid	22.89	$C_{19}H_{36}O_2$	296	0.35
17	二十烷酸 Eicosanoic acid	26.07	$C_{20}H_{40}O_2$	312	0.57
18	4, 8, 12, 16-四甲基十七-4-内酯 4, 8, 12, 16- tetramethylheptadecan- 4-olide	26.72	$C_{21}H_{40}O_2$	324	0.36
19	二十一烷酸 Heneicosanoic acid	28.71	$C_{21}H_{42}O_2$	326	0.30
20	二十二烷酸 Docosanoic acid	31.37	$C_{22}H_{44}O_2$	340	0.45
21	邻苯二甲酸二异辛酯 Diisononyl phthalate	31.91	$C_{24}H_{48}O_4$	358	0.20
22	二十四烷酸 Tetracosanoic acid	38.63	$C_{24}H_{48}O_2$	368	0.43
23	二十九烷 Nonacosane	48.12	$C_{29}H_{60}$	408	0.78
24	三十一烷 Hentriacontane	66.65	$C_{31}H_{64}$	436	5.22

蒲公英赛酮白色片状结晶 (石油醚), mp. 241~243°C, Liberman-Burchard 反应呈阳性。ES-MS m/z 424 $[M]^+$ 。 ^1H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.90, 1.37 (2H, m,

H-1), 2. 37, 2. 58 (2 H, m, H-2), 1. 35 (1H, m, H-5), 1. 56 (m, H-6), 1. 39, 2. 05 (m, H-7), 1. 50 (1H, m, H-9), 1. 49, 1. 68 (m, H-11), 1. 61 (2H, m, H-12), 5. 58 (1H, dd, $J = 3.1, 3.1$ Hz, H-15), 1. 66, 1. 91 (m, H-16), 0. 96 (1H, m, H-18), 0. 99, 1. 31 (2H, m, H-19), 1. 28, 1. 33 (m, H-21), 1. 00, 1. 41 (m, H-22), 1. 09 (3H, s, H-23), 1. 10 (3H, s, H-24), 1. 11 (3H, s, H-25), 1. 16 (3H, s, H-26), 0. 93 (3H, s, H-27), 0. 85 (3H, s, H-28), 0. 97 (3H, s, H-29), 0. 93 (3H, s, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ 38. 4 (C-1), 34. 2 (C-2), 217. 6 (C-3), 47. 6 (C-4), 55. 8 (C-5), 20. 0 (C-6), 35. 1 (C-7), 38. 9 (C-8), 48. 7 (C-9), 37. 5 (C-10), 17. 5 (C-11), 37. 7 (C-12), 35. 8 (C-13), 157. 6 (C-14), 117. 2 (C-15), 36. 7 (C-16), 37. 7 (C-17), 48. 8 (C-18), 40. 6 (C-19), 28. 8 (C-20), 33. 6 (C-21), 33. 1 (C-22), 26. 1 (C-23), 21. 5 (C-24), 14. 8 (C-25), 29. 9 (C-26), 25. 6 (C-27), 29. 9 (C-28), 33. 4 (C-29), 21. 4 (C-30). 以上数据与文献 [7, 8] 数据基本一致, 鉴定为蒲公英赛酮

3-乙酰氧基-12-齐墩果烯-28-醇, 米黄色短柱状结晶 (石油醚乙酸乙酯) mp. > 250°C, Liberman-Burchard 反映呈阳性 ES-MS m/z 424 [M]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 5. 21 (1H, brs, H-12), 4. 52 (1H, t, $J = 8.1$ Hz, H-3), 3. 56, 3. 22 (各 1H, d, $J = 10.9$ Hz, H-28), 2. 07 (3H, s, CH_3CO), 1. 18, 0. 98, 0. 96, 0. 91, 0. 90, 0. 90, 0. 88 (各 3H, s, $\text{CH}_3 \times 7$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ 38. 3 (C-1), 23. 6 (C-2), 80. 9 (C-3), 37. 7 (C-4), 55. 3 (C-5), 18. 2 (C-6), 32. 5 (C-7), 39. 8 (C-8), 47. 5 (C-9), 37. 0 (C-10), 23. 6 (C-11), 122. 3 (C-12), 144. 2 (C-13), 51. 3 (C-14), 25. 5 (C-15), 21. 3 (C-16), 39. 8 (C-17), 42. 4 (C-18), 46. 4 (C-19), 31. 0 (C-20), 34. 1 (C-21), 23. 6 (C-22), 28. 0 (C-23), 16. 7 (C-24), 15. 6 (C-25), 16. 7 (C-26), 25. 9 (C-27), 69. 7 (C-28), 23. 6 (C-29), 33. 2 (C-30), 171. 0 ($-\text{COCH}_3$), 22. 0 ($-\text{COCH}_3$). 以上数据与文献 [9] 数据基本一致, 鉴定为 3-乙酰氧基-12-齐墩果烯-28-醇

豆甾醇, 无色针状结晶 (甲醇) mp. 168~170°C, Liberman-Burchard 反映呈阳性 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 0. 72 (3H, s), 0. 81 (3H, d, $J = 7.1$ Hz), 0. 82 (3H, t, $J = 7.8$ Hz), 0. 85 (3H, t, $J = 5.0$ Hz), 0. 94 (3H, s), 1. 03 (3H, d, $J = 7.0$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): δ 37. 3 (C-1), 31. 6 (C-2), 71. 8 (C-3), 42. 3 (C-4), 140. 8 (C-5), 121. 7 (C-6), 31. 8 (C-7), 31. 9 (C-8), 50. 2 (C-9), 36. 5 (C-10),

21. 2 (C-11), 39. 7 (C-12), 40. 5 (C-13), 56. 8 (C-14), 24. 4 (C-15), 28. 9 (C-16), 56. 0 (C-17), 12. 1 (C-18), 19. 4 (C-19), 40. 5 (C-20), 21. 1 (C-21), 138. 3 (C-22), 129. 3 (C-23), 51. 3 (C-24), 31. 9 (C-25), 19. 0 (C-26), 12. 2 (C-27), 21. 1 (C-28), 19. 0 (C-29). 以上数据与文献 [10] 数据基本一致, 鉴定为豆甾醇

三十八烷醇, 针状结晶 (甲醇) EI-MS m/z 532 [M-HO], 504, 476, 448, 420, 362, 348, 320, 278, 264, 250, 222, 209, 195, 181, 167, 153, 139, 125, 111, 97, 83, 69, 57 IR 3410. 5, 2917. 8, 2848. 4, 1461. 8, 1060. 7, 719. 3 红外光谱中提示含有羟基 (3410 cm^{-1}) 和长链脂肪烃中 (CH_2) n 面内摇摆振动吸收峰 (719. 3 cm^{-1}) 而没有羰基; 质谱中相差 14 个单位的碎片丰度曲线符合长链饱和脂肪醇的质谱裂解特征, 因此鉴定为正三十八烷醇

三十八烷酸, 白色粉末 (甲醇) EI-MS m/z 564, 550, 522, 508, 494, 480, 466, 452, 437, 409, 395, 381, 367, 339, 325, 297, 283, 255, 241, 227, 199, 185, 171, 143, 129, 111, 97, 83, 71, 57 IR 3410. 8, 2917. 4, 2848. 4, 1710. 6, 1461. 8, 1303. 6, 719. 3 从红外光谱数据可以看出, 该化合物含有羟基 (3410. 8 cm^{-1}), 羰基 (1710. 6 cm^{-1}) 和长链脂肪烃中 (CH_2) n 面内摇摆振动吸收峰 (719. 3 cm^{-1}); 质谱中相差 14 个单位的碎片丰度曲线符合长链饱和脂肪酸的质谱裂解特征, 因此鉴定为正三十八烷酸

3 结论

本文首次采用硅胶柱层析对棒柄花化学成分中的油状成分进行分离, 所得流份经甲酯化后用 GC-MS-DS 进行分析鉴定, 共检出 42 个成分, 鉴定了其中的 24 个, 这些成分主要为长链脂肪酸、脂肪酸酯和长链烷烃。同时通过硅胶柱层析和重结晶方法还从棒柄花的石油醚部位和氯仿部位分离得到 5 个化合物, 经理化分析和波谱解析, 鉴定为: 蒲公英赛酮, 3-乙酰氧基-12-齐墩果烯-28-醇, 豆甾醇, 三十八烷醇和三十八烷酸。所有的化合物均为首次从该植物中分离鉴定。本文研究结果为合理开发和利用该植物资源提供了科学依据

参考文献:

- [1] 广西植物研究所. 广西植物志: 第 2 卷 [M]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2005: 254.

(下转第 437 页 Continue on page 437)

后再分别超声 30min, 45min, 60min 测定结果(表 2)表明于 55℃水浴中加热 15min后再超声处理 45min 提取效率最佳。

表 1 样品含量测定

Table 1 Results of contents of berberine hydrochloride

批号 Lot no.	盐酸小檗碱含量 Contents of berberine hydrochloride(毫克·片 ⁻¹)		
	1	2	平均 Mean
050307	0.32	0.36	0.34
050308	0.42	0.40	0.41
050309	0.34	0.32	0.33
050420	0.38	0.36	0.37
050421	0.45	0.41	0.43
050422	0.36	0.35	0.36
050423	0.36	0.34	0.35
050506	0.41	0.38	0.40
050507	0.46	0.52	0.49
050508	0.48	0.42	0.45

表 2 提取时间考察比较

Table 2 The comparation of extract time

序号 Lot no.	55℃加热 时间 Time be heaten in 55℃ (min)	超声处理 时间 Time of ultrasonication (min)	盐酸小檗碱总量 Contents of berberine hydrochloride (mg·g ⁻¹)
1	15	30	0.74
2	15	45	0.79
3	15	60	0.79

3 结束语

本文采用 HPLC法测定花蛇解痒片中盐酸小檗碱的含量。盐酸小檗碱进样量在 0.0421~ 0.4208 μ g 范围内呈良好的线性关系 ($r=0.9998$)。方法的精密和重复性试验的 RSD 分别为 0.33% 和 0.93%。加样回收试验的平均回收率为 98.74%, RSD 为 1.19%。用该方法测定 10 批样品时盐酸小檗碱的平均含量为每片 0.39mg, 与标准中拟定的每片 0.3mg 相近。该方法简便、可靠准确, 可以用于该制剂的质量控制。

参考文献:

- [1] 国家药品监督管理局. 国家标准 [S]. W S-10651-(ZD-0651)-2002.
- [2] 国家药典委员会. 中国药典 2005 年版: 一部 [S]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 214.
- [3] 马成花. 薄层扫描法测定利舒康胶囊中盐酸小檗碱的含量 [J]. 中国医院药学杂志, 2006, 26(8): 1042.
- [4] 黄浩, 闻永举, 南建忠. HPLC 法测定妇炎平泡腾片中盐酸小檗碱的含量 [J]. 解放军药学报, 2008, 24(6): 540.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 434 页 Continue from page 434)

- [2] 广西壮族自治区食品药品监督管理局. 广西壮药质量标准 [M]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2008: 188.
- [3] Lu Wenjie, Jian Zou, Chen Jiayuan, et al. Two new compounds from *Cleidion brevipetiolatum* [J]. *Fitoterapia*, 2007, 78: 614-616.
- [4] Peng Ju, Wang Yifen, Wang Qiong, et al. A new ellagitannin from *Cleidion bracteosum* [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2007, 18: 291-292.
- [5] 李翠红, 羊晓东, 赵静峰, 等. 棒柄花的化学成分研究 [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2005, 27(3): 249-250.
- [6] 李翠红, 周红娇, 羊晓东, 等. 棒柄花的化学成分研究

- [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(6): 514-515.
- [7] 吴少华, 沈月毛, 陈有为, 等. 滑桃树茎皮的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(13): 1566-1568.
- [8] 田海卿, 鲍光明, 季乃云, 等. 红树林海漆中的三萜和甾体化合物 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(4): 405-408.
- [9] 杨淑敏, 刘锡葵, 卿晨, 等. 水杨柳根的化学成分 [J]. 药学报, 2007, 42(3): 292-296.
- [10] 吴志平, 陈雨, 王鸣, 等. 葱莲的化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(10): 1508-1510.

(责任编辑: 邓大玉)