

粉条儿菜化学成分的研究

李林珍, 王孟华, 孙建博, 梁敬钰*

(中国药科大学天然药物化学教研室, 南京 210009)

摘要 采用多种柱色谱方法对百合科粉条儿菜属植物粉条儿菜 *Aletris spicata* (Thunb.) Franch. 进行分离纯化, 运用波谱学方法鉴定了 10 个化合物, 分别为环石仙桃萜醇 (cyclopholidonol, **1**)、白桦脂酸 (betulinic acid, **2**)、熊果酸 (ursolic acid, **3**)、13-表柏油酸 (13-epicupressic acid, **4**)、5-羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮 (5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone, **5**)、二十二烷酸-1-甘油酯 (2,3-dihydroxypropyl docosoate, **6**)、正十七烷醇 (1-heptadecanol, **7**)、正二十四烷酸 (lignoceric acid, **8**)、24,24-二甲基-环木菠萝烷-3-醇 (cycloneolitsol, **9**) 和 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **10**)。化合物 **1~8** 均为首次从该属植物中分离得到。

关键词 粉条儿菜; 化学成分; 三萜; 结构鉴定

中图分类号 R284 文献标志码 A 文章编号 1000-5048(2014)02-0175-03

doi:10.11665/j.issn.1000-5048.20140208

Chemical constituents from *Aletris spicata*

LI Linzhen, WANG Menghua, SUN Jianbo, LIANG Jingyu*

Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China

Abstract Ten compounds were isolated and purified from the ethanol extract of *Aletris spicata* by various chromatographic methods. Their structures were identified as cyclopholidonol (**1**), betulinic acid (**2**), ursolic acid (**3**), 13-epicupressic acid (**4**), 5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone (**5**), 2,3-dihydroxypropyl docosoate (**6**), 1-heptadecanol (**7**), lignoceric acid (**8**), cycloneolitsol (**9**) and β -sitosterol (**10**). Compounds **1~8** were isolated from genus *Aletris* for the first time.

Key words *Aletris spicata*; chemical constituents; triterpenoids; structural identification

This study was supported by China National Key High-Tech Innovation Project for the R&D of Novel Drugs (No. 2011ZX09307-002-02)

粉条儿菜为百合科 (Liliaceae) 植物粉条儿菜属 (*Aletris*) 粉条儿菜 *Aletris spicata* (Thunb.) Franch. 的全草, 又名肺筋草、小肺筋草、金线吊白米、蛆儿草、蛆芽草, 为多年生草本, 国内分布于华东、中南、西南等地, 日本也有分布^[1]。其性平味甘, 应用于支气管炎、百日咳、腮腺炎、神经官能症等疾病的治疗^[2]。粉条儿菜在民间应用广泛, 且有多个涉及呼吸系统疾病及抗感染方面的专利申请, 开发前景广阔。国内外对粉条儿菜化学成分的研究很少, 迄今为止, 仅从中分离得到少量的甾体、黄酮、苯丙素类化合物^[3~5], 其现代药理活性的研究则未见报道。为了阐明其药效物质基础, 本文对

粉条儿菜全草化学成分进行了研究, 分离得到 10 个化合物, 包括 4 个三萜: 环石仙桃萜醇 (cyclopholidonol, **1**), 白桦脂酸 (betulinic acid, **2**) 熊果酸 (ursolic acid, **3**), 24,24-二甲基-环木菠萝烷-3-醇 (cycloneolitsol, **9**); 1 个二萜: 13-表柏油酸 (13-epicupressic acid, **4**); 1 个黄酮: 5-羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮 (5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone, **5**); 1 个甾体: β -谷甾醇 (β -sitosterol, **10**); 3 个其他类型化合物: 二十二烷酸-1-甘油酯 (2,3-dihydroxypropyl docosoate, **6**), 正十七烷醇 (1-heptadecanol, **7**), 正二十四烷酸 (lignoceric acid, **8**)。其中化合物 **1~8** 均为首次从该属植物中分离得到。

1 材 料

X-4型数字显示双目显微熔点测定仪(温度未校正,北京泰克仪器有限公司制造);Bruker Avance-300和Bruker Avance-500核磁共振仪;Agilent HP-100型质谱仪(LC/MSD,ESI源);Sephadex LH-20为美国Pharmacia公司产品;薄层色谱、柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工集团产品;其余试剂均为分析纯试剂。

粉条儿菜全草2011年12月购自安徽亳州药材市场,经中国药科大学生药学教研室濮社班副教授鉴定为粉条儿菜属植物粉条儿菜 *Aletris spicata* (Thunb.) Franch. 全草,其凭证标本(标本号:AS20111216)保存在中国药科大学天然药物化学教研室。

2 提取与分离

粉条儿菜全草10 kg,用85%乙醇热回流提取3次,合并提取液浓缩至无醇味,用适量水分散,依次用石油醚、乙酸乙酯萃取。石油醚部位140 g经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(100:1→0:100)梯度洗脱,再经硅胶、ODS、Sephadex LH-20等反复柱色谱及制备薄层色谱,得到化合物1(37.5 mg),化合物2(8.4 mg),化合物3(14.6 mg),化合物4(10.7 mg),化合物5(10.6 mg),化合物6(16.6 mg),化合物7(20 mg),化合物8(12 mg),化合物9(1.5 g)和化合物10(2.0 g)。

3 结构鉴定

化合物1 白色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯),mp:174~176 °C,溶于二氯甲烷、氯仿。ESI-MS (*m/z*) 441 [M+H]⁺。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 4.72 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-26a), 4.67 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-26b), 3.22 (1H, m, H-3), 1.69 (3H, s, H-27), 1.02 (3H, s, H-31), 1.02 (3H, s, H-30), 0.99 (3H, d, *J* = 6.1 Hz, H-29), 0.96 (3H, s, H-18), 0.88 (3H, s, H-28), 0.86 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-21), 0.39 (1H, d, *J* = 3.8 Hz, H-19a), 0.14 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-19b)。¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 152.4 (C-25), 109.3 (C-26), 76.6 (C-3), 52.1 (C-17), 48.9 (C-14), 46.8 (C-8), 45.3 (C-13), 44.6 (C-4), 43.3 (C-5), 38.7 (C-24), 37.4 (C-23), 36.6 (C-20), 35.3 (C-12), 34.8 (C-2), 32.8 (C-15), 30.8 (C-1), 30.8 (C-22), 29.5 (C-10), 28.1 (C-7), 27.5 (C-31), 27.2 (C-16, C-30), 27.0 (C-19), 25.2 (C-11), 24.6 (C-

6), 23.6 (C-9), 19.4 (C-27), 19.1 (C-28), 18.5 (C-21), 17.7 (C-18), 14.4 (C-29)。以上光谱数据与文献[6]一致,鉴定化合物为环石仙桃萜醇(cyclopholidonol)。

化合物2 白色针状结晶(氯仿),mp:314~316 °C, Liebermann-Burchard反应阳性,溶于二氯甲烷和氯仿。ESI-MS (*m/z*) 455 [M-H]⁻。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 4.75 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, 29-Ha), 4.65 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, 29-Hb), 3.20 (1H, dd, *J* = 11.2, 5.1 Hz, H-3), 3.02 (1H, m, H-19), 1.71, 0.99, 0.98, 0.95, 0.84, 0.77 (each 3H, s, 6 × CH₃)。¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 180.1 (C-28), 150.4 (C-20), 109.7 (C-29), 79.0 (C-3), 56.3 (C-17), 55.4 (C-5), 50.5 (C-9), 49.3 (C-19), 46.9 (C-18), 42.4 (C-14), 40.7 (C-8), 38.9 (C-4), 38.7 (C-1), 38.4 (C-13), 37.2 (C-10), 37.0 (C-22), 34.3 (C-7), 32.1 (C-16), 30.5 (C-15), 29.7 (C-21), 28.0 (C-23), 27.4 (C-2), 25.5 (C-12), 20.9 (C-11), 19.4 (C-30), 18.3 (C-6), 16.1 (C-26), 16.0 (C-25), 15.3 (C-24), 14.7 (C-27)。其波谱数据与文献[7]报道一致,故鉴定化合物为白桦脂酸(betulinic acid)。

化合物3 白色无定形粉末(氯仿),mp:240~245 °C,溶于氯仿、丙酮。ESI-MS *m/z* 455 [M-H]⁻。Liebermann-Burchard反应阳性,TLC与熊果酸标准品对照一致,且混合熔点不下降,故该化合物确定为熊果酸(ursolic acid)。

化合物4 油状物,溶于二氯甲烷、氯仿。ESI-MS (*m/z*) 319 [M-H]⁻。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 5.92 (1H, dd, *J* = 17.4, 10.8 Hz, H-14), 5.22 (1H, d, *J* = 17.4 Hz, H-15a), 5.08 (1H, d, *J* = 10.3 Hz, H-15b), 4.85 (H, s, H-17), 4.51 (H, s, H-17), 1.29 (3H, s, H-19), 1.25 (3H, s, H-16), 0.61 (3H, s, H-20)。¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 183.3 (C-19), 148.1 (C-8), 145.0 (C-14), 111.7 (C-15), 106.5 (C-17), 73.7 (C-13), 56.5 (C-9), 56.4 (C-5), 44.2 (C-4), 41.4 (C-12), 40.7 (C-10), 39.1 (C-1), 38.7 (C-7), 38.0 (C-3), 29.0 (C-18), 28.1 (C-16), 26.1 (C-6), 19.9 (C-2), 17.9 (C-11), 12.7 (C-20)。以上光谱数据与文献[8]一致,确定化合物为13-表柏油酸(13-epicupressic acid)。

化合物5 黄色无定形粉末,溶于二氯甲烷、氯仿。ESI-MS (*m/z*) 327 [M-H]⁻。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 12.66 (1H, s, 5-OH), 8.09 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', H-6'), 7.03 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', H-5'), 6.45 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.36 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6), 3.91, 3.88, 3.87 (each 3H, s, 3 × OCH₃)。¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 178.8 (C-4), 165.4 (C-7), 162.0 (C-9), 161.7 (C-4'), 156.8 (C-5), 155.9 (C-2), 138.9 (C-3), 130.2 (C-2', C-6'), 122.8 (C-1'), 114.0 (C-3', C-5'), 106.1 (C-10), 97.8 (C-6), 92.2 (C-8), 60.1, 55.8, 55.4 (3 × OCH₃)。其波谱数据与文献[9]报道一致,故鉴定化合物为5-羟基-3,7,4'-三甲氧基黄酮(5-hydroxy-3,7,4'-trimethoxyflavone)。

化合物6 白色粉末,溶于二氯甲烷和氯仿。ESI-MS (*m/z*) 415 [M + H]⁺。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ : 4.20 (1H, dd, *J* = 11.5, 6.1 Hz, H-1'a), 4.15 (1H, dd, *J* = 11.5, 6.1 Hz, H-1'b), 3.93 (1H, m, H-2'), 3.70 (1H, dd, *J* = 11.5, 4.0 Hz, H-3'a), 3.60 (1H, dd, *J* = 11.5, 5.8 Hz, H-3'b), 2.35 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-2), 0.88 (3H, t, *J* = 6.4 Hz, H-22)。¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 174.4 (C-1), 70.2 (C-2'), 65.1 (C-1'), 63.3 (C-3'), 34.1 (C-2), 31.9 (C-20), 29.7~29.1 (C-4~C-19), 24.9 (C-3), 22.6 (C-21), 14.1 (C-22)。根据以上光谱数据与文献[10]鉴定化合物为二十二烷酸-1-甘油酯(2,3-dihydroxypropyl docosoate)。

化合物7 白色粉末,溶于二氯甲烷、氯仿,mp:55~56 °C。ESI-MS (*m/z*) 255 [M - H]⁻。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 4.05 (2H, t, *J* = 6.7 Hz, H-1), 2.30 (2H, m), 1.26 (br. s, *n* × CH₂), 0.88 (3H, t, *J* = 6.3 Hz, 17-CH₃)。由以上理化性质和波谱数据鉴定该化合物为正十七烷醇(1-heptadecanol)。

化合物8 白色粉末,溶于二氯甲烷、氯仿,mp:83~85 °C。ESI-MS (*m/z*) 367 [M - H]⁻。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 2.35 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, CH₂-COO H), 1.63 (2H, m), 1.26 (br. s, *n* × CH₂), 0.88 (3H, t, *J* = 6.8 Hz, 24-CH₃)。由以上理化性质和波谱数据鉴定为正二十四烷酸(fetracosanoic acid)。

化合物9 白色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯),mp:175~178 °C,溶于二氯甲烷、氯仿。ESI-MS (*m/z*) 455 [M + H]⁺。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 4.72 (1H, d, *J* = 1.4 Hz, H-26a), 4.66 (1H, d, *J* = 1.4 Hz, H-26b), 3.27 (1H, m, H-3), 1.69 (3H, s, H-27), 1.02 (3H, s, H-32), 1.01 (3H, s, H-31), 0.97 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, s, H-18), 0.89 (3H, s, H-30), 0.86 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-21), 0.81 (3H, s, H-28), 0.55 (1H, d, *J* = 4.1 Hz, H-19a), 0.32 (1H, d, *J* = 4.2 Hz, H-19b)。¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ : 152.4 (C-25), 109.3 (C-26), 78.8 (C-3), 52.1 (C-17), 48.8 (C-14), 48.0 (C-8), 47.1 (C-5), 45.2 (C-13), 40.5 (C-4), 38.7 (C-24), 37.4 (C-23), 36.6 (C-20), 35.6 (C-12), 32.9 (C-15), 32.0 (C-1), 30.7 (C-22), 30.4 (C-2), 29.9 (C-19), 28.1 (C-7), 27.5 (C-32), 27.2 (C-31), 26.5 (C-16), 26.1 (C-10), 26.0

(C-11), 25.4 (C-30), 21.1 (C-6), 20.0 (C-9), 20.0 (C-27), 19.4 (C-8), 19.3 (C-28), 18.3 (C-21), 18.0 (C-18), 14.0 (C-29)。根据以上光谱数据与文献[6]鉴定化合物为24,24-二甲基-环木菠萝烷-3-醇(cycloneolitsol)。

化合物10 无色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯),mp:136~138 °C,溶于二氯甲烷、氯仿。ESI-MS (*m/z*) 413 [M - H]⁻。Liebermann-Burchard反应阳性,TLC与-谷甾醇对照品一致,且混合熔点不下降,故该化合物确定为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

参 考 文 献

- [1] Flora of China Commission. *Flora of China*: Vol. 15 (中国植物志:卷15) [M]. Beijing: Science Press, 1978: 168~181.
- [2] The Editorial Committee of National Collection of Chinese Herbal Medicine. *National Collection of Chinese Herbal Medicine* (全国中草药汇编) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1996: 677~678.
- [3] Akira A, Fumio Y, Tameto O. Steroidal saponins of *Aletis spicata* (Thunb.) Franchet [J]. *Chem Pharm Bull*, 1971, **19**: 2 409~2 411.
- [4] Hao Q, Li R, Yao Y, et al. C-glycosylflavone from *Aletis spicata* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2012, **45**: 191~193.
- [5] Huang L, Pan J, Cao PX, et al. Study on chemical constituents of *Aletis spicata* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药) 2013, **44** (7): 812~815.
- [6] Bi ZM, Wang ZT, Xu LS, et al. Studies on chemical constituents of *Pholidota yunnanensis* [J]. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2004, **29** (1): 47~49.
- [7] Cheng J, Liang H, Wang Y, et al. Studies on chemical constituents from the stems of *Spatholobus suberectus* [J]. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2003, **28** (12): 1 153~1 154.
- [8] Wen CS, Jim MF, Yu SC. Labdanes from *Cryptomeria japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1994, **37** (4): 1 109~1 114.
- [9] Tong XG, Cheng YX. Chemical constituents from *Acorus tatarinowii* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2011, **23** (3): 404~409.
- [10] He ZH, Luo YG, Li HJ, et al. Chemical study on *Porandra scandens* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2006, **18** (2): 238~242.