

· 化学与分析 ·

广东紫珠正丁醇部位化学成分分析

郭文^{1,2}, 付辉政^{1*}, 周国平^{1*}, 廖圆月¹, 袁铭铭¹, 郭卿¹, 鄢庆伟¹

(1. 江西省食品药品检验所, 江西省药品与医疗器械质量工程技术研究中心, 南昌 330029;
2. 江西中医药大学, 南昌 330004)

[摘要] 目的:研究广东紫珠的化学成分。方法:利用硅胶、Sephadex LH-20、MPLC 等色谱方法进行化合物的分离纯化, 根据化合物的理化性质、波谱分析方法进行结构鉴定。结果:从广东紫珠正丁醇部位分离得到 8 个单体化合物, 分别为 6'-β-D-apiofuranosyl cistanoside C (1), acetyl forsythoside B (2), 2'-乙酰基毛蕊花糖苷(3), 毛蕊花糖苷(4), 异毛蕊花糖苷(5), 连翘酯苷 B(6), 金石蚕苷(7), arjunglucoside II (8)。结论:化合物 1~3, 5, 8 均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 广东紫珠; 马鞭草科; 化学成分
[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2015)03-0030-04
[doi] 10.13422/j.cnki.syfx.2015030030
[网络出版地址] http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20141211.1450.003.html
[网络出版时间] 2014-12-11 14:50

Chemical Constituents of *Callicarpa kwangtungensis* GUO Wen^{1,2}, FU Hui-zheng^{1*}, ZHOU Guo-ping^{1*}, LIAO Yuan-yue¹, YUAN Ming-ming¹, GUO Qing¹, YAN Qing-wei¹ (1. Jiangxi Institute for Drug and Food Control, Jiangxi Provincial Engineering Research Center for Drug and Medical Device Quality, Nanchang 330029, China; 2. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Callicarpa kwangtungensis*. **Method:** The chemical constituents were isolated by column chromatography on silica gel, Sephadex LH-20 and MPLC. Their chemical structures were elucidated on the basis of spectral analysis. **Result:** Eight compounds were isolated from *n*-butanol portion, their structures were elucidated as 6'-β-D-apiofuranosyl cistanoside C (1), acetyl forsythoside B (2), 2'-acetylacteoside (3), acteoside (4), isoacteoside (5), forsythoside B (6), poliumoside (7), arjunglucoside II (8). **Conclusion:** Compounds 1-3, 5, and 8 were isolated from this plant for the first time.

[Key words] *Callicarpa kwangtungensis*; Verbenaceae; chemical constituent

广东紫珠为马鞭草科紫珠属植物,该属植物共有 190 余种,我国有 46 种,可作药用的有 30 种。主要分布于江西、福建、湖北、浙江等地^[1]。目前收载于 2010 年版《中国药典》一部,其药用部位为干燥的茎枝及叶,具有收敛止血、散瘀、清热解毒之功效。用于衄血、咯血、吐血、便血、崩漏、外伤出血等^[2]。广东紫珠含有黄酮苷类、苯丙素糖苷类、三萜类、酚酸类等化合物。药理研究表明广东紫珠水提物对金

黄色葡萄球菌、伤寒沙门氏菌在体外有较强的抑制作用,对实验性炎症早期的渗出有明显的抑制炎症反应,可明显缩短出血和凝血时间,止血效果显著^[3]。为了寻找其止血有效成分,阐明其药效物质基础,更好地开发利用该植物资源,本实验对广东紫珠进行了较为系统的研究。利用各种色谱技术从广东紫珠水提物的正丁醇部位分离鉴定了 8 个化合物,分别为 6'-β-D-apiofuranosyl cistanoside C (1),

[收稿日期] 20140429(010)
[基金项目] 国家自然科学基金项目(81460589);江西省自然科学基金项目(20114BAB205070);国家药典委员会项目
[第一作者] 郭文,在读硕士,从事中药活性成分研究,Tel:0791-86217386, E-mail:guowen0509@163.com
[通讯作者] *付辉政,博士,助理研究员,从事药物活性成分及质量标准研究,Tel:0791-86217386, E-mail:fhzhfz620@sohu.com;
*周国平,硕士,主任中药师,从事天然产物活性成分及质量标准研究,Tel:0791-88158676, E-mail:13870868633@139.com

acetyl forsythoside B (2), 2'-乙酰基毛蕊花糖苷(3), 毛蕊花糖苷(4), 异毛蕊花糖苷(5), 连翘酯苷 B (6), 金石蚕苷(7), arjunglucoside II (8)。化合物 1~3, 5, 8 均为首次从该植物中分离得到。

1 材料

2010 系列高效液相色谱仪(日本岛津公司), C-610 型中压液相制备色谱仪(瑞士步琪公司), 1260 系列高效液相色谱仪和 1200 系列制备高效液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司), BP211D 型电子天平(德国赛托利斯集团), SB-1000 型旋转蒸发仪(日本 EYELA 公司), UV-260 型分光光度计(日本岛津公司), UNITY INOVA 600 型超导核磁共振仪(美国 Varian 公司), Micromass ZQ 2000 型质谱仪(美国 Micromass 公司), C₁₈反相填料(日本 YMC), 柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂), 水为双蒸水, 其他试剂均为分析纯。药材采自江西萍乡, 经江西省食品药品检验所袁桂平主任中药师鉴定为马鞭草科植物广东紫珠 *Callicarpa kwangtungensis* 的干燥茎枝及叶。标本保存在江西省食品药品检验所中药标本室。

2 提取分离

广东紫珠 10 kg, 粉碎, 加 10 倍量水煎煮 2 次, 每次 2 h, 提取液浓缩至相对密度 1.15, 依次用三氯甲烷、乙酸乙酯、水饱和正丁醇萃取。萃取液分别减压浓缩至干, 得三氯甲烷部分(60 g)、乙酸乙酯部分(130 g)和正丁醇部分(360 g)。将正丁醇部分 200 g 用适量甲醇溶解后, 用 1:1.5 的硅胶拌样, 经正相硅胶色谱, 以三氯甲烷-甲醇(7:3)为洗脱剂, 切干柱得 Fr. 1~Fr. 10。其中 Fr. 2(12 g)以三氯甲烷-甲醇(15:2~3:1)为洗脱剂, 经薄层色谱检视, 合并相近的组分, 得 10 个组分(Fr. 2-1~Fr. 2-10)。Fr. 2-8(1.2 g)经中压制备液相色谱, 以甲醇-水(30:70)等度洗脱, 经高效液相色谱检测后, 合并相同的组分经反相高效制备液相色谱, 以甲醇-0.01% 三氟乙酸(35:65)(7 mL·min⁻¹)为流动相, 得到化合物 1(6.5 mg)和化合物 2(14.8 mg)。Fr. 2-5(1.6 g)经中压制备液相色谱, 以甲醇-水(10:90~70:30)梯度洗脱, 经高效液相色谱检测后, 合并为 11 个组分(Fr. 2-5-1~Fr. 2-5-11), Fr. 2-5-8(20.9 mg)经反相高效制备液相色谱, 以甲醇-0.01% 三氟乙酸(40:60)(7 mL·min⁻¹)为流动相, 得到化合物 8(20 mg)。Fr. 4(10.6 g)经中压制备液相色谱, 以甲醇-水(10:90~90:10)梯度洗脱, 经高效液相色谱检测后, 合并为 6 个组分(Fr. 4-1~Fr. 4-6), Fr. 4-5

(900 mg)经反相高效制备液相色谱, 以乙腈-0.01% 三氟乙酸(18:82)(7 mL·min⁻¹)为流动相, 得到化合物 3(10.8 mg), 化合物 4(4.8 mg), 化合物 5(8.3 mg), 化合物 6(6.4 mg)和化合物 7(3.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色无定形粉末, ESI-MS *m/z*: 769 [M-H]⁻, 793 [M+Na]⁺。¹H-NMR(600 MHz, CD₃OD) δ: 6.71(1H, d, *J*=1.8 Hz, Ag-H-2), 6.69(1H, d, *J*=7.8 Hz, Ag-H-5), 6.58(1H, dd, *J*=7.8, 1.8 Hz, Ag-H-6), 4.01(1H, m, Ag-H-8), 3.70(1H, m, Ag-H-8), 2.80(2H, m, Ag-H-7), 3.90(3H, s, 3-OMe), 7.22(1H, d, *J*=1.8 Hz, Caf-H-2), 6.82(1H, d, *J*=8.4 Hz, Caf-H-5), 7.10(1H, dd, *J*=8.4, 1.8 Hz, Caf-H-6), 6.39(1H, d, *J*=16.2 Hz, Caf-H-8), 7.67(1H, d, *J*=16.2 Hz, Caf-H-7), 4.38(1H, d, *J*=7.8 Hz, Glc-H-1), 5.20(1H, d, *J*=1.2 Hz, Rha-H-1), 1.10(3H, d, *J*=6.0 Hz, Rha-H-6), 4.91(1H, d, *J*=2.4 Hz, Api-H-1)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献[4]数据基本一致, 故鉴定化合物 1 为 6'-β-*D*-apiofuranosyl cistanoside C。

化合物 2 白色无定形粉末, ESI-MS *m/z*: 797 [M-H]⁻, 821 [M+Na]⁺。¹H-NMR(600 MHz, CD₃OD) δ: 6.64(1H, d, *J*=1.8 Hz, Ag-H-2), 6.67(1H, d, *J*=7.8 Hz, Ag-H-5), 6.53(1H, dd, *J*=7.8, 1.8 Hz, Ag-H-6), 2.70(2H, m, Ag-H-7), 4.04(1H, Ag-H-8), 3.63(1H, Ag-H-8), 4.52(1H, d, *J*=7.8 Hz, Glc-H-1), 4.79(1H, d, *J*=1.2 Hz, Rha-H-1), 1.06(3H, d, *J*=6.0 Hz, Rha-H-6), 4.90(1H, d, *J*=1.8 Hz, Api-H-1), 7.06(1H, d, *J*=1.8 Hz, Caf-H-2), 6.79(1H, d, *J*=8.4 Hz, Caf-H-5), 6.96(1H, dd, *J*=8.4, 1.8 Hz, Caf-H-6), 7.60(1H, d, *J*=16.2 Hz, Caf-H-7), 6.28(1H, d, *J*=16.2 Hz, Caf-H-8), 1.98(3H, s, Ac-2)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献[5]数据基本一致, 故鉴定化合物 2 为 acetyl forsythoside B。

化合物 3 白色无定型粉末, ESI-MS *m/z*: 545 [M+Na]⁺, 521 [M-H]⁻。¹H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.55(1H, d, *J*=1.8 Hz, Ag-H-2), 6.60(1H, d, *J*=8.4 Hz, Ag-H-5), 6.42(1H, d, *J*=8.4, 1.8 Hz, Ag-H-6), 3.86(1H, m, Ag-H-8), 3.54(1H, m, Ag-H-8), 2.59(2H, m, Ag-H-7), 7.01(1H, d, *J*=1.8 Hz, Caf-H-2), 6.74(1H, d, *J*=8.4 Hz, Caf-H-5), 6.97(1H, d, *J*=8.4 Hz, Caf-H-6), 6.19(1H, d, *J*=15.6 Hz, Caf-H-8), 7.46(1H, d,

表 1 化合物 1~5 的¹³C-NMR (125 MHz) 数据

Table 1 The¹³C-NMR data of compounds 1-5

No.	1 ¹⁾	2 ¹⁾	3 ²⁾	4 ²⁾	5 ²⁾
Ag-1	131. 4	131. 7	129. 2	129. 1	129. 5
2	116. 4	117. 2	116. 2	116. 2	116. 6
3	144. 7	146. 0	144. 8	144. 9	145. 2
4	146. 1	144. 6	143. 4	143. 4	143. 8
5	117. 2	116. 3	115. 4	115. 4	115. 7
6	121. 3	121. 3	119. 4	119. 4	119. 7
7	36. 6	36. 3	34. 6	34. 9	35. 4
8	72. 4	71. 8	70. 7	70. 4	72. 4
3-OMe	56. 6				
Caf-1	127. 7	127. 6	125. 4	125. 5	125. 8
2	115. 3	115. 3	114. 7	114. 7	115. 2
3	146. 3	146. 8	145. 5	145. 5	145. 5
4	149. 4	149. 8	148. 4	148. 3	148. 7
5	116. 5	116. 5	115. 7	115. 7	116. 1
6	124. 3	123. 2	121. 3	121. 2	121. 6
7	147. 9	114. 6	113. 3	113. 6	114. 2
8	116. 5	148. 2	165. 4	165. 6	166. 7
9	168. 1	167. 9	147. 5	147. 4	145. 8
Glc-1	104. 3	101. 7	102. 0	102. 2	102. 9
2	73. 8	75. 1	74. 5	74. 4	74. 0
3	81. 5	80. 4	77. 9	79. 0	81. 4
4	70. 4	70. 9	71. 4	68. 6	68. 4
5	74. 7	74. 7	73. 4	74. 4	74. 3
6	68. 5	68. 2	60. 4	60. 7	63. 7
Ac-1		171. 4	169. 0		
2		20. 9	20. 4		
Rha-1	103	103. 3	101. 8	101. 1	100. 9
2	72. 2	72. 6	70. 7	70. 3	70. 9
3	72. 4	71. 8	70. 1	70. 1	70. 5
4	76. 1	73. 6	71. 4	71. 6	73. 9
5	70. 4	70. 8	69. 7	69. 1	68. 9
6	18. 4	18. 5	18. 0	18. 0	18. 1
Api-1	111. 1	111. 0			
2	78. 2	78. 1			
3	80. 6	80. 6			
4	75. 1	75. 1			
5	65. 8	65. 6			

注: ¹⁾ CD₃OD 为溶剂; ²⁾ DMSO-*d*₆ 为溶剂。Ag, aglycone; Glc, glucopyranosyl; Rha, rhamnopyranosyl; Api, apiofuranosyl; Caf, caffeoyl; Ac, acetyl。
J = 15. 6 Hz, Caf-H-7), 4. 60 (1H, brs, Rha-H-1), 4. 61 (1H, d, *J* = 7. 8 Hz, Glc-H-1), 1. 97 (3H, s, OAc), 0. 91 (3H, d, *J* = 6. 0 Hz, Rha-CH₃)。 ¹³C-NMR

数据见表 1。以上数据与文献[6]数据一致,故鉴定化合物 **3** 为 2'-乙酰基毛蕊花糖苷。

化合物 **4** 黄白色粉末, ESI-MS *m/z*: 623 [M - H]⁻, 647 [M + Na]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 0. 94 (3H, d, *J* = 6. 0 Hz, Rha-CH₃), 2. 70 (2H, m, Ag-H-7), 4. 33 (1H, d, *J* = 7. 8 Hz, Glc-H-1), 5. 00 (1H, brs, Rha-H-1), 6. 18 (1H, d, *J* = 15. 6 Hz, Caf-H-8), 7. 44 (1H, d, *J* = 15. 6 Hz, Caf-H-7), 6. 63 (1H, d, *J* = 1. 8 Hz, Ag-H-2), 6. 62 (1H, d, *J* = 7. 8 Hz, Ag-H-5), 6. 49 (1H, dd, *J* = 7. 8, 1. 8 Hz, Ag-H-6), 7. 02 (1H, d, *J* = 1. 8 Hz, Caf-H-2), 6. 98 (1H, dd, *J* = 7. 8, 1. 8 Hz, Caf-H-6), 6. 76 (1H, d, *J* = 7. 8 Hz, Caf-H-5)。 ¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献[6]数据基本一致,故鉴定化合物 **4** 为毛蕊花糖苷。

化合物 **5** 黄白色粉末, ESI-MS *m/z*: 623 [M - H]⁻, 647 [M + Na]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 1. 06 (3H, d, *J* = 6. 6 Hz, Rha-CH₃), 2. 66 (2H, m, Ag-H-7), 4. 26 (1H, d, *J* = 7. 8 Hz, Glc-H-1), 5. 02 (1H, brs, Rha-H-1), 6. 28 (1H, d, *J* = 16. 2 Hz, Caf-H-8), 7. 45 (1H, d, *J* = 16. 2 Hz, Caf-H-7), 6. 58 (1H, d, *J* = 1. 8 Hz, Ag-H-2), 6. 56 (1H, d, *J* = 7. 8 Hz, Ag-H-5), 6. 43 (1H, d, *J* = 7. 8, 1. 8 Hz, Ag-H-6), 7. 05 (1H, d, *J* = 1. 8 Hz, Caf-H-2), 6. 95 (1H, dd, *J* = 8. 4, 1. 8 Hz, Caf-H-6), 6. 73 (1H, d, *J* = 8. 4 Hz, Caf-H-5)。 ¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献[6]数据基本一致,故鉴定化合物 **5** 为异毛蕊花糖苷。

化合物 **6** 淡黄色无定形粉末, 易溶于甲醇、水, 可溶于丙酮, 遇 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆] 试剂显蓝色, 提示其结构中可能含有酚羟基。 ESI-MS *m/z*: 779 [M + Na]⁺, 755 [M - H]⁻, 确定相对分子质量为 756。与对照品对照确定化合物 **6** 为连翘酯苷 B。

化合物 **7** 淡黄色无定形粉末, 易溶于甲醇、水, 可溶于丙酮, 遇 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆] 试剂显蓝色, 提示其结构中可能含有酚羟基。 ESI-MS(*m/z*): 793 [M + Na]⁺, 769 [M - H]⁻, 确定相对分子质量为 770。与对照品对照确定化合物 **7** 为金石蚕苷。

化合物 **8** 白色无定形粉末, ESI-MS *m/z*: 649 [M - H]⁻, 673 [M + Na]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5. 24 (1H, brs, H-12), 3. 04 (1H, d, *J* = 10. 8 Hz, H-23a), 3. 30 (1H, d, *J* = 10. 8 Hz, H-23b), 1. 23, 0. 91, 0. 87, 0. 84, 0. 63, 0. 54 (各 3H, s, 6 × CH₃), 5. 23 (1H, d, *J* = 7. 8 Hz, Glc-H-1)。 ¹³C-

NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 46.6 (C-1), 67.3 (C-2), 75.6 (C-3), 43.1 (C-4), 47.2 (C-5), 16.6 (C-6), 31.7 (C-7), 37.4 (C-8), 46.6 (C-9), 37.2 (C-10), 24.1 (C-11), 122.2 (C-12), 143.2 (C-13), 42.4 (C-14), 27.9 (C-15), 23.2 (C-16), 45.2 (C-17), 41.1 (C-18), 44.1 (C-19), 28.3 (C-20), 34.7 (C-21), 31.3 (C-22), 64.0 (C-23), 13.5 (C-24), 17.6 (C-25), 17.5 (C-26), 24.4 (C-27), 175.7 (C-28), 31.8 (C-29), 23.9 (C-30), 94.1 (C-1'), 72.4 (C-2'), 76.7 (C-3'), 69.5 (C-4'), 77.6 (C-5'), 60.7 (C-6')。以上数据与文献[7]数据基本一致,故鉴定化合物 **8** 为 arjunglucoside II。

[参考文献]

[1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志. 65 卷[M]. 北

京: 科学出版社, 1982: 74-75.

[2] 聂韡, 朱培林, 黄丽莉, 等. 广东紫珠药材的研究进展[J]. 中国现代中药, 2011, 13(9): 37-40.

[3] 胡益明, 沈月毛, 顾琼仙, 等. 中药紫珠的化学成分研究[J]. 中草药, 2001, 32(12): 1063-1065.

[4] Yi J H, Zhang G L, Li B G, et al. Phenylpropanoid glycosides from *Lamiophlomis rotata* [J]. Phytochemistry, 1999, 51(6): 825-828.

[5] Yamasaki T, Masuoka C, Nohara T, et al. A new phenylethanoid glycoside from the fruits of *Callicarpa japonica* Thunb. var. *Luxurians* Rehd [J]. J Nat Med, 2007, 61(3): 318-322.

[6] 刘晓明, 姜勇, 孙永强, 等. 肉苁蓉化学成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2011, 46(14): 1053-1058.

[7] 王俊峰, 钟惠民, 程永现. 矮杨梅根的化学成分研究[J]. 中草药, 2009, 40(11): 1696-1700.

[责任编辑 顾雪竹]

《中国实验方剂学杂志》入选“2015—2016 RCCSE 中国核心学术期刊”

由武汉大学中国科学评价研究中心(RCCSE)、武汉大学图书馆、中国科教评价网(www.nseac.com)共同研制的第4版《RCCSE 中国学术期刊评价研究报告——权威、核心学术期刊排行榜(2015—2016)》已于2015年1月13日公布,《中国实验方剂学杂志》被评定为“RCCSE 中国核心学术期刊(A)”,在参评的112本中医学与中药学类期刊中综合排名第15名。

本次学术期刊评价在重点突出期刊学术影响力的同时,也注重了对期刊网络传播效率和期刊即时反应速率的考察,主要评价指标有:总被引频次、2年影响因子、即年指标、基金论文比、Web 即年下载率、二次文献转载量(或国外重要数据库收录情况)和专家定性评价。参评期刊共6201种,排名前5%的“RCCSE 中国权威学术期刊”(A⁺)316种,排名前5%~20%的“RCCSE 中国核心学术期刊”(A)和排名前20%~30%的“RCCSE 中国核心学术期刊(扩展版)”(A⁻)共1572种,准核心的学术期刊1848种(B⁺),一般期刊1828(B)种,较差期刊637种(C)。

“RCCSE 中国核心学术期刊”是继“中文核心期刊(北大)”和“中国科技核心期刊”之后国内推出的又一核心期刊评价体系。

《中国实验方剂学杂志》编辑部