

铁甲草化学成分的初步研究

张纪达¹, 胡英杰¹, 张文², 黄新安¹, 张横柳^{1*}

(1. 广州中医药大学, 广州 510405; 2. 广州医学院第三附属医院, 广州 510405)

摘要:采用硅胶柱色谱分离方法, 研究了铁甲草(*Cassia mimosoides* Linn.)乙醇提取物中的化学成分。从铁甲草中分离得到8个化合物: 大黄素(1)、木犀草素(2)、间苯二酚(3)、齐墩果酸(4)、(R)-鹰爪三醇(5)、 α -L-鼠李糖(6)、 β -谷甾醇(7)和胡萝卜苷(8)。除化合物1以外, 其余均是首次从铁甲草中分离得到, 其中化合物5为首次在该科植物中发现。

关键词:铁甲草; 化学成分; (R)-鹰爪三醇

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2009)01-0080-03

Chemical Constituents of *Cassia mimosoides* Linn.

ZHANG Ji-da¹, HU Ying-jie¹, ZHANG Wen², HUANG Xin-an¹, ZHANG Heng-liu^{1*}

(1. Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510405, China;

2. The Third Affiliated Hospital of Guangzhou Medical College, Guangzhou 510405, China)

Abstract: Eighth compounds were isolated from the ethanol extraction of *Cassia mimosoides* Linn. using by method of silica gel column and chromatography separation. On the basis of spectral data, they were identified as emodin (1), luteolin (2), 1,3-benzenediol (3), oleanolic acid (4), (R)-artabotriol (5), α -L-rhamnose (6), β -sitosterol (7) and daucosterol (8). All compounds except 1 were isolated from this plant for the first time, and compound 5 was obtained from Leguminosae for the first time.

Key words: *Cassia mimosoides* Linn.; Chemical constituents; (R)-artabotriol

铁甲草(*Cassia mimosoides* Linn.)为豆科(Leguminosae)决明属植物。文献报道铁甲草含有大黄素、木犀草素-7-葡萄糖甙、大黄素甲醚、大黄酸^[1-2], 1,8-dihydroxy-6-methoxy-2-methyl-anthraquinone^[3]。本研究从铁甲草全草中分离得到8个化合物。其中7个化合物为首次从铁甲草中得到, 1个化合物为首次在该科植物中发现。

1 材料和仪器

铁甲草(*Cassia mimosoides* Linn.)于2006年10月采自广东省蕉岭县, 由中国科学院华南植物园叶华谷高级工程师鉴定。核磁共振谱用 Bruker DRX-400和 AVANCE-500(TMS 为内标); 旋光仪用 PE343; 质谱仪用 Thermo DSQ 测定 EI-MS, API 2000 测定 ESI-MS; 红外光谱用 Pekin-Elmer 983G 测定(KBr 压片)。所用硅胶为青岛海洋化工厂产

品, 其他试剂为分析纯。

2 提取分离

干燥铁甲草 6 kg, 加 10 倍量 90% 乙醇室温浸渍过夜, 过滤, 收集滤液, 滤渣用 90% 乙醇再提取 2 次, 合并滤液, 减压浓缩为稠膏, 加水制成混悬物, 用石油醚脱脂, 残留物加醋酸乙酯萃取 3 次, 合并萃取液, 减压浓缩至干, 得醋酸乙酯萃取部分(128 g), 取此部分(100 g)进行硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇进行梯度洗脱, 根据薄层色谱(TLC)分离纯化, 得 3 个部分, 得量分别为 17.6、14.8 和 35.1 g。通过反复硅胶柱色谱, 从第 1 部分经石油醚-丙酮(60:40~99)洗脱得化合物 1 (90 mg)、2 (73 mg)、4 (1 100 mg)、7 (1 300 mg)和 8 (900 mg), 第 2 部分经醋酸乙酯-甲醇(98:2)洗脱得到化合物 3 (30 mg), 第 3 部分经氯仿-甲醇(80:20)洗脱得到化合物 5 (65 mg)和 6

收稿日期: 2008-03-17

接受日期: 2008-04-24

基金项目: 广东省科技计划项目(2006B36130004)资助

* 通讯作者 Corresponding author

(190 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色针晶(甲醇), mp 255 ~ 257°C。EI-MS m/z : 270 $[M]^+$ 。¹H-NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz) δ : 2.43 (3H, s, CH₃), 6.59 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-7), 7.08 (1H, s, H-2), 7.21 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-5), 7.51 (1H, s, H-4); ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 125 MHz) δ : 21.9 (6-CH₃), 163.1 (C-1), 124.8 (C-2), 168.3 (C-3), 121.3 (C-4), 109.6 (C-5), 149.1 (C-6), 108.8 (C-7), 166.4 (C-8), 191.1 (C-9), 182.4 (C-10), 134.2 (C-4a), 110.7 (C-8a), 114.5 (C-9a), 136.4 (C-10a)。NMR 数据与文献[4]一致, 化合物 1 被鉴定为大黄素。

化合物 2 黄色针状结晶(甲醇), ESI-MS m/z : 285 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (Py-*d*₅, 400 MHz) δ : 7.90 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 7.29 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.92 (1H, s, H-8), 6.73 (2H, s, H-3,6); ¹³C-NMR (Py-*d*₅, 125 MHz) δ : 164.9 (C-2), 104.0 (C-3), 182.8 (C-4), 158.6 (C-5), 100.0 (C-6), 165.8 (C-7), 94.8 (C-8), 163.2 (C-9), 105.0 (C-10), 123.3 (C-1'), 114.7 (C-2'), 147.8 (C-3'), 151.7 (C-4'), 116.9 (C-5'), 119.6 (C-6')。NMR 数据与文献[5]一致, 鉴定为木犀草素。

化合物 3 白色针状结晶(乙醇), FAB-MS m/z : 110 $[M]^+$, mp 110.7°C。¹H-NMR (Py-*d*₅, 400 MHz) δ : 7.05 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-2), 6.82 (2H, dd, $J=8.0, 2.2$ Hz, H-4,6), 7.30 (1H, t, $J=8.0$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (Py-*d*₅, 125 MHz) δ : 160.54 (C-1,3), 104.23 (C-2), 107.54 (C-4,6), 130.77 (C-5)。以上数据与文献[6]一致, 故鉴定为间苯二酚。

化合物 4 白色无定型粉末(甲醇), mp 280 ~ 282°C。ESI-MS m/z : 456 $[M]^+$ 。¹H-NMR (Py-*d*₅, 400 MHz) δ : 0.90, 0.95, 1.01, 1.03, 1.03, 1.25, 1.29 (CH₃ \times 7, s), 3.45 (1H, d, $J=11.0$ Hz, H-3 α), 5.51 (1H, s, H-12), 3.31 (1H, dd, $J=13.5, 4$ Hz, H-18); ¹³C-NMR (Py-*d*₅, 125 MHz) δ : 38.9 (C-1), 28.1 (C-2), 78.1 (C-3), 39.4 (C-4), 55.8 (C-5), 18.8 (C-6), 33.2 (C-7), 39.7 (C-8), 48.1 (C-9), 37.4 (C-10), 23.8 (C-11), 122.5 (C-12), 144.8 (C-13), 42.2 (C-14), 28.3 (C-15), 23.7 (C-16), 46.7 (C-17), 42.0 (C-18), 46.5 (C-19), 30.9 (C-20), 34.2 (C-21), 33.2 (C-22), 28.8 (C-23), 16.5 (C-24), 15.5 (C-25), 17.4 (C-26), 26.1 (C-27), 180.1 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30)。以上数据与文献[7]一致, 故鉴定为齐墩果酸。

化合物 5 油状液体(甲醇), $[\alpha]_D^{20} -9.1^\circ$ (c 0.6; MeOH), FAB-MS m/z : 119 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 4.52 (1H, t, $J=5.6$ Hz, 4-OH), 4.71 (1H, t, $J=5.6$ Hz, 1-OH), 4.75 (1H, d, $J=4.4$ Hz, 2-OH), 5.01 (2H, d, $J=1.4$ Hz, H-5), 3.99 (1H, m, H-2), 3.92 (2H, s, H-4), 3.28 (1H, m, H-1a), 3.40 (1H, m, H-1b)。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 65.5 (C-1), 72.9 (C-2), 150.7 (C-3), 61.5 (C-4), 109.0 (C-5)。以上数据与文献[8]一致, 故鉴定为(R)-鹰爪三醇。

化合物 6 无色结晶(甲醇), mp 90°C。¹H-NMR (Py-*d*₅, 400 MHz) δ : 1.62 (3H, d, $J=6.0$ Hz, CH₃), 3.47 ~ 4.24 Hz (4H, H-2 ~ 5), 5.22 (1H, brs, H-1); ¹³C-NMR (Py-*d*₅, 125 MHz) δ : 95.99 (C-1), 73.55 (C-2), 72.75 (C-3), 74.46 (C-4), 69.24 (C-5), 18.97 (C-6)。以上数据与文献[9]一致, 故鉴定为 α -L-鼠李糖。

化合物 7 白色针状结晶(甲醇), mp 136 ~ 137°C; EI-MS m/z (%): 414 $[M^+]$, 27.4, MS 和 IR 数据与文献[10]一致。与谷甾醇对照品共 TLC 行为一致, 故确定为 β -谷甾醇。

化合物 8 白色粉末状固体, mp 292 ~ 294°C。EI-MS m/z (%): 577 $[M+H]^+$, MS 和 IR 数据与文献[10]一致。与胡萝卜苷对照品共 TLC 行为一致, 故确定为胡萝卜苷。

参考文献

- [1] Subramanian S S, Nagarajan S. Chemical examination of the leaves of *Cassia mimosoides* [J]. Ind J Pharm, 1969, 31(4): 110-113.
- [2] Subramanian S S, Nagarajan S. Chemical components of the roots and seeds of *Cassia mimosoides* [J]. Ind J Pharm, 1970, 32(3): 70-74.
- [3] Mukherjee K S, Bhattacharjee P, Mukherjee R K, et al. A new anthraquinone pigment from *Cassia mimosoides* Linn [J]. J Ind Chem Soc, 1987, 64(2): 130-134.
- [4] Cohen P A, Towers G H N. The anthraquinones of *Heterodermia obscurata* [J]. Phytochemistry, 1995, 40: 911-915.
- [5] Xu Y (徐燕), Liang J Y (梁敬钰). Chemical constituents of *Sonchus oleraceus* L. [J]. J China Pharm Univ (中国药科大学学报), 2005, 36(5): 411-413. (in Chinese)
- [6] Hlasiwetz H, Annl B. Ueber zwei neue Zersetzungsproducte aus dem Guajakharz [J]. Chem Pharm, 1864, 130: 346-354. (in German)
- [7] Guo Q L (郭启雷), Yang J S (杨峻山). Studies on chemical constituents in fruit of *Rubus chingii* [J]. Chin J Chin Mat Med (中国中药杂志), 2005, 30(3): 198-200. (in Chinese)
- [8] Yu J G (余竟光), Li T M (李彤梅), Sun L (孙兰), et al. Studis on the chemical constituents of the seeds from *Artabotrys hexapetalus*

- (Annonaceae) [J]. *Acta Pharm Sin*(药学报), 2001, 36(4): 281 – 286.(in Chinese)
- [9] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册, 7 分册: 核磁共振波谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 1–902.
- [10] Feng B M(冯宝民), Pei Y H(裴月湖). Studies on the chemical constituents of *Stellera chamaejasme* [J]. *Chin Pharm J*(中国药学杂志), 2001, 36(1): 21–22.(in Chinese)