

嵊州刺果毛茛的化学成分研究

王灵杰¹, 高晓忠² (1. 嵊州市妇幼保健院, 浙江 嵊州 312400; 2. 绍兴文理学院化学与化工学院, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 目的 对嵊州刺果毛茛的化学成分进行分离和结构鉴定。方法 采用溶剂提取和各种色谱法分离得到 8 个化合物, 运用多种波谱技术鉴定其化学结构。结果 8 个化合物分别鉴定为豆甾-4-烯-3, 6-二酮(I)、豆甾醇(II)、白头翁素(III)、七叶内酯二甲醚(IV)、 β -谷甾醇(V)、原儿茶醛(VI)、原儿茶酸(VII)和木犀草素(VIII)。结论 化合物 I, IV, V, VI 为首次从刺果毛茛中分离得到。

关键词: 刺果毛茛; 豆甾-4-烯-3, 6-二酮; 豆甾醇; 白头翁素; 七叶内酯二甲醚; β -谷甾醇; 原儿茶醛; 原儿茶酸; 木犀草素

中图分类号: R284.1

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2009)06-0460-03

Studies on the Chemical Constituents in *Ranunculus muricatus* L.

WANG Lingjie¹, GAO Xiaozhong² (1. Shengzhou MCH hospital, Shengzhou 312400, China; 2. Shaoxing University, Shaoxing 312000, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To isolate and determine the chemical constituents from Shengzhou *Ranunculus muricatu* L. . **METHODS** Eight compounds were isolated and purified by extraction and different kinds of column chromatography. The structures were determined on the basis of extensive spectral analysis such as EI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and DEPT. **RESULTS** The structures were elucidated as stigmasta-4-ene-3, 6-dione(I), stigmasterol(II), anemonin(III), scoparone(IV), β -sitosterol(V), protocatechuic aldehyde(VI), protocatechuic acid(VII) and luteolin(VIII), respectively. **CONCLUSION** Compounds(I, IV, V, VI) were isolated from *Ranunculus muricatus* for the first time.

KEY WORDS: *Ranunculus muricatus* L.; stigmasta-4-ene-3, 6-dione; stigmasterol; anemonin; scoparone; β -sitosterol; protocatechuic aldehyde; protocatechuic acid; luteolin

刺果毛茛(*Ranunculus muricatus* L.),系毛茛科 Ranunculaceae 毛茛属 *Ranunculus* 植物。生长在山坡路旁、田边沟边草丛中,分布于我国江苏、浙江和广西。毛茛属植物多具有消肿散结、拔毒截疟之功效。中医临床用于主治痈疔毒肿、瘰癧结核、疟疾、下肢溃疡、蛔虫、齿齲、霍乱和肝炎等疾病^[1]。临床使用中,毛茛属植物对治疗瘰癧、肺结核,以及多种癌症有一定疗效。刺果毛茛作为毛茛属中的一个种,至今对其研究不多,本实验对该植物的化学成分进行了研究,从中分离并鉴定了 8 个化合物,分别为豆甾-4-烯-3, 6-二酮(I)、豆甾醇(II)、

白头翁素(III)、七叶内酯二甲醚(IV)、 β -谷甾醇(V)、原儿茶醛(VI)、原儿茶酸(VII)和木犀草素(VIII)。其中化合物 I, IV, V, VI 为首次从刺果毛茛中分到。

1 仪器与材料

XL 型熔点测定仪(北京电光科学仪器厂); AVANCE DMX 400 型核磁共振仪(TMS 为内标,瑞士 Bruker 公司); ZAB-2F 型质谱仪(英国 VG 公司); NICOLET 360FT-IR 型红外光谱仪(美国 NICOLET 公司)。薄层色谱、柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20(瑞典 Amersham

作者简介: 王灵杰,男,副主任药师 Tel: (0575)83185786 E-mail:wlj_852@126.com

Pharmacia BioteAB 公司); 柱色谱用聚酰胺(100~200 目)(浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂)。药材采自浙江省嵊州地区, 经高晓忠讲师鉴定为刺果毛茛(*Ranunculus muricatus* L.)。

2 提取与分离

刺果毛茛全草 2 kg, 阴干粉碎后用 95%乙醇在室温下浸泡提取 3 次, 减压回收溶剂, 得 182 g 粗提物。以水溶解混悬后, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 得石油醚部位 55 g, 醋酸乙酯部位 8 g, 正丁醇部位 32 g。石油醚部位经硅胶柱色谱, 用石油醚-醋酸乙酯反复洗脱, 再经 Sephadex LH-20 纯化得到化合物 I(36 mg), II(4 g), III(42 mg), IV(12 mg), V(1 g)。醋酸乙酯部位同样经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇梯度洗脱, 同时结合聚酰胺柱, 以水-甲醇(6:1~2:1)梯度洗脱, 得化合物 VI、VII 和 VIII 的粗品, 再经重结晶得到化合物 VI(57 mg)、化合物 VII (45 mg) 和化合物 VIII(60 mg)。见图 1。

3 结构鉴定

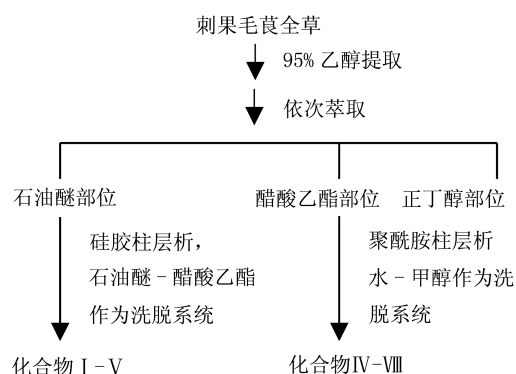


图 1 刺果毛茛全草提取分离流程图

Fig 1 Scheme of extraction and isolation of *R.muricatus*

化合物 I: 淡黄色片晶, mp 166~167 °C。EI-MS m/z : 426[M]⁺, 398[M-CO]⁺, 285[M-C₁₀H₂₁]⁺。 ¹H-NMR δ: 0.72(3H, s, 18-H), 0.81(3H, d, $J=6.9$ Hz, 27-H), 0.82(3H, d, $J=6.4$ Hz, 26-H), 0.85(3H, t, $J=7.2$ Hz, 29-H), 0.93(3H, d, $J=6.5$ Hz, 21-H), 1.16(3H, s, 19-H), 6.17(1H, s, 4-H)。 ¹³C-NMR(CDCl₃) δ: 12.1(C-29), 12.2(C-18), 17.7(C-19), 18.9(C-21), 19.2(C-27), 20.0(C-26), 21.1(C-11), 23.3(C-28), 24.2(C-15), 26.2(C-23), 28.2(C-16), 29.3(C-25), 34.0(C-2), 34.1(C-10), 34.2(C-22), 35.7(C-1), 36.2(C-20), 39.2(C-8), 39.3(C-12), 42.6(C-13), 46.0(C-24), 47.0(C-7), 51.2(C-9), 56.0(C-14), 56.7(C-17), 125.6(C-4), 161.3(C-5), 199.8(C-3), 202.6(C-6)。以上 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文

献[2]报道的基本一致, 由此可确定其为豆甾 4 烯-3, 6-二酮(stigmasta-4-ene-3, 6-dione)。

化合物 II: 无色针晶, mp 152~154 °C。EI-MS m/z : 412[M]⁺, 397[M-CH₃]⁺, 379, 369[M-C₃H₇]⁺, 273, 271, 255, 231, 213。 ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 0.67(3H, s, 18-H), 0.77(3H, d, $J=7.0$ Hz, 27-H), 0.82(3H, d, $J=5.8$ Hz, 26-H), 0.77(3H, s, 19-H), 0.79(3H, t, $J=5.3$ Hz, 29-H), 1.00(3H, d, $J=7.4$ Hz, 21-H), 3.48(1H, m, 3a-H), 4.99(1H, dd, $J=8.3, 15.3$ Hz, 23-H), 5.12(1H, dd, $J=8.3, 15.3$ Hz, 22-H), 5.31(1H, br d, $J=4.5$ Hz, 6-H)。 ¹³C-NMR(CDCl₃) δ: 12.0(C-18), 12.3(C-29), 18.9(C-26), 19.4(C-19), 21.1(C-11), 21.1(C-21), 21.1(C-27), 24.3(C-15), 25.4(C-28), 29.0(C-16), 31.6(C-1), 31.9(C-2), 31.9(C-7), 31.9(C-8), 31.9(C-25), 36.5(C-10), 39.6(C-12), 39.7(C-4), 40.5(C-20), 42.2(C-13), 50.0(C-9), 51.2(C-24), 56.0(C-14), 56.8(C-17), 71.8(C-3), 121.7(C-6), 129.2(C-23), 138.3(C-22), 140.7(C-5)。 ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 数据与文献[2]报道的基本一致, 由此可确定其为豆甾醇(stigmasterol)。

化合物 III: 无色片状结晶, mp 157~158 °C; EI-MS m/z : 192[M]⁺; ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 2.35~2.59(4H, m, 11, 12-H), 6.13(2H, d, $J=5.6$ Hz, 3, 9-H), 7.74(2H, d, $J=5.6$ Hz, 4, 10-H); ¹³C-NMR(CDCl₃) δ: 170.9(C-2, 8), 121.1(C-3, 9), 153.3(C-4, 10), 90.3(C-5, 6), 23.9(C-11, 12), ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 数据与文献[3]报道的基本一致, 由此可确定其为白头翁素(anemonin)。

化合物 IV: 浅黄色针晶, mp 146~148 °C。 ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 3.92(3H, s, OCH₃), 3.95(3H, s, OCH₃), 6.28(1H, d, $J=9.5$ Hz, 3-H), 6.84(1H, s, 8-H), 6.85(1H, s, 5-H), 7.62(1H, d, $J=9.5$ Hz, 4-H), ¹H-NMR 数据与文献[2]报道的基本一致, 由此可确定其为七叶内酯二甲醚(scoparone)。

化合物 V: 白色针状晶体(氯仿), mp 143~145 °C。EI-MS m/z : 414[M]⁺(100), 396(27), 381(18), 367(3), 354(5), 329(20), 303(34), 289(5), 273(15), 255(15), 231(12), 213(16), 145(17), 109(14), 69(25)。 ¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ: 5.3(3H, br d, $J=5.3$ Hz, 6-H), 3.52(1H, m, 3-H), 0.99(3H, s, 19-H), 0.91(3H, d, $J=6.4$ Hz, 26-H), 0.83(3H, d, $J=6.8$ Hz, 21-H), 0.82(3H, t, $J=7.6$

Hz, 29-H), 0.80(3H, d, $J=6.8$ Hz, 27-H), 0.657(3H, s, 18-H)。 ^{13}C -NMR(DMSO- d_6 , 100.6 MHz) δ : 140.6, 121.6, 71.7, 56.7, 55.9, 50.0, 45.7, 42.2, 41.9, 39.7, 37.1, 36.4, 36.0, 34.0, 31.8, 31.8, 30.8, 29.6, 28.2, 24.7, 23.0, 21.0, 19.7, 19.3, 18.9, 18.7, 11.9, 11.8。 ^1H -NMR与 ^{13}C -NMR数据和文献[4]报道的基本一致, 由此可确定其为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物VI: 浅黄色针晶, mp 153~155 °C。EI-MS m/z : 138[M] $^+$, 121[M-OH] $^+$, 109[M-CHO] $^+$ 。 ^1H -NMR(CD_3COCD_3) δ : 7.00(1H, d, $J=8.0$ Hz, 5-H), 7.34(1H, dd, $J=1.8, 8.0$ Hz, 6-H), 7.3(1H, d, $J=1.8$ Hz, 2-H), 8.70(1H, br s, OH), 8.71(1H, br s, OH), 9.77(1H, s, CHO)。 ^{13}C -NMR(CD_3COCD_3) δ : 115.2(C-5), 116.1(C-2), 125.5(C-6), 131.0(C-1), 146.4(C-3), 152.3(C-4), 191.2(CHO)。 ^1H -NMR与 ^{13}C -NMR数据和文献[2]报道的基本一致, 由此可确定该化合物为原儿茶醛(protocatechuic aldehyde)。

化合物VII: 白色针晶, mp 198~200 °C。EI-MR m/z : 154[M] $^+$, 137[M-OH] $^+$, 109[M-COOH] $^+$ 。 ^1H -NMR(CD_3COCD_3) δ : 6.89(1H, d, $J=8.2$ Hz, 5-H), 7.46(1H, dd, $J=2.0, 8.2$ Hz, 6-H), 7.52(1H, d, $J=2.0$ Hz, 2-H), 8.35(1H, br s, 4-OH), 8.64(1H, br s, 3-OH), 10.80(1H, br s, COOH)。 ^{13}C -NMR(CD_3COCD_3) δ : 115.7(C-5), 117.4(C-2), 123.0(C-1), 123.6(C-6), 145.5(C-3), 150.7(C-4), 167.8(COOH)。 ^1H -NMR与 ^{13}C -NMR数据和文献[2]

报道基本一致, 由此可确定其为原儿茶酸(protocatechuic acid)。

化合物VIII: 黄色结晶性粉末, 盐酸-镁粉反应阳性。mp 326~328 °C; EI-MS m/z : 286[M] $^+$, 258[M-CO] $^+$; ^1H -NMR(DMSO- d_6) δ : 6.19(1H, d, $J=2.0$ Hz, 6-H), 6.44(1H, d, $J=2.0$ Hz, 8-H), 6.65(1H, s, 3-H), 6.89(1H, d, $J=8.0$ Hz, 5'-H), 7.39(1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, 6'-H), 7.73(1H, d, $J=2.0$ Hz, 2'-H), 12.95(1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR(DMSO- d_6) 164.4(C-2), 103.5(C-3), 182.4(C-4), 162.6(C-5), 99.5(C-6), 164.6(C-7), 94.5(C-8), 158.1(C-9), 104.4(C-10), 122.2(C-1'), 114.1(C-2'), 146.4(C-3'), 150.4(C-4'), 116.7(C-5'), 119.7(C-6')。 ^1H -NMR与 ^{13}C -NMR数据和文献[3]报道的基本一致, 由此可确定其为木犀草素(luteolin)。

REFERENCES

- [1] SONG L R, HONG X, DING X L, et al. Modern Dictionary of Chinese Materia Medica(现代中药学大辞典)[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2001:146-147.
- [2] GAO X Z, ZHOU C X, ZHANG S L, et al. Studies on the chemical constituents in herb of *Ranunculus sceleratus*[J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2005, 30(2): 124-126.
- [3] ZHENG W, ZHOU C X, ZHANG S L, et al. Studies on the chemical constituents in herb of *Ranunculus japonicus*[J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2006, 31(11): 892-894.
- [4] LIU X, GUO L, WU C G. Study on chemical constituents of *Ranunculus sieboldii* Miq[J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2006, 26(8): 1085-1087.