

诃子化学成分的研究

阳小勇, 唐荣平

(临沧师范高等专科学校 数理系, 云南 临沧 677000)

【摘要】诃子果实的浸出物经硅胶层析法提取纯化得6个单体化合物。所得化合物据其理化性质及¹H-NMR、¹³C-NMR、IR鉴定为: β-谷甾醇、莽草酸、莽草酸甲酯、槲皮素、槲皮素-3-O-鼠李糖苷、没食子酸。其中莽草酸甲酯与槲皮素-3-O-鼠李糖苷首次从诃子中分离得到。

【关键词】诃子; 化合物; 分离

【中图分类号】R284.1 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2012)02-0065-02

诃子别名为诃黎勒、随风子, 属于金果科榄仁树属植物诃子树(*Terminalia chebula Retz.*)的果实。果实可入药, 具有敛肺止咳, 降气之功能。主治久泻久痢、便血脱肛、崩漏带下、遗精盗汗等症。诃子在两广及西南等地区均有栽培, 其中云南临沧的产量占全国70%之多, 已在临沧地区开发为诃子饮料, 属于“药食同源”经济作物。目前对诃子的化学成分研究不多, 所以本文利用硅胶层析法以临沧产的干诃子为原料对其成分展开研究, 最终分离、鉴定得到6个化合物, 报道如下:

1 实验部分

1.1 实验试剂、仪器

诃子(产地: 临沧); 石油醚(沸程: 60~90℃)、乙醇、乙酸乙酯、氯仿、甲醇、硅胶(200~300目), 所用试剂均为分析纯, XL型核磁共振仪(TMS内标)、X₄显微熔点测定仪(温度计未校正)、Nicolet 205-FT-IR红外测定仪等。

1.2 单体提取

将粉碎成45目左右的诃子粉末(已去核)0.50kg装入索氏提取器以乙醇做溶剂提取至虹吸无色。浓缩乙醇提取液得浸膏, 浸膏溶于水后过滤絮状沉淀得褐色溶液, 溶液依次用石油醚、乙酸乙酯及正丁醇萃取。乙酸乙酯萃取物(5.20g)以氯仿-甲醇做洗脱剂经多次硅胶柱层析及重结晶方法, 得到六个单体化合物。

2 化合物的结构确定

化合物1: 白色粉末, mp: 136~140℃与文献^[1]熔点对应一致, 与标准品混合熔点不下降。¹³C-NMR(CD₃CL, 500MHz) δ: 36.8(C-1), 2.0(C-2), 71.5(C-3), 42.5(C-4), 141.2(C-5), 120.7(C-6), 31.9(C-7), 31.9(C-8), 50.0(C-9), 35.5(C-10), 20.7(C-11), 39.7(C-12), 41.8(C-13), 56.8(C-14), 24.1(C-15), 28.0(C-16), 55.8(C-17), 11.8(C-18), 19.2

(C-19), 36.1(C-20), 18.6(C-21), 34.0(C-22), 26.2(C-23), 46.1(C-24), 29.0(C-25), 19.0(C-26), 19.0(C-27), 23.3(C-28), ¹H-NMR(CD₃CL, 500MHz), δ: 0.84(3H, t): 1个三重峰(-CH₃); δ: 0.92(3H, d), 0.81(3H, d), 0.86(3H, d), 3个甲基峰; δ: 3.50(1H, t)双键碳上氢; 以上数据与文献^[1]对应基本一致, 鉴定为β-谷甾醇。

化合物2: 白色粉末, mp: 183~185℃, 与标准品混合熔点不下降。

IR(KBr)v/cm⁻¹: 3485, 3382, 3310, 2884.

¹H-NMR(D₂O, 500MHz) δ: 6.48(1H, brs, 2-H); 4.10(1H, brs, 3-H,); 3.68(1H, dd, J_{4,5}=12.1Hz, 4-H); 4.56(2H, s, 3, 4, 5-OH); 3.40(1H, m, J=12.1Hz, 5-H); 1.90(1H, dd, J_{ea}=30.2Hz, J_{s,6a}=5.40Hz, 6_a-H); 2.40(1H, dd, J_{ae}=30.2Hz, J_{s,6e}=10.2Hz, 6_e-H)。

¹³C-NMR(D₂O, 500MHz) δ: 169.0(-COOH); 138.0(CH, 1-C); 129.8(CH, 2-C); 66.5(CH, 3-C); 65.8(CH, 5-C); 71.0(CH, 4-C); 30.0(CH₂, 6-C)。数据结果均与文献^[2]一致, 鉴定为莽草酸。

化合物3: 白色簇状结晶, mp: 92~95℃, 与化合物1的¹H-NMR比较, 在δ=3.72处出峰, ¹³C-NMR在δ=30.0处出峰, 均为-CH₃所致。数据结果均与文献^[3]大致一致, 鉴定为莽草酸甲酯。

化合物4: 黄色粉末, mp: 310~314℃与文献^[4]对应大致一致 盐酸-镁粉呈阳性, 氨显色呈亮黄色。

IR(KBr)v/cm⁻¹: 1617, 3220, 1564, 1495, 1217.

¹H-NMR(C₅D₅N, 500MHz) δ: 7.58(1H, d, J=2.31Hz, 2'-H); 12.33(1H, s, 5-OH); 7.37(1H, d, J=8.41Hz, 5'-H); 8.10(1H, t, J=8.41Hz J=2.31Hz, 6'-H); 6.71(1H, d, J=2.10Hz, 6-H); 6.75(1H, d, J=2.10Hz, 8-H); 8.61(1H, s, 3'-OH); 8.71(1H, s, 3-OH)。

¹³C-NMR(C₅D₅N, 500MHz) δ: 177.4(4-C);

收稿日期: 2012-03-20

作者简介: 阳小勇(1976-), 男, 湖南邵阳人, 讲师, 硕士, 研究方向为天然产物化学。

165.2 (5-C) ; 162.2 (2-C) ; 137.8 (3-C) ; 147.5 (3'-C) ; 146.8 (4'-C) ; 120.8 (5'-C) ; 122.3 (6'-C) ; 122.7 (1'-C) ; 116.4 (2'-C) ; 94.035 (6-C) ; 165.2 (7-C) ; 98.9 (8-C) ; 157.2 (9-C) ; 104.2 (10-C)。

$^1\text{H-NMR}$ 显示 $\delta = 6.71, 6.75$ 为 6-H、8-H, 相互发生 J_4 偶合, 都出现 d 峰。2'-H 与 6'-H 发生 J_4 偶合, 出现 d 峰, 6'-H 与 5'-H 发生 J_3 偶合, 5'-H 出现 d 峰, 6'-H 呈 t 峰。5-OH 因为与邻为的 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}$ 形成氢键, 导致 5-OH 的化学位移移向低场。从 $^{13}\text{C-NMR}$ 看出现 15 个峰, 与结构中碳一一对应, 无对称碳出现。 $\delta = 179.4$ 明显为 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{—}}}$ 的碳。数据结果均与文献^[3]大致一致, 鉴定为槲皮素。

化合物 5: 黄色粉末, mp: 174~178℃。

$^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 的槲皮苷部分显示的数据与化合物(4)基本对应一致, 与化合物(4) $^1\text{H-NMR}$ 对照, 5-OH 的峰消失, 证明是 5-OH 与 Rha 形成糖苷键;

注释及参考文献:

- [1] 陈旭冰, 刘晓宇. 头花蓼化学成分研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(23): 14025-14026.
- [2] 王洪庆, 赵春阳, 陈若芸. 乌柏叶化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(12): 1181-1183.
- [3] 陈龙, 杜力军, 丁怡. 罗布麻花化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(17): 1340-1342.
- [4] 陈靖, 张朝凤, 张勉. 卷茎蓼地上部分化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(23): 3164-3167.
- [5] DUAN L, HUANG JM, YANG CS. Chemical Characteristic of *illicium Temstroemioides*[J]. China Pharm Journal. 2006, 41(6): 412-415.

Studies on Chemical Components of Chebulinic

YANG Xiao-yong, TANG Rong-ping

(Department of Mathematical, Lincang Teachers Education College, Lincang, Yunnan 677000)

Abstract: In this paper, six compounds were separated from the extract of chebulinic by the method of silicagel chromatography. The chemical structure of six compounds were confirmed as β -sitosterol, shikimic acid, shikimic acid methyl ester, quercetin, quercetin-3-O-rhamnoside, gallic acid according to $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR and physical and chemical properties. Among them, shikimic acid methyl ester and quercetin-3-O-rhamnoside were found in the chebulinic at first.

Key words: Chebulinic; Compound; Isolate

Rha 部分的数据: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 500MHz) δ : 5.27 (1H, d, $J=5.1\text{Hz}$, 1''-H), 3.20~3.78 (4H, m, 2''-5''-H), 4.72~4.84 (4H, m, Rha-OH), 2.05 (3H, d, 6''-H)。

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 500MHz) δ : 98.9 (1''-C), 72.4 (2''-C), 71.5 (3''-C), 70.4 (4''-C), 67.6 (5''-C), 17.9 (-CH₃)。再结合 DEPT ($\theta = 135^\circ$) 显示 Rha 中碳没有亚甲基与季碳。

以上数据与文献^[4]基本一致, 鉴定为槲皮素-3-O-鼠李糖苷。

化合物 6: 白色粉末, mp: 250~253℃ 与文献^[2]对应基本一致, 与对照品混合熔点不下降。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 500MHz) δ : 7.08 (2H, s, (2, 6-H));

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 500MHz) δ : 107.9 (2, 6-C), 119.7 (1-C), 145.0 (3, 4, 5-C), 168.0 (7-C)。鉴定为没食子酸。