

石龙芮化学成分研究

彭涛^{1,2,3}, 邢煜君², 张前军^{3*}, 康文艺^{2,3}

(1. 贵州大学精细化工研究开发中心, 贵阳 550025;

2. 河南大学药学院中药研究所, 河南 开封 475004; 3. 贵州大学化学化工学院, 贵阳 550025)

[摘要] 目的:对石龙芮 *Ranunculus sceleratus* 的化学成分进行分离鉴定。方法:采用各种色谱方法分离,运用多种波谱技术鉴定结构。结果:从石龙芮中分离鉴定了 5 个化合物,分别为正十六烷酸(hexadecanoic acid, 1)、 β -谷甾醇(β -stirosterol, 2)、1-二十二烯(1-docosene, 3)、(3 β , 24S)-豆甾-5-烯-3-醇((3 β , 24S)-stigmast-5-en-3-ol, 4)、大黄素(Emodin, 5)。结论:化合物 3~5 为首次从该植物中分离得到,化合物 5 为首次从该属分离得到。

[关键词] 毛茛科; 石龙芮; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)06-0066-02

Chemical Constituents in Herb of *Ranunculus Sceleratus*

PENG Tao^{1,2,3}, XING Yu-jun², ZHANG Qian-jun^{3*}, KANG Wen-yi^{2,3}

(1. Research and Development Center of Fine Chemicals of Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Institute of Chinese Materia Medica, Pharmaceutical College, Henan University, Kaifeng 475004, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineer of Guizhou University, Guiyang 550025, China)

[Abstract] **Objective:** To isolate and determine the chemical constituents of *Ranunculus sceleratus*. **Method:** The column chromatographic techniques were applied to isolate the constituents. **Result:** The spectroscopy methods were used of EI-MS and NMR to identify the structures of the separated compounds. Five compounds were isolated from *R. sceleratus* and their structures were elucidated. **Conclusion:** Compound 3-5 were isolated for the first time from this plant and 5 was isolated for the first time from the genus.

[Key words] Ranunculaceae; *Ranunculus sceleratus*; chemical constituents

石龙芮 *Ranunculus sceleratus* L. 为毛茛科(Ranunculaceae)毛茛属植物,分布于我国南北各地。石龙芮味苦、辛、性寒、有毒,有清热解毒,消肿散结,止痛,截疟之功效,中医临床用于痈疽肿毒、毒蛇咬伤、痰核瘰癧、风湿使关节肿痛、牙痛、疟疾^[1]。经文献查阅发现关于石龙芮植物的化学成分及生物活性的报道较少,仅高晓忠等^[2]研究了该植物的化学成分,从中分到 6 个化合物分别为豆甾-4-烯-3,6-二酮、豆甾醇、6-羟基-7-甲氧基香豆素、七叶内酯二甲

醚、原儿茶醛和原儿茶酸。为了全面阐明石龙芮的药用物质基础,探讨其中的活性物质,为其进一步的开发利用提供依据,作者从小极性部分开始对该植物的化学成分进行了研究。

1 材料

北京泰克仪器有限公司 X-4 数字显示显微熔点测定仪(温度未校正);日本 JEOL-ECX 500 型 500 MHz 核磁共振谱仪(TMS 为内标);美国 HP 公司 HPMS 5973 质谱仪。Sephadex LH-20 (GE 公司);薄层色谱和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品。

石龙芮于 2006 年 7 月采自河南省开封市,经河南大学药学院李昌勤副教授鉴定为毛茛科毛茛属石龙芮 *R. sceleratus* 的全草,标本存放于河南大学药学院。

[收稿日期] 20100923(001)

[基金项目] 贵州省中药现代化项目(黔科合中药字[2010]5029 号)

[第一作者] 彭涛,硕士研究生,研究方向:天然有机化学

[通讯作者] * 张前军,教授, E-mail: qianjunzhang@126.com

2 提取和分离

1.2 kg 干燥石龙芮全草粉碎后,用甲醇室温下冷浸3次,每次3天,合并提取液,减压浓缩至干,得97.5 g 浸膏。将其混悬于水后,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,得到石油醚部分、醋酸乙酯部分和正丁醇部分。

石油醚部位14.3 g,拌样后用硅胶柱色谱分离。以石油醚-乙酸乙酯(100:1~0:1)为洗脱剂进行梯度洗脱,根据TLC监测结果将所得流分合并为10个部位(Fa. 1~10)。从Fa. 2中得到化合物1(2 g),从Fa. 3中得到化合物2(50 mg),Fa. 4中得到化合物3(15 mg)和化合物4粗品。化合物4粗品再经过硅胶柱色谱得纯化得到化合物4(10 mg)。

醋酸乙酯部位6.5 g、经石油醚-醋酸乙酯(100:1~0:1)溶剂体系梯度洗脱,经TLC检测并合并相同流分,得到11个流分(Fb. 1~11)。从Fb. 6中得到化合物5的粗品,将其以丙酮溶解经Sephadex LH-20纯化得到化合物5(43 mg)。

3 结构鉴定

化合物1:白色无定型固体,分子式 $C_{16}H_{32}O_2$,熔点 $mp:68\sim70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。EI-MS m/z : 256 $[M]^+$, 239, 227, 213, 199, 185, 171, 157, 143, 129, 115, 97, 73, 43。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (3 H, t, $J=6.2\text{ Hz}$), 1.26 (22 H, m), 1.63 (2 H, m), 2.35 (2 H, t, $J=7.5\text{ Hz}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 179.6 (C-1)为-COOH, 34.0~22.7 分别为2~15位的C, 为- CH_2 , 14.1 (C-16)为- CH_3 。其波谱数据与文献[3]报道基本一致,鉴定为正十六烷酸。

化合物2:白色针状晶体,分子式 $C_{29}H_{50}O$,熔点 $mp:140\sim141\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。EI-MS m/z : 414 $[M]^+$, 与标准对照品Rf值在多种展开系统中均相同,混合熔点不下降,确定为 β -谷甾醇。

化合物3:白色无定形固体,分子式 $C_{22}H_{44}$,熔点 $mp:60\sim72\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。EI~MS m/z : 308 $[M]^+$, 181, 167, 154, 139, 125, 111, 97, 83, 69, 57, 43, 31;其波谱数据与文献[4]报道基本一致,鉴定为1-二十二烯。

化合物4:白色晶体,分子式 $C_{29}H_{50}O$,熔点 $mp:147\sim149\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。EI~MS m/z : 414 $[M]^+$, 398, 396, 329, 303, 273, 255, 231, 213, 199, 178, 163, 161, 160, 159, 145, 135, 134, 133, 131, 123,

121, 120, 119, 109, 107, 105, 95, 93, 91, 81, 71, 69, 67, 57, 55, 43, 41; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.65 (3 H, s, C-18), 0.79 (3 H, d, $J=7.0\text{ Hz}$, C-27), 0.82 (3 H, d, $J=7.0\text{ Hz}$, C-26), 0.88 (3 H, t, $J=7.0\text{ Hz}$, C-29), 0.96 (3 H, d, $J=6.6\text{ Hz}$, C-21), 0.99 (3 H, s, C-19), 3.49 (1 H, m, H-3), 5.32 (1 H, m, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 11.9 (C-18), 12.1 (C-29), 18.8 (C-21), 19.1 (C-27), 19.5 (C-19), 19.9 (C-26), 21.2 (C-11), 23.1 (C-28), 24.4 (C-15), 26.2 (C-23), 28.3 (C-16), 31.7 (C-2), 32.0 (C-7), 34.0 (C-22), 37.3 (C-1), 39.9 (C-12), 42.4 (C-4), 16.0 (C-24), 16.4 (C-25), 32.0 (C-8), 36.2 (C-20), 50.2 (C-9), 56.1 (C-17), 56.9 (C-14), 71.9 (C-3), 121.8 (C-6), 36.6 (C-10), 42.4 (C-13), 140.8 (C-5)。其波谱数据与文献[5]报道基本一致,鉴定(3 β ,24S)-豆甾-5-烯-3-醇。

化合物5:橘黄色针晶,分子式 $C_{15}H_{10}O_5$,熔点 $mp:265\sim267\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。EI~MS m/z : 270 $[M]^+$, 253, 241, 225, 213, 197, 185, 168, 155, 139, 127, 111, 97, 83, 69, 57, 43; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 2.45 (3 H, s, CH_3), 6.66 (1 H, d, $J=1.9$, H-7), 7.08 (1 H, s, H-2), 7.25 (1 H, d, $J=1.9$, H-5), 7.61 (1 H, s, H-4), 12.07, 12.23 (each, 1 H, s, OH)。其波谱数据与文献[6]报道基本一致,鉴定为大黄素。

[参考文献]

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 1852.
- [2] 高晓忠, 周长新, 张水利, 等. 毛茛科植物石龙芮的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(2): 125.
- [3] 张超, 方岩雄. 中药地苍的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2003, 28(5): 429.
- [4] Sharpless, K. B. Flood T C, Chem. Comm., 1972, 370.
- [5] 刘国兴. 两种药用植物增强脑神经成长因子作用的活性成分研究[D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2005.
- [6] 华燕, 周建于, 倪伟, 等. 虎杖的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13(6): 16.

[责任编辑 蔡仲德]