

· 化学与分析 ·

板蓝根化学成分

孙琴^{1*}, 赵剑², 张诗静¹, 姜黎¹

(1. 泸州医学院药学院, 四川 泸州 646000; 2. 泸州医学院附属中医医院, 四川 泸州 646000)

[摘要] 目的:研究板蓝根的化学成分。方法:运用多种层析分离手段,通过¹H, ¹³C-NMR 等波谱技术及理化数据鉴定化合物的结构。结果:从板蓝根中分离并鉴定了 6 个化合物,分别为正二十一烷酸,β-谷甾醇,靛玉红,腺嘌呤核苷,大黄素及 fructopyrano-(1→4)-glucopyranose。结论:正二十一烷酸和 fructopyrano-(1→4)-glucopyranose 均是首次从板蓝根中分离得到。

[关键词] 板蓝根; 化学成分; 结构鉴定

[中图分类号] R283.6 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2012)24-0074-02

Isolation and Identification of Chemical Constituents from *Isatis indigotica*

SUN Qin^{1*}, ZHAO Jian², ZHANG Shi-jing¹, JIANG Li¹

(1. College of Pharmacy, Luzhou Medical College, Luzhou 646000, China;

2. Traditional Chinese Medicine Hospital Affiliated to Luzhou Medical College, Luzhou 646000, China)

[Abstract] Objective: To study chemical constituents from *Isatis indigotica*. Method: Chemical constituents were isolated by many chromatographic separation method, and structure of these were identified by purified by¹H, ¹³C-NMR and other spectroscopy technology and physicochemical data. Result: Six compounds were isolated and identified as n-heneicosanoic acid, β-sitosterol, indirubin, adenosine, emodin, Fructopyrano-(1→4)-glucopyranose. Conclusion: N-heneicosanoic acid and Fructopyrano-(1→4)-glucopyranose were first isolated from *I. indigotica*.

[Key words] *Isatis indigotica*; chemical constituents; structure identification

板蓝根为临床常用中药,具有清热解毒、凉血利咽之功能。已有学者^[1-5]对板蓝根的醇提物和水提取物的化学成分进行了分离鉴定,而其抗菌抗病毒的作用物质基础还并不明确。为进一步研究其抗病毒的作用物质,本试验对板蓝根中化学成分进行了进一步的分离,为下一步药效学研究奠定基础。

1 材料

ZF-90 型暗箱式紫外透射仪(上海顾村电光仪器厂),X-4 型显微熔点测定仪(上海精密科学仪器有限公司),Bruker Avance 400 和 600 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司),Autospec Premier 型质谱仪(美国 Waters 公司),硅胶(青岛海洋化工厂),羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20,Amersham Biosciences 公

司),其余试剂均为化学纯或分析纯。板蓝根购于泸州百草堂中药饮片公司,经泸州医学院生药教研室税丕先教授鉴定为十字花科植物菥蓝 *Isatis indigotica* Fort. 的干燥根。

2 提取与分离

称取 10 kg 板蓝根干燥饮片,分别用 95% 乙醇提取,合并 2 次提取液,过滤并浓缩至干,减压干燥至恒重。药渣加 10,8 倍量 50% 乙醇分别回流提取 2.0,1.5 h,合并提取液,回收乙醇至干,药渣再用水提取 2 次,减压浓缩至干。将上述 3 种提取物合并,用 95% 乙醇回流提取 3 次,每次 2 h,回收滤液,得浸膏 140 g。拌样上 200~300 目硅胶吸附,用二氯甲烷-甲醇梯度洗脱(100:0~1:1)共 101 组分,每组分 1 000 mL,其中二氯甲烷-甲醇(24:1)部分得到化合物 1(20 mg);二氯甲烷-甲醇(20:1)和二氯甲烷-甲醇(10:1)部分得到化合物 2(50 mg)和 3(25 mg);二氯甲烷-甲醇 7:1 部分再经过硅胶柱色谱、凝胶柱色谱得到化合物 4(16 mg);二氯甲烷-甲醇 3:1

[收稿日期] 20120714(007)
[基金项目] 国家自然科学基金项目(30873381)
[通讯作者] * 孙琴,副教授,博士生导师,从事中药品质评价与中药制剂研究, Tel:0830-3162291, E-mail: sdy-0502@126.com

部分得到化合物 **5** (10 mg); 二氯甲烷-甲醇 1:1 部分经反复重结晶得到化合物 **6** (300 mg)。其中化合物 **1** 和 **6** 均为首次从该植物中分离得到。

3 结构鉴定

化合物 **1** 分子式 $C_{21}H_{42}O_2$, 无色油状, Negative ESI-MS m/z : 325 $[M - H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 2.29 (1H, t, $J = 7.6$ Hz), 0.87 (3H, t, $J = 7.6$ Hz); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 173.3 (s), 34.0 (t), 31.9 (t), 24.8 (t), 22.7 (t), 14.1 (q), 以上数据与文献[6]报道一致, 故鉴定为正二十一烷酸 (n-heneicosanoic acid)。

化合物 **2** 分子式 $C_{29}H_{50}O$, 白色晶体, 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.35 (1H, br t, $J = 2.5$ Hz), 3.53 (1H, m), 1.00 (3H, s), 0.91 (3H, d, $J = 6.2$ Hz), 0.68 (3H, s); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 140.7 (s), 121.7 (d), 71.8 (d), 11.8 (q), 11.9 (q), 以上数据与文献[7]报道一致, 故鉴定为 β -谷甾醇 (β -sitosterol)。

化合物 **3** 分子式 $C_{15}H_{10}N_2O_2$, 红色针状结晶, 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 11.02 (1H, s, NH), 10.90 (1H, s, NH), 8.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4'), 7.64 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-4), 7.56 (1H, t, $J = 7.2, 8.0$ Hz, H-6'), 7.40 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-7), 7.25 (1H, t, $J = 7.6, 7.0$ Hz, H-6), 7.00 (2H, t, $J = 7.2, 7.6$ Hz, H-5, 5'), 6.89 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 137.3, 129.5, 124.9, 124.6, 121.5, 120.0, 113.7, 109.8, 以上数据与文献[8]报道一致, 故鉴定为靛玉红 (indirubin)。

化合物 **4** 分子式 $C_{10}H_{13}N_5O_4$, 无色粉末, Positive ESI-MS m/z : 269 $[M + H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.18 (1H, s, H-2), 8.30 (1H, s, H-8), 6.01 (1H, d, $J = 6.0, 10.5$ Hz, H-1'), 4.75 (1H, t, $J = 6.0, 10.5$ Hz, H-2'), 4.38 (1H, dd, $J = 6.0, 10.5$ Hz, H-3'), 4.26 (1H, dd, $J = 6.0, 10.5$ Hz, H-4'), 3.89 (1H, dd, $J = 6.0, 10.5$ Hz, H-5a'), 3.80 (1H, dd, $J = 6.0, 10.5$ Hz, H-5b'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 153.5 (d, C-2), 149.4 (s, C-4), 119.8 (s, C-5), 156.7 (s, C-6), 141.6 (d, C-8), 89.6 (d, C-1'), 74.8 (d, C-2'), 71.8 (d, C-3'), 87.1 (d, C-4'), 62.6 (t, C-5'), 以上数据与文献[9]报道一致, 故鉴定为腺嘌呤核苷 (adenosine)。

化合物 **5** 分子式 $C_{15}H_{10}O_5$, 砖红色粉末, 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 11.98 (1H, s, 8-OH),

11.90 (1H, s, 1-OH), 11.35 (1H, s, 6-OH), 7.34 (1H, s, 5-H), 7.04 (1H, s, 4-H), 6.50 (1H, s, 2-H), 7.00 (1H, s, 7-H), 2.34 (3H, s, CH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 189.6 (C-9), 181.1 (C-10), 165.7 (C-6), 164.5 (C-8), 161.5 (C-1), 148.2 (C-3), 135.0 (C-11), 132.6 (C-14), 124.1 (C-2), 120.5 (C-4), 113.2 (C-13), 108.9 (C-5), 108.9 (C-12), 107.9 (C-7), 21.6 (CH_3), 与文献[10]数据分析比较, 化合物结构为 1,3,8-三羟基-6-甲基蒽醌 (1,3,8-trihydroxy-6-methylantraquinone), 即大黄素。故鉴定为大黄素 (emodin)。

化合物 **6** $C_{12}H_{22}O_{11}$, 无色晶体, Negative ESI-MS m/z : 341 $[M - H]^-$; 1H -NMR (500 MHz, D_2O) δ : 5.45 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-1), 3.40-4.30 (13H, m); ^{13}C -NMR (100 MHz, D_2O) δ : 92.5 (d, C-1), 74.3 (d, C-2), 72.9 (d, C-3), 81.7 (d, C-4), 76.8 (d, C-5), 60.4 (t, C-6), 104.0 (s, C-1'), 72.7 (d, C-2'), 71.4 (d, C-3'), 69.5 (d, C-4'), 62.7 (t, C-5'), 61.7 (t, C-6'), 以上数据与文献[11]报道一致, 故鉴定为 fructopyrano-(1 $\rightarrow$ 4)-glucopyranose。

[参考文献]

- [1] 孙东东, 李祥, 陈建伟, 等. 板蓝根醇提部位化学成分研究[J]. 中国药房, 2007, 18(30): 2324.
- [2] 左丽, 李建北, 徐景, 等. 板蓝根的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(8): 688.
- [3] 柏健, 肖慧, 何结炜, 等. 板蓝根的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(3): 271.
- [4] 何立巍, 李祥, 陈建伟, 等. 板蓝根水溶性化学成分的研究[J]. 中国药房, 2006, 17(3): 232.
- [5] 何立巍, 李祥, 陈建伟, 等. 板蓝根水提取液中的化学成分研究[J]. 药学报, 2006, 41(12): 1193.
- [6] 刘建群, 吴继梅, 寇晓莉, 等. 扁担杆的化学成分研究[J]. 中药材, 2008, 31(10): 1505.
- [7] 邓玉林, 徐志慧, 杨宾, 等. 山楂根的化学成分分离和结构鉴定[J]. 北京理工大学学报, 2006, 26(5): 464.
- [8] 柳继锋, 张雪梅, 薛多清, 等. 大青叶的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(23): 1961.
- [9] Zou Z J, Yang J S. Studies on the chemical constituents of the roots of *Anemone altaica* [J]. Chin Med Mat, 2008, 31(1): 49.
- [10] Xu J C, Liu X Q, Chen K L. A new biflavonoid from *Selaginella labordei* Hieron. ex Christ [J]. Chin Chem Lett, 2009, 20(8): 939.
- [11] Helmut Wiedenfeld, Monika Zych, Waldemar Buchwald, et al. New compounds from *Rhodiola kirilowii* [J]. Sci Pharm, 2007, 75(1): 29.

[责任编辑 全燕]