

石草鞋化学成分的研究（Ⅱ）

王治阳， 叶同生， 唐素勤
(河南省中医药研究院附属医院，河南 郑州 450003)

摘要：目的 研究石草鞋 *Hoya lyi* Levl. 的化学成分。**方法** 石草鞋 95% 乙醇提取物采用硅胶、Sephadex LH-20 进行分离纯化，根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 12 个化合物，分别鉴定为对羟基苯乙酸（**1**）、3, 4-二羟基苯甲酸甲酯（**2**）、7-羟基香豆素（**3**）、5, 7-二甲氧基香豆素（**4**）、2-乙酰基-3, 5-二羟基-苯乙酸甲酯（**5**）、2-羟基-5-甲基苯乙酮（**6**）、glansreginic acid（**7**）、邻苯二甲酸二异丁基酯（**8**）、2, 5-dimethylphenol（**9**）、robinlin（**10**）、没食子酸正丁酯（**11**）、邻苯二甲酸二正丁酯（**12**）。**结论** 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。
关键词：石草鞋；化学成分；分离鉴定
中图分类号：R284.1 **文献标志码：**A **文章编号：**1001-1528(2019)11-2668-04
doi:10. 3969/j.issn.1001-1528. 2019. 11. 022

Chemical constituents from *Hoya lyi*（Ⅱ）

WANG Zhi-yang, YE Tong-sheng, TANG Su-qin
(Hospital Affiliated to Henan Provincial Institute of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450003, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents from *Hoya lyi* Levl.. **METHODS** The 95% ethanol extract from *H. lyi* was isolated and purified by silica column and Sephadex LH-20, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Twelve compounds were isolated and identified as *p*-hydroxyphenylacetic acid (**1**), 3, 4-dihydroxy benzoic acid methyl ester (**2**), 7-hydroxyl coumarin (**3**), 5, 7-dimethoxy coumarin (**4**), 2-acetyl- 3, 5- 2- methyl benzene acetic acid (**5**), 2- hydroxy- 5- methyl acetophenone (**6**), glansreginic acid (**7**), phthalate isobutyl acetate (**8**), 2, 5- dimethylphenol (**9**), robinlin (**10**), gallic acid *n*-butyl acetate (**11**), phthalate *n*-butyl acetate (**12**). **CONCLUSION** All the compounds are isolated from this plant for the first time.
KEY WORDS: *Hoya lyi* Levl.; chemical constituents; isolation and identification

石草鞋 *Hoya lyi* Levl. 为萝藦科植物球兰属香花球兰 *Hoya lyi* Levl. [*H. yuen-nanensis* Hand. - Mazz] 的全草^[1]，广泛分布于河南、云南、四川、青海等地。其主要含有黄酮类、蒽醌、香豆素和有机酸类。具有祛风散寒、化瘀通络、活血止痛的功效，用于风寒痹症、跌打损伤、胸前饱胀等。《四川常用中草药》：“辛微酸，温。除风湿，消食积，散瘀血。治脚强痛，胸前饱胀，跌打损伤。”现代药理作用表明其具有显著地抗肿瘤、抗氧化、抗病

毒、降低血管通透性、抗衰老等作用^[2-3]。
课题组曾对石草鞋全草进行分离鉴定出 27 个单体化合物^[4-5]。为了进一步阐明其有效成分，促进其资源的开发，本研究对其进一步分离、纯化、鉴定出 12 个化合物，所有化合物均为首次从该植物中分离得到，其中化合物 **1**、**7~8**、**12** 为首次从该属植物中分离得到。
1 材料
5973N 型质谱仪（高真空，美国 Agilent 公

收稿日期：2019-02-17
基金项目：河南省中医药研究院专项重点课题（2016ZY1003）
作者简介：王治阳（1971—），男，副主任中药师，从事中药特色技术研究。Tel:（0371）66331318, E-mail: wangzhiyang888666@163.com

司); Bruker AC-300P 型超导核磁共振谱 (TMS 内标, 瑞士 Bruker 公司); ZND83-1 型显微熔点测定仪 (未校正, 上海亚荣仪器厂); 柱色谱、薄层色谱硅胶 (100~200, 300~400 目, 青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (瑞典 Pharmacia 公司); ZF-20D 型暗箱式紫外分析仪 (巩义予华仪器有限责任公司) 所用试剂均为分析纯。

石草鞋采自河南省郑州市, 经河南中医药大学王民集教授鉴定为石草鞋 *Hoya lyi* Levl. 的全草。

2 提取与分离

称取石草鞋全草 32.6 kg, 用 95% 乙醇加热回流提取 3 次, 提取时间分别为 2、1、1 h。经过低压浓缩处理后, 得石草鞋提取物浸膏 4.3 kg。上述浸膏在超声下溶解于水中, 依次采用石油醚、二氯甲烷、丙酮和正丁醇萃取, 低压浓缩处理后分别得石油醚、二氯甲烷、丙酮、正丁醇萃取物 306.5、283.6 g、203.8、236.5 g。将所得二氯甲烷部分过硅胶色谱柱, 以石油醚-丙酮 (100:0~80:20~50:50~20:80~0:100) 梯度洗脱, 经硅胶、Sephadex LH-20 等反复分离、纯化得化合物 **1** (16 mg)、**3** (21 mg)、**4** (27 mg)、**5** (16 mg)、**11** (19 mg)、**12** (23 mg)。将丙酮萃取物二氯甲烷-甲醇 (100:0~80:20~50:50~20:80~0:100) 梯度洗脱, 过硅胶、Sephadex LH-20 等反复分离、纯化、结晶得化合物 **2** (18 mg)、**6** (24 mg)、**7** (23 mg)、**8** (16 mg)、**9** (47 mg)、**10** (21 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶(丙酮), mp 149~150 °C, ESI-MS m/z : 153.4 $[M+H]^+$, 分子式 $C_8H_8O_3$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 6.97 (2H, d, $J=7.8$ Hz, H-2, 6), 6.59 (2H, d, $J=7.8$ Hz, H-3, 5), 3.61 (2H, s, H-7); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 119.7 (C-1), 134.5 (C-2, 6), 108.5 (C-3, 5), 148.7 (C-4), 40.2 (C-7), 174.2 (-COOH)。以上数据与文献 [6] 基本一致, 故鉴定为对羟基苯乙酸。

化合物 **2**: 白色无定形粉末(丙酮), mp 198~201 °C, ESI-MS m/z : 168.7 $[M+H]^+$, 分子式 $C_8H_8O_4$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 7.53 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5), 7.39 (1H, dd, $J=7.8$, 1.8 Hz, H-6), 7.03 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 4.01 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 119.4 (C-1), 106 (C-2), 149.3 (C-3), 143.7 (C-4), 121.8 (C-5), 108.5 (C-6), 171.5

(C-7), 50.8 (-OCH₃)。以上数据与文献 [7] 基本一致, 故鉴定为 3, 4-二羟基苯甲酸甲酯。

化合物 **3**: 白色针晶(丙酮), mp 225~228 °C, ESI-MS m/z : 163.1 $[M+H]^+$, 分子式 $C_9H_6O_3$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 7.91 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-4), 7.35 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-5), 7.03 (1H, dd, $J=7.8$, 1.8 Hz, H-6), 6.51 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 5.91 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 165.8 (C-2), 109.2 (C-3), 141.7 (C-4), 131.5 (C-5), 107.6 (C-6), 158.6 (C-7), 118.5 (C-8), 152.6 (C-9), 108.3 (C-10)。以上数据与文献 [8] 基本一致, 故鉴定为 7-羟基香豆素。

化合物 **4**: 白色结晶(丙酮), mp 167~149 °C, ESI-MS m/z : 229.3 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 8.02 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-4), 6.71 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.37 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 6.24 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-3), 4.03 (3H, s, 7-OCH₃), 3.91 (3H, s, 5-OCH₃); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 158.6 (C-2), 108.4 (C-3), 141.2 (C-4), 158.6 (C-4a), 152.4 (C-5), 95.1 (C-6), 159.2 (C-7), 89.1 (C-8), 106.7 (C-8a), 59.4 (7-OCH₃), 54.2 (5-OCH₃)。以上数据与文献 [9] 基本一致, 故鉴定为 5, 7-二甲氧基香豆素。

化合物 **5**: 无色粉末(丙酮), mp 143~145 °C, 分子式 $C_{11}H_{12}O_5$, ESI-MS m/z : 224.8 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 11.73 (1H, s, -OH), 6.41 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6'), 6.19 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-4'), 4.02 (2H, s, 2-CH₂), 3.81 (3H, s, -OCH₃), 2.73 (3H, s, 2'-COCH₃); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 169.4 (C-1), 158.3 (C-3'), 159.2 (C-5'), 135.4 (C-1'), 113.6 (C-2'), 109.8 (C-6'), 116.8 (C-4'), 51.4 (1-OCH₃), 39.8 (C-2), 31.6 (2'-COCH₃)。以上数据与文献 [10] 基本一致, 故鉴定为 2-乙酰基-3, 5-二羟基-苯乙酸甲酯。

化合物 **6**: 无色粉末(丙酮), mp 133~135 °C, 分子式 $C_9H_{10}O_2$, ESI-MS m/z : 151.2 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 11.84 (1H, s, 2-OH), 7.53 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 6.92 (1H, dd, $J=1.8$, 7.8 Hz, H-4), 6.74 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-3), 2.61 (3H, s, 1-COCH₃), 2.17 (3H, s, 5-CH₃); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 123.6

(C-1), 158.5 (C-2), 121.4 (C-3), 134.6 (C-4), 123.9 (C-5), 129.8 (C-6), 25.8 (1-COCH₃)。以上数据与文献 [10] 基本一致, 故鉴定为 2-羟基-5-甲基苯乙酮。

化合物 **7**: 棕色粉末(丙酮), mp 172~174 °C, ESI-MS m/z : 242.8 [M+H]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 6.98 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-3), 6.51 (1H, m, H-4), 5.91 (1H, m, H-5), 4.03 (1H, m, H-8), 2.43~2.31 (3H, m, H-6, 9), 1.96 (1H, m, H-6), 1.72 (3H, s, H-11), 1.58 (1H, m, H-7), 0.85 (3H, d, J = 11.3 Hz, H-12); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 169.3 (C-10), 191.7 (C-1), 139.5 (C-5), 132.4 (C-3), 119.6 (C-4), 123.6 (C-2), 69.2 (C-8), 40.3 (C-9), 37.1 (C-7), 34.9 (C-6), 11.3 (C-12), 10.9 (C-11)。以上数据与文献 [11] 基本一致, 故鉴定为 glansreginic acid。

化合物 **8**: 黄色油状物 (丙酮), 分子式 C₁₆H₂₂O₄, ESI-MS m/z : 278.9 [M+H]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 7.69 (2H, m, H-3, 6), 7.58 (2H, m, H-4, 5), 4.03 (2H, d, J = 7.8 Hz, H-2'), 2.48 (1H, m, H-3'), 1.03 (6H, d, J = 7.8 Hz, H-4', 5'); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 129.6 (C-1), 129.6 (C-2), 128.3 (C-3), 131.6 (C-4), 131.6 (C-5), 128.3 (C-6), 68.3 (C-2'), 30.2 (C-3'), 21.5 (C-4'), 21.5 (C-5'), 170.3 (-COOH)。以上数据与文献 [12] 基本一致, 故鉴定为邻苯二甲酸二异丁基酯。

化合物 **9**: 无色油状物(丙酮), 分子式 C₈H₁₀O, EI-MS m/z : 145.2 [M+Na]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 7.03 (1H, s, H-6), 6.81 (2H, d, J = 7.8 Hz, H-4), 6.57 (2H, d, J = 7.8 Hz, H-3), 4.81 (1H, s, 1-OH), 3.29 (3H, s, 5-CH₃), 2.53 (3H, s, 2-CH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 149.3 (C-1), 122.5 (C-2), 131.6 (C-3), 122.9 (C-4), 131.9 (C-5), 112.6 (C-6), 15.2 (2-CH₃), 20.1 (5-CH₃)。以上数据与文献 [13] 基本一致, 故鉴定为 2, 5-dimethylphenol。

化合物 **10**: 无色粉末(丙酮), 分子式 C₁₁H₁₈O₃, ESI-MS m/z : 199.1 [M+H]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 4.61 (1H, dd, J = 7.8, 1.8 Hz, H-6), 3.92 (1H, brs, H-9b), 3.74 (1H, m, H-9a), 2.61 (1H, m, H-8b), 2.49 (1H, m, H-8a), 1.97 (1H, dd, J = 7.8, 1.8 Hz, H-5b),

1.68 (3H, s, H-7), 1.61 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-5a), 1.35 (3H, s, H-10), 1.08 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 19.5 (C-1), 131.6 (C-2), 158.3 (C-3), 38.6 (C-4), 46.8 (C-5), 70.5 (C-6), 10.2 (C-7), 31.7 (C-8), 57.3 (C-9), 24.5 (C-10), 30.9 (C-11)。以上数据与文献 [13] 基本一致, 故鉴定为 robinlin。

化合物 **11**: 无色针晶(丙酮), 分子式 C₁₁H₁₄O₅, ESI-MS m/z : 226.0 [M+H]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 9.37 (2H, brs, H-3, H-5), 9.06 (1H, brs, H-4), 6.83 (2H, s, H-2, H-6), 4.17 (2H, t, J = 7.8 Hz, H-1'), 2.03 (2H, m, H-2'), 1.57 (2H, m, H-3'), 1.03 (3H, t, J = 7.8 Hz, H-4'); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 118.9 (C-1), 115.9 (C-2), 153.6 (C-3), 141.7 (C-4), 153.6 (C-5), 115.9 (C-6), 170.2 (C-7), 64.7 (C-1'), 29.6 (C-2'), 18.7 (C-3'), 13.5 (C-4')。以上数据与文献 [14] 基本一致, 故鉴定为没食子酸正丁酯。

化合物 **12**: 白色油状物 (丙酮), 分子式 C₁₆H₂₂O₄, ESI-MS m/z : 279.1 [M+H]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 7.68 (2H, dd, J = 7.8, 1.8 Hz, H-3, 6), 7.54 (2H, dd, J = 7.8, 1.8 Hz, H-4, 5), 3.48 (4H, t, J = 7.8 Hz, H-2', 2''), 1.76 (4H, dq, J = 7.8, 1.8 Hz, H-3', 3''), 1.29 (4H, m, H-4', 4''), 0.91 (6H, t, J = 7.8 Hz, H-5', 5''), ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 128.4 (C-1), 128.4 (C-2), 128.6 (C-3), 130.6 (C-4), 130.6 (C-5), 128.6 (C-6), 64.3 (C-2'), 29.5 (C-3'), 21.8 (C-4'), 14.2 (C-5'), 64.3 (2''), 29.5 (3''), 21.8 (4''), 14.2 (5''), 171.3 (-COO)。以上数据与文献 [14] 基本一致, 故鉴定为邻苯二甲酸二正丁酯。

4 讨论

本研究从石草鞋中分离得到 12 个化合物, 其中 7 个为萝藦科植物中已报道的化合物, 均是该科植物中分布较广的特征性成分。国外学者研究表明化合物 **9** 2, 5-dimethylphenol 具有抗病毒、抗动脉粥样硬化、抗肿瘤、调节免疫能等活性^[15]。化合物 **11** robinlin 具有抗炎、抗氧化、抗肿瘤、抗衰老、降低血管通透性的作用^[16]。推测香豆素、有机酸和黄酮类等成分可能是石草鞋的药效物质基础。而深入的化学成分和药理活性研究将有助于揭示其发挥临床疗效的物质基础和作

用机理。

参考文献：

[1] 国家中医药管理局. 中华本草[M]. 上海：上海科学技术出版社, 1999.

[2] 陈 霞. 石草鞋化学成分初探[J]. 教育研究学刊, 2015, 6 (2): 10.

[3] Edzard E. Toxic heavy metals and undeclared drugs in asian herbal medicines[J]. *Trends Pharmacol Sci*, 2002, 23 (3): 136-139.

[4] 王治阳, 安 华. 石草鞋化学成分分离鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(14): 82-85.

[5] 王治阳, 张 峰, 代 震, 等. 石草鞋化学成分的分离鉴定 (I) [J]. 中成药, 2019, 41(4) 836-839.

[6] 赵 凡, 王哲明, 赵碧清, 等. 中华抱茎蓼正丁醇部位化学成分的研究[J]. 中成药, 2018, 40(3): 626-629.

[7] 王国凯, 郑 娟, 郁 阳, 等. 黄药子乙酸乙酯部位化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2018, 53(21): 1815-1820.

[8] 李红艳, 王青虎, 郝俊生, 等. 蒙药泡囊草化学成分的分离与鉴定[J]. 中国药物化学杂志, 2018, 28(3): 232-236.

[9] 王亚宇, 王婧祎, 娄 璐, 等. 差不嘎蒿化学成分的分离与

鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2017, 34(11): 968-972.

[10] 邓丽娜, 李博然, 王国伟, 等. 尼泊尔酸模化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(12): 2095-2099.

[11] 陈 林, 王 琦, 吴 蓓, 等. 百尾参化学成分的分离与鉴定 (II) [J]. 中草药, 2018, 49(20): 4803-4807.

[12] 张耀堂, 吴伟红, 周福佳, 等. 中药翻白草化学成分的研究 [J]. 广州化工, 2018, 46(14): 72-73; 87.

[13] Xu J, Huang M Q, Cai S Y, *et al.* Chemical composition and reaction mechanisms for aged *p*-xylene secondary organic aerosol in the presence of ammonia[J]. *J Chin Chem Soc*, 2018, 65 (5): 578-599.

[14] 吕闪闪, 王 璇, 叶全知, 等. 大叶榄仁叶化学成分及其降糖活性[J]. 中成药, 2018, 40(12): 2693-2697.

[15] Wang J L, Chou C T, Liang W Z, *et al.* Effect of 2, 5-dimethylphenol on Ca (2+) movement and viability in PC3 human prostate cancer cells[J]. *Toxicol Mech Methods*, 2016, 25(5): 327-333.

[16] Zhang Y, Hua J W, Wang X Y, *et al.* Chemical constituents of chloroform fraction from leaves of *Chimonanthus salicifolius* [J]. *China J Chin Mater Med*, 2013, 38(16): 2661-2664.

天名精化学成分的研究

钱群刚^{1,2}, 蔡 亮³, 杨胜辉¹, 邵 莉^{1,2}, 龚力民¹, 周小江^{1,2*}

(1. 湖南中医药大学, 湖南 长沙 410208; 2. 湖南省中药饮片标准化及功能工程技术研究中心, 湖南 长沙 410208; 3. 湖南省疾病预防控制中心, 湖南 长沙 410005)

摘要：目的 研究天名精 *Carpesium abrotanoides* L. 的化学成分。**方法** 天名精 70% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位采用硅胶、Sephadex LH-20 进行分离纯化，根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 11 个化合物，分别鉴定为 (3*R*, 6*S*) -3-hydroxy-2, 2, 6-trimethyl-7-oxabicyclo [4.3.0] non-9-en-8-one (1)、蚱蜢酮 (2)、(3*S*, 5*R*, 6*S*) -3-hydroxy-5, 6-epoxy-β-ionone (3)、4-hydroxy-4- (3-oxo-1-butenyl) -3, 5, 5 -trimethylcyclohex -2-en-1-one (4)、松脂素 (5)、1, 4-dimethoxy-2, 5-diformylbenzene (6)、9, 10-dihydroxythymol (7)、dihydro-*p*-cinnamic acid (8)、methyl hematin (9)、对甲基苯甲酸 (10)、对羟基苯甲醛 (11)。**结论** 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词：天名精；化学成分；分离鉴定

中图分类号：R284.1 **文献标志码：**A **文章编号：**1001-1528(2019)11-2671-05

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2019.11.023

收稿日期：2018-11-05

基金项目：国家自然科学基金项目 (31670362)；湖南中医药大学中药学一流学科 (2017)

作者简介：钱群刚 (1992—)，男，硕士生，研究方向为中药有效成分研究与品质评价。E-mail: 625347672@qq.com

* 通信作者：周小江 (1968—)，男，教授，博士生导师，研究方向为中药有效成分研究与品质评价。E-mail: gale9888@163.com

网络出版日期：2019-03-15

网络出版地址：http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1368.r.20190313.1917.002.html