

# 佛甲草的化学成分研究<sup>Δ</sup>

田立文\*, 苏建伟, 钟 钺, 谢 扬\*(南方医科大学药学院, 广州 510515)

中图分类号 R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2016)21-2956-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.21.24

**摘要** 目的:研究佛甲草的化学成分。方法:采用硅胶柱色谱、薄层色谱、结晶等方法对佛甲草中化学成分进行分离、纯化,根据化合物的理化性质和波谱数据分析和鉴定其结构。结果:从佛甲草的乙醇提取物石油醚部位中共分离得到6个甾醇类化合物和2个三萜类化合物,分别鉴定为豆甾-5-烯-3 $\beta$ -醇-7-酮(1)、豆甾-5-烯-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -二醇(2)、胡萝卜苷(3)、胡萝卜苷棕榈酸酯(4)、 $\beta$ -谷甾醇(5)、豆甾-7-烯-3 $\beta$ -醇(6)、 $\delta$ -香树脂醇(7)、 $\delta$ -香树脂酮(8)。结论:化合物3、4、7为首次从佛甲草中分离得到,其中化合物4为首次从佛甲草属植物中分离得到。该研究为佛甲草的质量评价奠定了一定基础。

**关键词** 佛甲草;甾醇;三萜

## Study on the Chemical Constituents of *Sedum lineare*

TIAN Liwen, SU Jianwei, ZHONG Cheng, XIE Yang (School of Pharmacy, Southern Medical University, Guangzhou 510515, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To study the chemical constituents of *Sedum lineare*. METHODS: Silica gel column chromatography, TLC and crystallization were adopted to isolate the chemical constituents of *S. lineare*. And chemical structures were analyzed and identified based on physicochemical properties and spectral data of compounds. RESULTS: A total of 6 sterols and 2 triterpenoids were isolated from petroleum ether fraction of *S. lineare*, which were identified as stigmaster-5-ene-3 $\beta$ -ol-7-one(1), stigmaster-5-ene-3 $\beta$ , 7 $\alpha$ -diol(2), daucosterol(3), daucosterol palmitate(4),  $\beta$ -sitosterol(5), stigmaster-7-ene-3 $\beta$ -ol(6),  $\delta$ -amyrin(7), and  $\delta$ -amyrone(8) respectively. CONCLUSIONS: Compounds 3, 4 and 7 are isolated from *S. lineare* for the first time, and compound 4 is isolated from genus *S. lineare* for the first time. The study has laid certain foundation for the quality evaluation of *S. lineare*.

**KEYWORDS** *Sedum lineare*; Sterols; Triterpenoids

佛甲草 *Sedum lineare* Thunb 为景天科 Crassulaceae 佛甲草属多年生草本植物,自然分布广泛,南北各省均有分布。其全草药用,具有清热解毒、散瘀消肿、止血之功效。在民间常用佛甲草治疗咽喉肿痛、痈肿、蛇咬伤、黄疸、痢疾等病症<sup>[1]</sup>。目

前报道的佛甲草属植物的化学成分有生物碱<sup>[2]</sup>、黄酮<sup>[3]</sup>、香豆素<sup>[4]</sup>、单宁<sup>[5]</sup>、甾体<sup>[6]</sup>以及三萜<sup>[7-9]</sup>等。

笔者对佛甲草全草进行了较系统的化学成分研究,从石油醚部位中分离得到了6个甾醇类化合物和2个三萜类化合

物。较贵州产药材高,与其中Cu含量较高有一定关系。而剔除与有效成分含量呈正相关的有害元素,在栽培过程中适当添加Mg、Sr、Na、Ni等4种元素能否提高滇重楼药材中4种重楼皂苷的含量,值得进一步深入研究。

## 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 2015年版. 北京:中国医药科技出版社, 2015:260.
- [2] 何俊, 张舒, 王红, 等. 滇重楼植物的研究进展[J]. 云南植物研究, 2006, 28(3):271.
- [3] 张金渝, 王元忠, 金航, 等. ICP-AES法测定滇重楼中微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 8(29):2247.
- [4] 杨永红, 戴丽军, 何昆鸿, 等. 土壤营养与人工栽培滇重楼品质相关性评价[J]. 中药材, 2010, 35(10):1557.
- [5] 黎晓敏, 贾仁勇, 王健, 等. 中药不同药性与无机元素关系

的研究[J]. 中国中药杂志, 1997, 22(8):502.

- [6] 曾白林, 陈启霞, 居明乔. 微量元素与中药功效的相关性分析[J]. 时珍国医国药, 2001, 12(7):658.
- [7] 常晓红, 李静. 浅谈中药与重金属[J]. 中国药业, 2011, 20(10):79.
- [8] 李恒. 重楼属植物[M]. 北京:科学出版社, 1998:35.
- [9] 罗静, 沈昱翔, 周浓, 等. HPLC法测定14个不同产地滇重楼中薯蓣皂苷元的含量[J]. 中国药房, 2015, 26(21):2965.
- [10] 黄训瑞. ICP-MS法测定生脉注射液中5种重金属元素的含量[J]. 中国药房, 2014, 25(17):1619.
- [11] 沈昱翔, 汪杨丽, 尹鸿翔, 等. 贵州省产滇重楼的资源调查与品质评价[J]. 华西药学杂志, 2015, 30(6):688.
- [12] 李燕, 丁春邦, 张利, 等. 四川不同产地重楼中无机元素的测定[J]. 中草药, 2009, 40(6):968.
- [13] 周浓, 张杰, 郭冬琴, 等. 三峡库区栽培重楼中重金属元素的含量与评价[J]. 环境化学, 2015, 34(9):1758.

(收稿日期:2016-02-23 修回日期:2016-03-23)

(编辑:张 静)

<sup>Δ</sup> 基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.31240045);南方医科大学青年科研人员启动基金(No.C1031887)

\* 讲师。研究方向:天然药物化学。电话:020-62789419。E-mail:lwitian@smu.edu.cn

# 通信作者:教授,硕士生导师,博士。研究方向:药用植物资源的开发与利用。电话:020-61648593。E-mail:yxie201203@126.com

物。笔者运用核磁共振技术、质谱技术,结合文献中报道的波谱数据等对其进行结构鉴定,分别为豆甾-5-烯-3 $\beta$ -醇-7-酮(1)、豆甾-5-烯-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -二醇(2)、胡萝卜苷(3)、胡萝卜苷棕榈酸酯(4)、 $\beta$ -谷甾醇(5)、豆甾-7-烯-3 $\beta$ -醇(6)、 $\delta$ -香树脂醇(7)、 $\delta$ -香树脂醇(8)。其中,化合物3、4、7为首次从该植物中分离得到,而化合物4为首次从佛甲草属植物中分离得到。

## 1 材料

### 1.1 仪器

AM-400 MHz 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); Q Exactive 型质谱仪、Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo 公司); TU-1810 型紫外-可见分光光度计(北京普析通用科技有限公司)。

### 1.2 试剂

柱色谱用硅胶、薄层色谱用硅胶(青岛海洋化工厂,粒度为200~300目);氘代核磁溶剂(德国 Merck 公司);所用试剂均为分析纯,水为超纯水。

### 1.3 药材

佛甲草全草(2013年购于安徽亳州药材市场)经南方医科大学药学院谢扬教授鉴定为真品,凭证样品(SMU-NPC-201301)存放于南方医科大学药学院天然药物化学实验室。

## 2 提取、分离和纯化

取新鲜的佛甲草全草5.0 kg,用工业乙醇回流提取3次,每次3 h。合并提取液并减压浓缩去除有机溶剂后,用水悬浮。分别用石油醚(30~60℃)、乙酸乙酯萃取。石油醚部位(10 g)反复经硅胶柱色谱,以石油醚(30~60℃)-丙酮(20:1→1:5)梯度洗脱,得4个部分(Fr. A~D)。Fr. A反复经硅胶柱色谱,以石油醚-氯仿(20:1→1:1)梯度洗脱和重结晶,分别得化合物7(80 mg)和化合物8(20 mg)。Fr. B反复经硅胶柱色谱,以石油醚(30~60℃)-氯仿(15:1→10:1)梯度洗脱,得化合物5(5.0 mg)。Fr. C经反复硅胶柱色谱以石油醚(30~60℃)-丙酮(20:1→10:1)梯度洗脱和经薄层色谱,以石油醚(30~60℃)-丙酮(15:1)洗脱,得化合物1(8.0 mg)、化合物2(4.0 mg)、化合物6(8.0 mg)。Fr. D反复经硅胶柱色谱,以石油醚(30~60℃)-丙酮(20:1→10:1)梯度洗脱,和经薄层色谱,以石油醚(30~60℃)-丙酮(15:1)等度洗脱,得化合物3(10.0 mg)、化合物4(10.0 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物1:白色针晶。ESI-MS  $m/z$  410[M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.70(1H, s, H-6), 3.69(1H, m, H-3), 1.21(3H, s, H-19), 0.93(3H, d,  $J$ =6.5 Hz, H-21), 0.69(3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 36.3(C-1), 31.1(C-2), 70.4(C-3), 41.7(C-4), 165.2(C-5), 126.0(C-6), 202.4(C-7), 45.4(C-8), 49.9(C-9), 38.2(C-10), 21.2(C-11), 38.6(C-12), 41.7(C-13), 49.9(C-14), 26.0(C-15), 28.5(C-16), 54.6(C-17), 11.9(C-18), 17.2(C-19), 36.0(C-20), 18.9(C-21), 33.9(C-22), 26.0(C-23), 45.8(C-24), 29.1(C-25), 19.7(C-26), 19.0(C-27), 23.0(C-28), 11.9(C-29)。与文献[6]对照,其波谱数据完全一致,可确定该化合物为豆甾-5-烯-3 $\beta$ -醇-7-

酮(Stigmaster-5-ene-3 $\beta$ -ol-7-one)。

化合物2:白色粉末。ESI-MS  $m/z$  412[M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.32(1H, d,  $J$ =5.6 Hz, H-6), 3.86(1H, m, H-7), 3.59(1H, m, H-3), 1.01(3H, s, H-19), 0.90(3H, d,  $J$ =6.4 Hz, H-21), 0.70(3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 36.9(C-1), 31.3(C-2), 71.3(C-3), 41.9(C-4), 146.2(C-5), 123.8(C-6), 65.3(C-7), 31.3(C-8), 42.2(C-9), 37.5(C-10), 20.7(C-11), 39.1(C-12), 42.1(C-13), 49.4(C-14), 24.2(C-15), 28.2(C-16), 55.7(C-17), 11.6(C-18), 18.2(C-19), 36.1(C-20), 18.8(C-21), 33.9(C-22), 25.9(C-23), 45.8(C-24), 29.2(C-25), 19.7(C-26), 19.0(C-27), 23.0(C-28), 12.0(C-29)。与文献[6]对照,其波谱数据完全一致,可确定该化合物为豆甾-5-烯-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -二醇(Stigmaster-5-ene-3 $\beta$ ,7 $\alpha$ -diol)。

化合物3:白色粉末。ESI-MS  $m/z$  414[M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.35(1H, br.d,  $J$ =5.8 Hz, H-6), 4.99(1H, d,  $J$ =7.6 Hz, H-1'), 3.59(1H, m, H-3), 0.96(3H, s, H-19), 0.92(3H, d,  $J$ =6.4 Hz, H-21), 0.65(3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 36.6(C-1), 28.2(C-2), 77.4(C-3), 38.7(C-4), 140.9(C-5), 121.6(C-6), 31.8(C-7), 31.8(C-8), 50.0(C-9), 36.6(C-10), 20.6(C-11), 38.7(C-12), 42.3(C-13), 55.8(C-14), 25.8(C-15), 28.2(C-16), 56.6(C-17), 12.1(C-18), 12.2(C-19), 35.9(C-20), 19.0(C-21), 29.6(C-22), 33.8(C-23), 45.6(C-24), 28.2(C-25), 19.3(C-26), 19.5(C-27), 23.0(C-28), 20.0(C-29), 101.2(C-1'), 73.9(C-2'), 77.4(C-3'), 70.5(C-4'), 77.1(C-5'), 61.5(C-6')。与文献[10]对照,其波谱数据完全一致,可确定该化合物为胡萝卜苷(Daucosterol)。

化合物4:白色无定型粉末。EI-MS  $m/z$  396[M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.38(1H, br.d,  $J$ =6.0 Hz, H-6), 4.40(1H, d,  $J$ =7.2 Hz, H-1'), 3.39(1H, m, H-3), 1.01(3H, s, H-19), 0.90(3H, d,  $J$ =6.4 Hz, H-21), 0.70(3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 37.2(C-1), 28.2(C-2), 79.6(C-3), 38.8(C-4), 140.3(C-5), 122.1(C-6), 31.9(C-7), 31.9(C-8), 50.1(C-9), 36.7(C-10), 20.1(C-11), 39.7(C-12), 42.3(C-13), 56.7(C-14), 24.2(C-15), 28.2(C-16), 56.1(C-17), 11.0(C-18), 20.1(C-19), 36.1(C-20), 18.8(C-21), 33.9(C-22), 26.1(C-23), 45.8(C-24), 29.1(C-25), 20.1(C-26), 18.8(C-27), 23.3(C-28), 11.0(C-29), 101.2(C-1'), 75.1(C-2'), 78.7(C-3'), 70.2(C-4'), 76.7(C-5'), 62.4(C-6'), 1745(C-1''), 34.2(C-2''), 25.1(C-3''), 29.2~29.6(C-3''~C-13''), 31.9(C-14''), 22.1(C-15''), 13.2(C-16'')。与文献[11-12]对照,其波谱数据完全一致,可确定该化合物为胡萝卜苷棕榈酸酯(Daucosterol palmitate)。

化合物5:白色粉末。EI-MS  $m/z$  414[M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 5.35(1H, br.d,  $J$ =5.6 Hz, H-6), 3.51(1H, m, H-3), 1.03(3H, s, H-19), 0.92(1H, d,  $J$ =6.5 Hz, H-21), 0.68(3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 37.2(C-1), 31.6(C-2), 71.8(C-3), 42.3(C-4), 140.7(C-5), 121.7(C-6), 31.9

(C-7), 31.9(C-8), 50.1(C-9), 36.1(C-10), 21.0(C-11), 28.2(C-12), 42.3(C-13), 56.7(C-14), 24.2(C-15), 39.7(C-16), 56.0(C-17), 11.9(C-18), 19.3(C-19), 36.5(C-20), 18.7(C-21), 33.9(C-22), 26.0(C-23), 45.8(C-24), 29.1(C-25), 19.0(C-26), 19.8(C-27), 23.0(C-28), 11.8(C-29)。与文献[11]对照,其波谱数据完全一致,可确定该化合物为 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

化合物6:白色粉末。EI-MS  $m/z$  396[M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) $\delta$ : 5.70(1H, s, H-6), 3.69(1H, m, H-3), 1.21(3H, s, H-19), 0.93(3H, d,  $J=6.5$  Hz, H-21), 0.69(3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) $\delta$ : 37.2(C-1), 31.6(C-2), 72.0(C-3), 38.8(C-4), 40.3(C-5), 30.0(C-6), 117.6(C-7), 140.0(C-8), 50.1(C-9), 34.8(C-10), 21.7(C-11), 39.7(C-12), 43.8(C-13), 55.7(C-14), 23.2(C-15), 28.2(C-16), 56.1(C-17), 12.0(C-18), 13.0(C-19), 36.8(C-20), 18.8(C-21), 33.9(C-22), 26.1(C-23), 45.8(C-24), 29.1(C-25), 19.4(C-26), 19.8(C-27), 23.3(C-28), 12.0(C-29)。与文献[6]对照,其波谱数据完全一致,可确定该化合物为豆甾-7-烯-3 $\beta$ -醇(Stigmaster-7-ene-3 $\beta$ -ol)。

化合物7:白色粉末。EI-MS  $m/z$  426[M]<sup>+</sup>, 411[M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) $\delta$ : 1.19(3H, s), 1.11(3H, s), 1.05(3H, s), 1.04(3H, s), 0.96(6H, s), 0.91(3H, s), 0.72(3H, s); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) $\delta$ : 38.6(C-1), 27.3(C-2), 79.0(C-3), 38.6(C-4), 55.3(C-5), 18.4(C-6), 34.8(C-7), 41.0(C-8), 50.7(C-9), 37.2(C-10), 21.7(C-11), 26.5(C-12), 134.3(C-13), 44.6(C-14), 25.0(C-15), 36.6(C-16), 34.5(C-17), 133.1(C-18), 39.3(C-19), 33.3(C-20), 35.4(C-21), 38.8(C-22), 28.0(C-23), 17.6(C-24), 15.4(C-25), 16.3(C-26), 21.3(C-27), 24.0(C-28), 32.2(C-29), 23.7(C-30)。与文献[7]对照,其波谱数据完全一致,可确定该化合物为 $\delta$ -香树脂醇( $\delta$ -amyrin)。

化合物8:白色针晶。EI-MS  $m/z$  424[M]<sup>+</sup>, 409[M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) $\delta$ : 3.23(1H, m, H-3), 1.18(3H, s), 1.03(3H, s), 1.01(3H, s), 0.96(3H, s), 0.88(6H, s), 0.79(3H, s), 0.72(3H, s); <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) $\delta$ : 39.3(C-1), 34.1(C-2), 218.2(C-3), 47.1(C-4), 54.8(C-5), 19.8(C-6), 26.5(C-7), 40.9(C-8), 49.9(C-9), 36.9(C-10), 22.2(C-11), 26.5(C-12), 134.0(C-13), 44.7(C-14), 25.0(C-15), 36.5(C-16), 34.5(C-17), 133.6(C-18), 39.6(C-19), 33.3(C-20), 35.4(C-21), 38.6(C-22), 21.2(C-23), 26.9(C-24), 16.3(C-25), 17.6(C-26), 21.2(C-27), 24.0(C-28), 23.7(C-29), 32.3(C-30)。与文献[13]对照,其波谱数据完全一致,可确定该化合物为 $\delta$ -香

树脂醇( $\delta$ -amyrone)。

#### 4 讨论

本研究从佛甲草中分离得到8个化合物,其中化合物3、4、7为首次从该植物中发现,而化合物4为首次从佛甲草属植物中发现。甾醇类化合物1、2、5、6在佛甲草相关研究中有报道。三萜类化合物7、8曾经从同属植物垂盆草*S. sarmentosum*中分离得到。由此表明,甾醇类化合物和三萜类化合物是佛甲草属植物的代表性成分,可以作为化学分类学的重要依据之一。

#### 参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 142.
- [2] Kang TH, Pae HO, Yoo JC, *et al.* Antiproliferative effects of alkaloids from *Sedum sarmentosum* on murine and human hepatoma cell lines[J]. *J Ethnopharmacol*, 2000, 70(2): 177.
- [3] Thuong PT, Kang HJ, Na M, *et al.* Anti-oxidant constituents from *Sedum takesimensense*[J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(19): 2432.
- [4] Gumenyuk LA, Komissarenko NF, Batyuk VS, *et al.* Coumarins of some species of the genus *Sempervivum* and *Sedum*[J]. *Khim Prir Soedin*, 1971, 7(3): 369.
- [5] 强毅, 王政军, 陈克克, 等. 费菜多酚含量的测定及体外抗菌活性研究[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(5): 53.
- [6] 牛晓峰, 刘霞, 潘兰, 等. 佛甲草中甾醇类成分研究[J]. *中国中药杂志*, 2011, 36(10): 1319.
- [7] He AM, Wang MS, Hao HY, *et al.* Hepatoprotective triterpenes from *Sedum sarmentosum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(8): 2607.
- [8] 梁侨丽, 徐连民, 张颖健, 等. 垂盆草化学成分的研究[J]. *中草药*, 2001, 32(4): 305.
- [9] Niu XF, Liu X, Pan L, *et al.* Oleanene triterpenes from *Sedum lineare* Thunb [J]. *Fitoterapia*, 2011, 82(7): 960.
- [10] 徐海波, 张晓维, 孙超, 等. 小黄紫堇的化学成分研究[J]. *中国药房*, 2013, 24(35): 3321.
- [11] 刘旭阳, 谢郁峰, 张慧, 等. 多枝雾水葛化学成分[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2014, 20(6): 43.
- [12] 邓才彬, 谢庆娟, 曲中堂. 余甘子化学成分研究[J]. *中国药房*, 2009, 20(27): 2120.

(收稿日期: 2016-01-01 修回日期: 2016-02-15)

(编辑: 张静)

《中国药房》杂志——RCCSE 中国核心学术期刊, 欢迎投稿、订阅