

喜光花叶的化学成分研究 (I)

唐 贝, 陈光英*, 宋小平*, 韩长日, 钟琼芯

海南师范大学化学与化工学院 省部共建-热带药用植物化学教育部重点实验室, 海南 海口 571158

摘要: 目的 研究喜光花 *Actephila merrilliana* 叶中的化学成分。方法 采用各种柱色谱方法进行分离, 通过理化方法和波谱数据进行结构鉴定。结果 分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 2-甲氧基咕吨酮 (2-methoxy-9H-xanthen-9-one, **1**)、2-羟基咕吨酮 (2-hydroxy-9H-xanthen-9-one, **2**)、喹啉 (quinoline, **3**)、香草醛 (3-methoxy-4-hydroxy-benzaldehyde, **4**)、邻苯二甲酸正辛酯 (di-*n*-octyl phthalate, **5**)、邻苯二甲酸二(2-乙基-己基)酯 [bis (2-ethylhexyl) phthalate, **6**]、 β -萘酚 (β -naphthol, **7**)、丁香醛 (3,5-dimethoxy-4-hydroxy-benzaldehyde, **8**)、羽扇豆醇 (lupeol, **9**)、鹅掌楸碱 (liriodenine, **10**)、异吴茱萸脑 (isoevodionol, **11**)、腺嘌呤 (adenine, **12**)、丁二酸 (succinic acid, **13**)。结论 以上所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 喜光花; 喜光花属; 2-羟基咕吨酮; 2-甲氧基咕吨酮; 异吴茱萸脑

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)04-0645-04

Chemical constituents in leaves of *Actephila merrilliana* (I)

TANG Bei, CHEN Guang-ying, SONG Xiao-ping, HAN Chang-ri, ZHONG Qiong-xin

Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the leaves of *Actephila merrilliana*. **Methods** The compounds were isolated and purified by repeated column chromatography and their structures were identified by physicochemical properties and spectroscopic analysis. **Results** Thirteen compounds were identified as 2-methoxy-9H-xanthen-9-one (**1**), 2-hydroxy-9H-xanthen-9-one (**2**), quinoline (**3**), 3-methoxy-4-hydroxy-benzaldehyde (**4**), di-*n*-octyl phthalate (**5**), bis (2-ethylhexyl) phthalate (**6**), β -naphthol (**7**), 3,5-dimethoxy-4-hydroxy-benzaldehyde (**8**), lupeol (**9**), liriodenine (**10**), isoevodionol (**11**), adenine (**12**), and succinic acid (**13**). **Conclusion** All compounds are reported for the first time from the plants of *Actephila* Blume.

Key words: *Actephila merrilliana* Chun; *Actephila* Blume; 2-hydroxy-9H-xanthen-9-one; 2-methoxy-9H-xanthen-9-one; isoevodionol

喜光花 *Actephila merrilliana* Chun 为大戟科喜光花属植物, 是分布于海南的特有植物。国外学者从其同属植物毛喜光花 *Actephila excelsa* (Dalzell) Müll. Arg. 甲醇粗提液中分离得到 2 个新型芳构化三萜, actephilol A1 和 epiactephilol A2^[1]。宋小平等^[2]用 GC-MS 联用确定了喜光花叶挥发油中的 19 种化学成分, 主要含烷和烯、醇类。阚素琴等^[3]用 GC-MS 联用确定了喜光花果挥发油中的 32 种成分, 主要成分为酯、酮、烯、醇类。本课题组对一系列热带药用植物进行抗肿瘤活性筛选研究中发现, 喜光花叶的石油醚和氯仿部位提取物具有抗肿瘤活性。为了

进一步寻找具有抗癌活性的先导化合物, 本实验对其叶的化学成分进行了研究, 得到 13 个化合物, 分别鉴定为 2-甲氧基咕吨酮 (2-methoxy-9H-xanthen-9-one, **1**)、2-羟基咕吨酮 (2-hydroxy-9H-xanthen-9-one, **2**)、喹啉 (quinoline, **3**)、香草醛 (3-methoxy-4-hydroxyl-benzaldehyde, **4**)、邻苯二甲酸正辛酯 (di-*n*-octyl phthalate, **5**)、邻苯二甲酸二(2-乙基-己基)酯 [bis (2-ethylhexyl) phthalate, **6**]、 β -萘酚 (β -naphthol, **7**)、丁香醛 (3,5-dimethoxy-4-hydroxy-benzaldehyde, **8**)、羽扇豆醇 (lupeol, **9**)、鹅掌楸碱 (liriodenine, **10**)、异吴茱萸脑 (isoevodionol, **11**)、腺嘌呤 (adenine,

收稿日期: 2010-08-01

基金项目: 国家自然科学基金资助课题 (20862005); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-08-0656); 海南省自然科学基金 (60896)

作者简介: 唐 贝 (1986—), 男, 江苏省徐州市人, 在读硕士研究生。Tel: 13098916887 E-mail: tangbei.2010@163.com

*通讯作者 陈光英 E-mail: chgying123@163.com

宋小平 E-mail: sxp628@126.com

12)、丁二酸 (succinic acid, 13)。所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV 400 MHz 超导核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司), 紫外分析暗箱 YOKO-ZX (武汉药科新技术开发有限公司), 4001N 电子天平 (上海民桥精密科技仪器有限公司), BSZ-100 自动部分收集器 (上海青浦沪西仪器有限公司), EZ Purifier 中低压制备色谱 (上海利德化工科技有限公司), 液相色谱: 依利特 P230 高压恒流泵, EC2000 色谱工作站 (大连依利特分析仪器有限公司), 葡聚糖 LH-20 凝胶 Sephadex LH-20 (Amersham Biosciences 公司), 色谱柱 (各种规格普通玻璃加压柱), 旋转蒸发仪 (日本 EYELA 公司 N-1001 型), 所用试剂均为分析纯。喜光花叶于 2009 年采于海南省三亚市, 经海南师范大学生命科学院钟琼芯副教授鉴定为喜光花 *Actephila merrilliana* Chun 的叶, 标本存于热带药用植物化学省部共建重点实验室。

2 提取和分离

取喜光花叶 14 kg, 粉碎得粉末, 用 75%乙醇浸泡, 加热回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩, 得黑色浸膏。浸膏用水溶解后依次用等体积石油醚 (沸程 60~90 °C)、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇反复多次萃取。萃取液减压浓缩得石油醚部位 140 g、氯仿部位 65 g、醋酸乙酯部位 50 g、正丁醇部位 107 g。其中, 石油醚和氯仿部位分别经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 纯化, 制备薄层色谱、重结晶等方法从石油醚部位分离得到化合物 1 (3.58 mg)、2 (10.24 mg)、3 (15.37 mg)、4 (13.55 mg)、5 (8.33 mg)、6 (7.65 mg)、7 (16.43 mg)、8 (3.85 mg), 氯仿部位分离得到化合物 9 (4.74 mg)、10 (5.36 mg)、11 (6.93 mg)、12 (16.98 mg)、13 (12.36 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色晶体 (氯仿), 易溶于氯仿、醋酸乙酯、丙酮, 5%三氯化铁-乙醇溶液中显墨绿色, 5%硫酸-乙醇溶液中显黄色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.54 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-1), 7.35 (1H, dd, *J* = 9.1 Hz, 3.2 Hz, H-3), 7.63 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-4), 7.50 (1H, dd, *J* = 8.8, 0.8 Hz, H-5), 7.71 (1H, ddd, *J* = 8.0, 7.4, 1.6 Hz, H-6), 7.46 (1H, ddd, *J* = 7.7, 7.4, 1.0 Hz, H-7), 8.36 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-8), 3.93 (3H, s, MeO)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 156.2 (C-2), 156.0 (C-4b), 151.0 (C-4a), 134.6 (C-6), 126.7

(C-8), 124.9 (C-3), 124.7 (C-7), 122.2 (C-8b), 121.2 (C-8a), 119.4 (C-4), 117.9 (C-5), 105.9 (C-1), 55.9 (MeO), 177.1 (C-9)。以上理化性质及波谱数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 1 为 2-甲氧基咕吨酮。

化合物 2: 黄色固体粉末 (氯仿-丙酮), 易溶于氯仿、丙酮。5%硫酸-乙醇溶液中显黄色, 5%三氯化铁-乙醇溶液中显墨绿色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.33 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-8), 7.72 (1H, ddd, *J* = 8.0, 7.2, 1.6 Hz, H-6), 7.69 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-4), 7.51 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-1), 7.46 (1H, d, *J* = 9.2 Hz, H-5), 7.4 (1H, t, *J* = 8.0, 6.8 Hz, H-7), 7.34 (1H, dd, *J* = 8.8, 2.8 Hz, H-3)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 177.3 (C-9), 156.3 (C-2), 156.2 (C-4b), 152.3 (C-4a), 134.8 (C-6), 126.7 (C-8), 125.1 (C-3), 124.2 (C-7), 122.3 (C-8b), 122.3 (C-8a), 119.6 (C-4), 118.0 (C-5), 109.9 (C-1)。以上理化性质及波谱数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 2 为 2-羟基咕吨酮。

化合物 3: 白色固体粉末 (氯仿), 易溶于氯仿, 碘化铋钾反应呈阳性, 示为生物碱成分。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.93 (1H, dd, *J* = 4.4, 1.6 Hz), 8.18 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 8.12 (1H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.83 (1H, d, *J* = 8.4 Hz), 7.73 (1H, dt, *J* = 8.4, 1.6 Hz), 7.58 (1H, dt, *J* = 8.4, 1.2 Hz), 7.41 (1H, dd, *J* = 8.4, 4.4 Hz)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 150.4 (C-2), 148.3 (C-9), 136.1 (C-4), 129.4 (C-7), 129.3 (C-8), 128.3 (C-10), 127.7 (C-5), 126.5 (C-6), 121.0 (C-3)。以上理化性质及波谱数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 3 为喹啉。

化合物 4: 白色针晶 (氯仿), 5%硫酸-乙醇溶液中显黄色, 5%三氯化铁-乙醇溶液中显紫黑色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.77 (1H, s, CHO), 7.40 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.8 Hz), 7.38 (1H, d, *J* = 1.8 Hz), 6.99 (1H, d, *J* = 8.1 Hz), 3.90 (3H, s, -OCH₃)。以上理化性质及波谱数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 4 为香草醛。

化合物 5: 白色固体粉末 (氯仿-丙酮)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 0.89 (6H, t), 1.25~1.32 (16H, m), 1.42 (4H), 1.69 (4H), 4.23 (4H, t), 7.50~7.54 (2H, m), 7.69~7.72 (2H, m)。以上理化性质及波谱数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 5 为邻苯二甲酸正辛酯。

化合物 **6**: 白色固体粉末 (氯仿)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.72 (2H, dd, $J = 5.6, 3.2$ Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, dd, $J = 5.6, 3.2$ Hz, H-4, 5), 4.23 (4H, m, $J = 6.0$ Hz, H-1, 1''), 1.70 (2H, m, H-2', 2''), 1.32~1.47 (16H, m), 0.92 (6H, t, $J = 7.2$ Hz), 0.90 (6H, t, $J = 6.8$ Hz)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 167.7 (s, $2 \times \text{C=O}$), 132.5 (C-1, 2), 128.8 (C-4, 5), 130.9 (C-3, 6), 68.2 (C-1', 1''), 38.8 (C-2', 2''), 30.3 (C-3', 3''), 28.9 (C-4', 4''), 23.0 (C-5', 5''), 14.0 (C-6', 6''), 23.8 (C-a', a''), 10.9 (C-b', b'')。以上理化性质及波谱数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为邻苯二甲酸-二(2-乙基-己基)酯。

化合物 **7**: 白色固体粉末 (氯仿-甲醇), 易溶于氯仿, 5%三氯化铁-乙醇溶液中显紫色, 5%硫酸-乙醇溶液中显粉红色。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.16 (1H, d, $J = 2.4$ Hz), 5.59 (1H, br s, -OH), 7.10 (1H, dd, $J = 2.4$ Hz, $J = 8.8$ Hz), 7.67 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.75 (2H, t, H-5, 8), 7.33 (1H, dt, $J = 1.2$ Hz, H-6), 7.44 (1H, dt, $J = 1.2$ Hz, $J = 6.8$ Hz, H-7)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 109.5 (C-1), 153.2 (C-2), 117.7 (C-3), 129.8 (C-4), 127.7 (C-5), 123.6 (C-6), 126.5 (C-7), 125.9 (C-8), 134.5 (C-9), 128.9 (C-10)。以上理化性质及波谱数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为 β -萘酚。

化合物 **8**: 淡黄色固体粉末 (丙酮), 5%硫酸-乙醇溶液中显棕色, 5%三氯化铁-乙醇溶液中显墨绿色。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.82 (1H, s, -CHO), 7.16 (2H, s, H-2, 6), 6.05 (1H, s, $\text{C}_4\text{-OH}$), 3.97 (6H, s, $\text{C}_3\text{-OCH}_3$, $\text{C}_5\text{-OCH}_3$)。以上理化性质及波谱数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为丁香醛。

化合物 **9**: 白色固体粉末, 不溶于水, 易溶于乙醚、苯、石油醚、热乙醇, 5%硫酸-乙醇溶液中显红色。经 TLC 鉴定, 其 Rf 值和显色行为与对照品完全一致, 且混合熔点不下降, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为羽扇豆醇。

化合物 **10**: 棕黄色固体粉末 (氯仿), 易溶于氯仿、丙酮, 碘化铋钾显棕黄色, 推测该化合物为生物碱类。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.16 (1H, s), 7.76 (1H, d, $J = 5.2$ Hz), 8.58 (1H, d, $J = 7.6$ Hz), 8.88 (1H, d, $J = 5.2$ Hz), 7.58 (1H, t, $J = 7.2$ Hz), 7.73 (1H, t, $J = 8.4$ Hz), 8.62 (1H, d, $J = 7.6$ Hz), 6.36 (2H,

s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 152.6 (C-1), 110.2 (C-1a), 134.8 (C-1b), 162.8 (C-2), 102.3 (C-3), 143.9 (C-3a), 127.8 (C-4), 138.4 (C-5), 144.4 (C-6a), 181.4 (C-7), 129.9 (C-7a), 131.5 (C-8), 130.3 (C-9), 123.9 (C-10), 129.9 (C-11), 134.8 (C-11a), 107.2 (O- $\text{CH}_2\text{-O}$)。以上理化性质及波谱数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为鹅掌楸碱。

化合物 **11**: 黄色固体粉末 (氯仿), 5%三氯化铁-乙醇溶液中显棕色, 碘化铋钾中显淡黄色, 5%硫酸-乙醇溶液中显黑色。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.65 (1H, d, $J = 10$ Hz), 5.45 (1H, d, $J = 10$ Hz), 14.28 (1H, s, -OH), 5.87 (1H, s), 1.44 (6H, s), 2.59 (3H, s), 3.84 (3H, s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 78.2 (C-2), 125.3 (C-3), 116.0 (C-4), 160.2 (C-5), 102.7 (C-6), 161.8 (C-7), 91.1 (C-8), 162.9 (C-9), 105.7 (C-10), 28.4 (2- CH_3), 203.2 (C=O), 32.99 (CH_3), 55.6 (CH_3O)。以上理化性质及波谱数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为异吴茱萸脑。

化合物 **12**: 白色固体粉末 (甲醇), 易溶于 DMSO。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 8.11 (1H, s, H-8), 8.09 (1H, s, H-2), 7.06 (2H, br s, - NH_2)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 152.7 (C-2), 155.2 (C-4), 117.3 (C-5), 152.3 (C-6), 139.8 (C-8)。以上理化性质及波谱数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为腺嘌呤。

化合物 **13**: 无色针晶 (甲醇), 溴甲酚蓝显色有黄色斑点。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.51 (4H, s)。其薄层行为在多个色谱系统下与丁二酸一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为丁二酸。

参考文献

- [1] Ovenden S P B, Alex L S, Robert P G, *et al.* Actephilol A and epiactephilol A: two novel aromatic terpenoids isolated from *Actephila excelsa* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42(43): 7695-7697.
- [2] 宋小平, 毕和平, 韩长日. 喜光花叶挥发油的化学成分研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2007, 19(2): 254-255.
- [3] 阚素琴, 郭新东, 陈光英, 等. 喜光花果挥发油化学成分的 GC-MS 分析 [J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(33): 16380-16381.
- [4] Monache F D, Macquhae M M, Monache G D, *et al.* Xanthonolignolignoids and other constituents of the roots of *Vismia guaramirangae* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(1): 227-232.

- [5] Philip W W, Gunasekera S P. Carbon-13 NMR study of naturally occurring xanthenes [J]. *Org Magn Res*, 1977, 9(11): 631-632.
- [6] Yehia A I. Flash vacuum pyrolysis of azo and nitrosophenols: new routes towards hydroxyaryl nitrenes and their reactions [J]. *Tetrahedron*, 2003, 59(29): 5425-5430.
- [7] 王楠, 李占林, 华会明. 黑老虎根化学成分的研究 [J]. *中草药*, 2010, 41(2): 195-197.
- [8] Satam J R, Gawande M B, Deshpande S S, *et al.* $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$: Efficient, chemoselective, and reusable catalyst for acylation of alcohols, phenols, and amines at room temperature [J]. *Synth Commun*, 2007, 37(17): 3011-3020.
- [9] 罗娅君, 肖新峰, 王照丽. 大叶金花草化学成分的研究 (II) [J]. *中草药*, 2009, 40(2): 190-192.
- [10] Morley J A, Woolsey N F. Metal arene complexes in organic synthesis hydroxylation, trimethylsilylation, and carbethoxylation of some polycyclic aromatic hydrocarbons utilizing η^6 -arene-chromium tricarbonyl complexes [J]. *J Org Chem*, 1992, 57(24): 6487-6493.
- [11] Ren Y, Zhang D W, Dai S J. Chemical constituents from *Solanum lyratum* [J]. *中国天然药物*, 2009, 7(3): 203-204.
- [12] 包淑云, 林文翰. 红树植物尖瓣海莲的化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2006, 31(14): 1168-1171.
- [13] Chen Z F, Liu Y C, Liu L M, *et al.* Potential new inorganic antitumour agents from combining the anticancer traditional Chinese medicine (TCM) lirioidenine with metal ions, and DNA binding studies [J]. *Datton Trans*, 2009, 1(2): 262-272.
- [14] Lee Y R, Xia L X. Concise total synthesis of biologically interesting pyranochalcone natural products: citrunobin, boesenbergin A, boesenbergin B, xanthohumol C, and glabrachromene [J]. *Synthesis*, 2007, 20: 3240-3246.
- [15] 高锦明, 沈杰, 杨雪, 等. 黄白红菇的化学成分 [J]. *云南植物研究*, 2001, 23(3): 385-393.
- [16] 李丽, 孙洁, 孙敬勇, 等. 马尾松花粉化学成分研究 [J]. *中草药*, 2010, 41(4): 530-532.

郑重声明

天津中草药杂志社（出版《中草药》、*Chinese Herbal Medicines* (CHM)、《现代药物与临床》、《药物评价研究》4 本期刊）未与任何单位或个人签署版面合作及论文代理发表协议，凡是以天津中草药杂志社及其所属期刊的名义进行的版面合作及论文代理发表等非法活动，均严重侵害了天津中草药杂志社的合法权益，天津中草药杂志社将保留对其采取法律行动的权利，特此郑重声明。

希望广大作者、读者认准天津中草药杂志社门户网站“www.中草药杂志社.中国或 www.tiprpress.com”，切勿上当受骗；若发现假冒天津中草药杂志社及所属期刊的情况，请检举揭发。

Tel: 022-27474913 E-mail: zcy@tiprpress.com

天津中草药杂志社