

青钱柳中的酚类化学成分

舒任庚, 舒积成

(江西中医学院 现代中药制剂教育部重点实验室, 江西 南昌 330004)

青钱柳 *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinsk.

是胡桃科青钱柳属植物, 具有降血糖、降血脂、降血压、抗氧化、抗衰老、提高机体免疫力等功效。以叶入药, 江西民间长期以来取其叶片制茶叶饮料, 具有多种保健作用。为了寻找青钱柳的有效成分, 阐明其作用的物质基础, 为青钱柳资源的合理开发和利用提供科学依据, 笔者对青钱柳的酚类化学成分进行了研究。利用柱色谱等方法从其嫩叶提取物中分离到6个酚类化合物, 经理化性质和光谱分析鉴定了结构, 分别为原儿茶酸(I)、香草酸(II)、反式对羟基桂皮酸(III)、岩白菜内酯(IV)、3'-O-(E-4-coumaroyl)-quinic acid(V)和5'-O-(E-4-coumaroyl)-quinic acid(VI), 除香草酸外其余均是首次从青钱柳属植物分离得到。

1 仪器与材料

熔点用 Boetius 熔点测定仪测定(温度计未校正); $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 分别用 Bruker DRX-500 及 Bruker DPX-300 型超导核磁共振波谱仪测定, TMS 为内标; ESI-MS 由 Autospec-Ulma-Tof 质谱仪测定; 高效液相色谱仪(Waters 公司); 三用紫外分析仪(上海顾村电光仪器厂), Sephadex LH-20 (瑞典法玛西亚公司), 硅胶(青岛海洋化工厂)。溶剂: 甲醇、正丁醇、丙酮、醋酸乙酯、氯仿、石油醚, 均为分析纯。青钱柳叶采集于江西省修水县。经江西中医学院中药系刘庆华老师鉴定为青钱柳 *C. paliurus* (Batal.) Iljinsk.。

2 分离与提取

青钱柳干叶 8 kg, 85%乙醇渗漉提取2周, 合并滤液, 减压浓缩得浸膏。浸膏加适量水, 分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 将各萃取部位减压浓缩得浓浸膏。醋酸乙酯部分经反复硅胶柱色谱、凝胶柱色谱法分离得到化合物 I (50 mg)、II (25 mg)、III (27 mg)、IV (13 mg)、V (16 mg)、VI (9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶(甲醇), FeCl_3 显阳性, mp 143~145 $^{\circ}\text{C}$ 。Positive ESI-MS m/z : 155 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 177 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 331 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 12.24 (-COOH), 9.62 ($\text{C}_4\text{-OH}$), 9.27 ($\text{C}_3\text{-OH}$), 7.34 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 7.30 (1H, dd, $J=8.2, 2.0$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ : 167.5 (-COOH), 150.2 (C-4), 145.1 (C-3), 122.2 (C-6), 121.9 (C-1), 116.8 (C-5), 115.4 (C-2)。根据以上数据可以推定化合物 I 为原儿茶酸。

化合物 II: 无色针晶(甲醇), FeCl_3 显阳性, mp 208~209.5 $^{\circ}\text{C}$ 。ESI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献一致^[1], 鉴定化合物 II 为香草酸。

化合物 III: 无色针晶(甲醇), FeCl_3 显阳性, mp 210~212 $^{\circ}\text{C}$ 。ESI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献一致^[2], 鉴定化合物 III 为反式对羟基桂皮酸。

化合物 IV: 无色方晶(甲醇), FeCl_3 显阳性, mp 281~282 $^{\circ}\text{C}$ 。Positive ESI-MS m/z : 329 $[\text{M}+1]^+$, negative ESI-MS m/z : 327 $[\text{M}-1]^+$; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 9.76 (3-OH), 8.45 (5-OH), 6.99 (1H, s, H-6), 4.95 (1H, d, $J=10.5$ Hz, H-1'), 3.99 (1H, dd, $J=10.5, 9.6$ Hz, H-2'), 3.84 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-6'a), 3.77 (3H, s, -OCH₃), 3.64 (1H, t-like, $J=9.0$ Hz, H-3'), 3.56 (1H, m, H-6'b), 3.54 (1H, m, H-5'), 3.19 (1H, t-like, $J=9.0$ Hz, H-4')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 163.8 (C-7), 151.4 (C-5), 148.6 (C-3), 140.9 (C-4), 118.4 (C-1), 116.2 (C-2), 109.7 (C-6), 81.9 (C-5'), 80.0 (C-3'), 73.8 (C-2'), 72.2 (C-1'), 70.8 (C-4'), 61.1 (C-6'), 60.0 (-OCH₃)。以上数据与文献一致^[3], 鉴定化合物 IV 为岩白菜内酯。

化合物 V: 无色粉末(甲醇), FeCl_3 显阳性, mp 247~248 $^{\circ}\text{C}$ 。Positive ESI-MS m/z : 361 $[\text{M}+23]^+$;

收稿日期: 2006-08-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20162002)

作者简介: 舒任庚(1964—), 男, 博士、教授、硕士生导师, 长期从事天然药物活性成分的研究和教学工作, 在该领域已发表论文 30 余篇, 获省部级奖 2 项。 Tel: (0791)7118657 Fax: (0791)7118658 E-mail: shrug@163.com

377[M+39]⁺, 699[2M+23]⁺; [α]_D²⁰ - 51.8° (1.04 mg/mL, MeOH); TLC [silica gel, CHCl₃-MeOH (3:1)] R_f = 0.38; ¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 10.00 (Ar-OH), 7.53 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, 6), 7.49 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-α), 6.79 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.27 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-β), 5.04~5.11 (1H, 像六重峰, H-3'), 4.90 (C₄'-OH), 4.77 (C₁'-OH), 3.92 (1H, m, H-5'), 3.56 (1H, dd, J = 7.0, 2.7 Hz, H-4'), 2.02~1.93 (3H, m, H-2'a, e, 6'e), 1.78 (1H, dd, J = 13.2, 7.5 Hz, H-6'a); ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75 MHz) δ: 175.0 (-COOH), 166.0 (>C=O), 159.9 (C-4), 144.7 (C-α), 130.4 (C-2, 6), 125.4 (C-1), 115.9 (C-3, 5), 114.7 (C-β), 73.7 (C-1'), 71.0 (C-5'), 70.7 (C-3'), 68.4 (C-4'), 37.4 (C-6'), 36.6 (C-2'). 以上数据与文献一致^[4], 鉴定化合物 V 为 3'-O-(E-4-coumaroyl)-quinic acid.

化合物 VI: 无色粉末 (甲醇), FeCl₃ 显阳性, mp 193~194 °C. [α]_D²⁰ - 7.2° (0.6 mg/mL, MeOH); Positive ESI-MS m/z: 339 [M+1]⁺, 361 [M+23]⁺, 377 [M+39]⁺, 699 [2M+23]⁺; TLC [silica gel, CHCl₃-MeOH (3:1)] R_f = 0.30; ¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 12.39 (-OH), 10.00 (-OH), 7.53 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2, 6), 7.49 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-α), 6.79 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3,

5), 6.27 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-β), 5.53 (1H, br s, C₃'-OH), 5.06~5.10 (1H, 像六重峰, H-5'), 4.90 (1H, d, J = 4.2 Hz, C₄'-OH), 4.77 (1H, br s, C₁'-OH), 3.94 (1H, m, H-3'), 3.56 (1H, dd, J = 8.6, 3.0 Hz, H-4'), 2.04~1.96 (3H, m, H-2'a, e, 6'e), 1.78 (1H, dd, J = 13.2, 7.5 Hz, H-6'a); ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75 MHz) δ: 175.1 (-COOH), 166.0 (-CO), 160.0 (C-4), 144.7 (C-7), 130.4 (C-2, 6), 125.4 (C-1), 116.0 (C-3, 5), 114.7 (C-8), 73.8 (C-1'), 71.0 (C-5'), 70.7 (C-3'), 68.4 (C-4'), 37.4 (C-6'), 36.6 (C-2'). 以上数据与化合物 V 对比分析并参考文献数据^[5], 可以推定化合物 VI 的结构为 5'-O-(E-4-coumaroyl)-quinic acid.

References:

- [1] Sakushima A, Coskun M, Maoka T. Hydroxybenzoic acids from *Boreava orientalis* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(1): 257-261.
- [2] Lee C K, Lu C K, Kuo Y H, et al. New prenylated from the roots of *Ficus beecheyana* [J]. *J Chin Chem Soc*, 2004, 51: 437-441.
- [3] Taneyama M, Yoshida S, Kobayashi M, et al. Isolation of norbergenin from *Saxifraga stolonifera* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(4): 1053-1054.
- [4] Strack D, Heilemann J, Wray V, et al. Structures and accumulation patterns of soluble and insoluble Phenolics from Norway Spruce needles [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(8): 2071-2078.
- [5] Ida Y, Satoh Y, Ohtsuka M, et al. Phenolic constituents of phellodendron amurense bark [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(1): 209-215.

甘薯的化学成分研究

尹永芹, 罗建光, 孔令义*

(中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210038)

甘薯 *Ipomoea batatas* Lam. 为旋花科甘薯属植物, 在我国大部分地区均有种植, 资源丰富。甘薯性微凉, 味甘、涩, 有补中、生津、止血、排脓之功效。近年来的一些实验研究证明, 甘薯具有一定的抗糖尿病作用^[1], 同时还有抗肿瘤^[2]、增强免疫功能^[3]等作用, 具有广阔的开发前景。本课题组对巴西甘薯的化学成分进行了研究, 为比较国产甘薯和巴西甘薯化学成分的差异, 寻找巴西甘薯的替代资源提供依据,

本实验对国产甘薯进行了化学成分研究。国产甘薯块茎乙醇提取物的氯仿和醋酸乙酯萃取部位经反复硅胶等柱色谱分离, 得到 8 个化合物, 经理化性质和波谱分析鉴定为木栓酮 (friedelin, I)、胡萝卜苷 (daucosterol, II)、β-谷甾醇 (β-sitosterol, III)、东莨菪素 (scopoletin, IV)、咖啡酸十八烷酯 (octadecyl caffeate, V)、枸橼苦素 (citrusin C, VI)、2,3,4,9-四氢 β-咔啉-3-羧酸 (2,3,4,9-tetrahydro-1H-pyrido

收稿日期: 2006-09-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30472144)

作者简介: 尹永芹, 女, 黑龙江七台河人, 博士, 主要从事天然药物化学的研究工作。 E-mail: yongqinyin@hotmail.com

* 通讯作者 孔令义 Tel: (025) 85391289 E-mail: lykong@jlonline.com