

· 综述 ·

梓属植物化学成分研究进展

王奇志, 梁敬钰

(中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009)

摘要: 以国内外近期文献为依据, 对梓属植物成分予以综述, 介绍梓属化学成分研究概况, 为进一步开展环烯醚萜和萘醌类的成分和药效研究提供参考。发现梓属研究主要集中在植物梓、黄金树、楸、紫薇楸 4 个物种上, 成分类别主要为环烯醚萜和萘醌类, 所发现的化合物分别为环烯醚萜 23 个, 萘醌类 15 个, 其他类别成分极少。生物活性显示有利尿、降血糖、抗诱变、抗痉挛、抗肿瘤和抗癌增效的作用。

关键词: 紫葳科; 梓属; 环烯醚萜; 萘醌

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)07-附 2-03

Advances in study on chemical constituents in plants of *Catalpa* L.

WANG Qi-zhi, LIANG Jing-yu

(Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

Key words Bignoniaceae; *Catalpa* L.; iridoids; naphoquinones

紫葳科梓属 (*Catalpa* L.) 植物全世界约有 13 种, 分布于美洲和东亚。我国连引入种共计有 5 种及 1 变种^[1], 分别是梓 *C. ovata* G. Don, 藏楸 *C. tibetica* G. Forrest, 黄金树 *C. speciosa* Ward, 楸 *C. bungei* C. A. Mey., 灰楸 *C. fargesii* Bur. (原型), 滇楸 *C. fargesii* f. *duclouxii* Dode (变型)。梓属树皮习称梓白皮, 果实称梓实, 均供药用, 《本草纲目》记载具有清热、解毒、杀三虫和利尿的功能。由于具有利尿、降血糖等作用的环烯醚萜成分——梓醇 (catalpol) 和梓苷 (catalposide) 在该属植物中的富有性 (高含量), 因此很早引起了科学家的关注, 但至今研究的物种集中在梓、黄金树、美国梓和楸 4 种上。为了新药开发和资源综合利用, 本文对该属的成分研究予以综述。

1 梓属的化学成分

1.1 环烯醚萜类

1.1.1 环烯醚萜苷的提取分离: 梓属中第 1 个环烯醚萜化合物梓醇 (catalpol, C₁₅H₂₂O₁₀) 的提取分离始于 1923 年^[2], 采用梓实水提取液通过活性炭吸附后, 用甲醇热提获得。环烯醚萜的提取分离主要是将甲醇提取物通过柱层析快速洗脱分段, 然后分别通过不同载体柱层析、制备薄层和高效液相进行纯化。鉴于这类化合物极性较大, 环烯醚萜多为苷的形成存在, 结构类似, 含量较低, 在分离上有一定难度, 因此利用高效液相色谱, 可为该类化合物的分离提供成功的手段^[3]。

1.1.2 梓属中环烯醚萜类成分类型和生物合成: 梓属植物中的环烯醚萜多为 9C 骨架型, 第 9 个碳在 C₈ 位上, 除属碳环环烯醚萜苷 (carbocyclic phenylethanoid diglycoside) 外, 尚有少数裂环环烯醚萜苷 (secoiridoids)。根据母核和 C₇-C₈

取代基不同可分为 8 个类型 (图 1), 其中可见多数化合物的 C₆ 或 C'₆ 上为糖链上接有 coumaroyl, *p*-hydroxyl-benzoyl 等基团。按其生源这类物质在植物体内是由活性焦磷酸香叶酯 (GPP) 衍生而来, 但实际合成途径不同于单萜。可能为通过 10-羟基香叶醇 (10-hydroxygeraniol) 和 10-氧代香叶醇 (10-oxogeraniol) 为起始物进行^[4,5], 倘若发生裂环则发生在六元环上而不在五元环上。

1.1.3 梓属中的环烯醚萜化合物: 目前该属已发现的环烯醚萜苷共计 23 个。来自植物不同部位, 根中 4 个, 叶中 3 个, 果实中 16 个, 茎木、茎皮中未见含环烯醚萜类成分的报道 (表 1)。

1.1.4 梓属中的环烯醚萜类化合物结构鉴定: 此类结构多数具有对羟基苯甲酰基或香豆酰基, 在 C₆ 与糖上 C'₆-OH 形成酯的结构时, 光谱中显示对羟基苯基特征信号和 β-D 葡萄糖吡喃单元, NMR δ_c 176.6 可提示酯羰基的存在。δ_H 0.88 (3H, d, J=7.3 Hz), δ_c 15.7 (q) 可知有甲基。氧次甲基可以从 δ_H 4.18 去确认。¹H-¹H COSY 可知连接环戊烷, 证明有甲基或烷氧基的存在。当对羟基苯甲酰基被香豆酰基替换时, 可从 ¹³C NMR 中 2 个额外 C (α) 147.3, C (β) 114.5 和 ¹H NMR AB 系四重峰 δ 6.35 和 7.40 (J=16 Hz) 去确认, 当 C₅ 质子与 δ 4.92 (dd, J=2.7 和 7.1 Hz, H-6) 偶合处在低场时, 对羟基苯甲酰基定位于 C₆ 位。其中某些化合物的 HMB C 和 NOE 也已有报道^[3,5]。

1.2 萘醌类: 萘醌类 (naphthoquinones) 是梓属中发现的另一类主要成分, 多见于茎皮、木部, 果实中也有存在。其结构属 α (1.4) 类型, 多含异戊 (间) 二烯基 (prenyl)。根据结构母核不同可分为 3 类 (图 2)。至今已报道的该类化合物共计 15 种

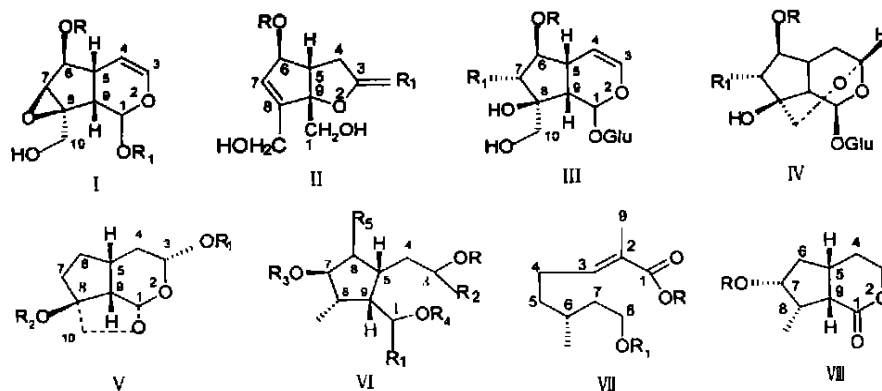


图 1 梓属植物中环烯醚萜类的类型

Fig. 1 Type of iridoids in plants of *Catalpa* L.

表 1 梓属植物中的环烯醚萜类化合物

Table 1 Iridoids in plants of *Catalpa* L.

化合物	分子式	结构	植物部位	文献
梓醇	C ₁₅ H ₂₂ O ₁₀	I: R= H R ₁ = G	C. O (Ft)	2
梓苷	C ₂₂ H ₂₆ O ₁₂	I: R= L R ₁ = G	C. O (Ft)	2
黄金树苷	C ₂₄ H ₂₈ O ₁₂	I: R= O R ₁ = G	C. S (Lf)	6
6-O-顺-香豆酰-梓醇	C ₂₅ H ₂₂ O ₁₁	I: R= C R ₁ = G	C. O (Ft)	7
6'-O-对羟基苯甲酰梓醇	C ₂₂ H ₂₈ O ₁₃	I: R= L R ₁ = GL	Chi (Rt)	8
6'-O-对羟基苯甲酰梓苷	C ₂₉ H ₃₀ O ₁₄	I: R= L R ₁ = GL	C. O (FnL)	5
梓实醇甲	C ₁₆ H ₁₈ O ₇	II: R= L R ₁ = O	C. O (Ft)	3
梓实醇乙	C ₁₆ H ₁₆ O ₆	II: R= L R ₁ = H ₂	C. O (Ft)	3
去-对羟基苯甲酰梓实醇乙	C ₉ H ₁₄ O ₄	II: R= H R ₁ = H ₂	C. O (Ft)	7
6-O-对羟基苯甲酰梓实醇戊	C ₂₃ H ₂₇ O ₁₂ Cl	III: R= L R ₁ = Cl	C. O (Ft)	7
10-去肉桂酰卷柏明	C ₂₂ H ₂₈ O ₁₃	III: R= L R ₁ = O H	Chi (Rt)	8
5, 7-双脱氧牛皮消苷	C ₂₂ H ₂₈ O ₁₂	III: R= L R ₁ = H	Chi (Rt)	8
6-O-对羟基苯甲酰粘霉素	C ₂₅ H ₂₈ O ₁₂ Cl	IV: R= L R ₁ = Cl	C. O (Ft)	7
表梓木品	C ₁₇ H ₁₈ O ₇	V: R= L R ₁ = R ₂ = H	C. O (Ft)	3
3-甲氧基表梓木品	C ₁₈ H ₂₀ O ₇	V: R= L R ₁ = CH ₃ R ₂ = H	C. O (Ft)	3
3-甲氧基梓木品	C ₁₈ H ₂₀ O ₇	V: R= L R ₁ = CH ₃ R ₂ = H	C. O (Ft)	3
梓木品	C ₁₆ H ₁₈ O ₇	V: R= L R ₁ = R ₂ = R ₃ = H	C. O (Ft)	9
黄金树宁	C ₂₀ H ₂₆ O ₅	V: R= Ben R ₁ = Et R ₂ = OEt	C. S (Lf)	10
啞伐他酸-7-O-(6'-O-对羟基苯甲酰)-β-D-葡吡喃糖苷	C ₂₀ H ₃₀ O ₁₁	VI: R= R ₄ = R ₅ = H R ₁ = O R ₂ = H ₂ R ₃ = Gl	C. O (Ft)	5
7-O-对羟基苯甲酰啞伐他醇-1-O-(6'-O-对羟基苯基-β-D-葡吡喃糖苷)	C ₂₉ H ₃₀ O ₁₄	VI: R= R ₆ = H R ₁ = R ₂ = H ₂ R ₃ = L R ₄ = Gl	C. O (Ft)	5
5β-羟基-1-O-(6'-O-对羟基苯甲酰)-β-D-葡吡喃糖基杜仲醇	C ₂₂ H ₃₀ O ₁₂	VI: R ₁ = R ₂ = H ₂ R ₃ = R ₄ = H R ₅ = Gl	Chi (Rt)	8
(2E, 6R)-2, 6-二甲基-8-羟基-2-辛烯酸-8-O-(6'-O-E-对肉桂酰)-β-D-葡吡喃糖	C ₂₅ H ₃₄ O ₁₀	VII: R= H R ₁ = GM	C. O (Ft)	5
啞伐他内酯-7-O-(6'-O-对羟基苯甲酰)-β-D-葡吡喃糖苷	C ₂₂ H ₂₈ O ₁₀	VIII: R= GL	C. O (Ft)	5

G= 葡萄糖 I= 对羟基苯甲酰 GL= 6'-O-对羟基苯甲酰-β-D-葡萄糖 C= 对羟基肉桂酰 Ben= 苯基

GM= 6'-O-(E)-对肉桂酰-β-葡萄糖 C. O= 梓 C. S= 黄金树 Chi= 紫葳楸 Cbu= 楸 Ft= 果实 Lf= 叶 FnL= 落叶 Rt= 根

G= Glu L= p-hydroxybenzoyl GL= 6'-O-p-phydroxybenzoyl-β-D-glucose C= p-hydroxycinnamoyl Ben= benzoyl

GM= 6'-O-(E)-p-coumaroyl-β-glu C. O= *Catalpa ovata* C. S= *C. speciosa* Chi= *C. bignonioides* CBU= *C. bungei*

Ft= fruit Lf= leaf FnL= fallen leaf Rt= root

见表 2

此外尚发现有梓木内酯 catalpalctone 及一种新的 phenylethanoid diglycoside^[9] 化合物: 2-(4-hydroxyphenyl) ethyl [5-O-(4-hydroxybenzoylo)-O-β-D-apiofuranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (C₂₆H₃₂O₁₃).

2 展望

2.1 梓属植物种类较少,全世界仅 13种,研究已发现的成分类别只有环烯醚萜类和萜醌类。由于其中具有确切利尿活性的梓苷和梓醇的高含量因此受到广泛的重视。

2.2 新近笔者对地黄成分研究中发现其所含梓醇的酰化产

表 2 梓属中的萘醌类化合物

Table 2 Compounds of naphthoquinones in plants of *Catalpa* L.

化合物	分子式	结构	植物部位	文献
2R-甲氧基脱氢异- α -拉杷酮	C ₁₆ H ₁₄ O ₄	I: R= H R ₁ = OCH ₃	C. O(Sb)	11
3-羟基脱氢异- α -拉杷酮	C ₁₅ H ₁₂ O ₄	I: R= OH R ₁ = H	C. O(Sb, Ft)	11
脱氢异拉杷酮	C ₁₅ H ₁₂ O ₃	I: R= R= H	C. O(Ff)	11
9-甲氧基-4-氧代- α -拉杷酮	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	II: R ₁ = OCH ₃ R ₂ = R ₃ = O	C. O(Sb)	11
(4s, 4aR, 10R, 10aR)-4, 10-二羟基-2, 2-甲基-9-二氧基- α -拉杷酮	C ₁₅ H ₁₈ O ₄	II: R ₁ = H R ₂ = R ₃ = H, OH	C. O(Sb)	11
4, 9-二羟基- α -拉杷酮	C ₁₅ H ₁₄ O ₅	II: R ₁ = H R ₂ = H, OH R ₃ = O	C. O(Sb)	11
α -拉杷酮	C ₁₅ H ₁₄ O ₃	II: R ₁ = H R ₂ = H ₂ R ₃ = O	C. O(Wd)	12
9-羟基- α -拉杷酮	C ₁₅ H ₁₄ O ₄	II: R ₁ = OH R ₂ = H ₂ R ₃ = O	C. O(Wd)	12
9-甲氧基- α -拉杷酮	C ₁₆ H ₁₆ O ₄	II: R ₁ = OCH ₃ R ₂ = H ₂ R ₃ = O	C. O(Sb)	11
4-羟基- α -拉杷酮	C ₁₅ H ₁₄ O ₄	II: R ₁ = H R ₂ = H, OH R ₃ = O	C. O(Sb)	11
4-氧代- α -拉杷酮	C ₁₅ H ₁₂ O ₄	II: R ₁ = H R ₂ = R ₃ = O	C. O(Wd)	12
梓木醇	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	III: R= H, OH R ₁ = H	C. O(Wd)	12
脱氧拉杷酮	C ₁₅ H ₁₄ O ₂	III: R= O R ₁ = H	C. O(Wd)	13
拉杷酮	C ₁₅ H ₁₄ O ₃	III: R= O R ₁ = OH	C. O(Wd)	12
甲基萘醌类	C ₁₅ H ₈ O ₂	III: R= O R ₁ = CH ₃	C. O(Wd)	13

物具有良好的降血糖活性, 但地黄中梓醇的含量和提取远比梓属中低和难。提取分离梓属中的成分可为研究与开发环烯醚萜降血糖药和其结构修饰提供物质基础。

2.3 梓属中的萘醌类化合物具有增加抗癌药疗效的活性, 而梓属中的环烯醚萜成分在小鼠移植性肿瘤筛选中显示有较强的抗肿瘤作用, 是否可以将两类成分配伍创制出具有抗肿瘤活性的药物有待于进一步研究。

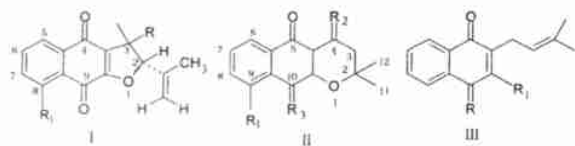


图 2 梓属中萘醌的结构类型

Fig. 2 Type of naphthoquinones in plants of *Catalpa* L.

References

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edits. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 69. Beijing: Science Press, 1997.
- [2] Kimura K, Okuda T, Takano T. Studies on the constituents of *Catalpa ovata* G. Don. I. Active principles of fruits [J]. *Yakuzai gaku* [药学杂志 (日)], 1962, 83(6): 635-638.
- [3] Kanai E, Machida K, Kikuchi M. Studies on the constituents of *Catalpa* species I. Iridoids from *Catalpa fructus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(8): 1607-1609.
- [4] Yao X S. *Natural Pharmaceutical Chemistry* (天然药物化学) [M]. 3rd ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 2001.
- [5] Machida K, Ando K, Yaoita Y. Studies on the constituents of *Catalpa* species VI. Monoterpene glycosides from the fallen leaves of *Catalpa ovata* G. Don [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(6): 732-736.
- [6] Shaaban F, EL-Naggar, Raymond W Daskotch. Specioside a new Lelidoid glycoside from *Catalpa sptalpa speciosa* [J]. *J Nat Prod*, 1980, 43(4): 524-526.
- [7] Machida K, Ogawaand M, Kikuchi M. Studies on the constituents of *Catalpa* species II. Iridoids from *Catalpa Fructus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(6): 1056.
- [8] Iwagawa T, Hamada T, Kurogi S. Iridoids from *Catalpa bignonioides* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(12): 4057-4060.
- [9] Nozaka T, Watanabe F, Ishino M. A mutagenic new iridoid in the water extract of *Catalpa Fructus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(10): 2838-2840.
- [10] Chang C C, Koj N. Specionin and iridoid insect antifeedant from *Catalpa speciosa* [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1983, 605-606.
- [11] A V-Ortiz de Urbina, Martin M L, Fernandez B. *In vitro* antispasmodic activity of peracetylated penstemonoside, aucubin and catalpol [J]. *Planta Med*, 1994, 60: 512-515.
- [12] Fujiwara A, Mori T, Iida A. Antitumor-promoting naphthoquinones from *Catalpa ovata* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(5): 629-632.
- [13] Inouye H, Ueda S, Inoue K. (2R)-Catalponone, a biosynthetic intermediate for prenyl naphthoquinone congeners of the wood of *Catalpa ovata* [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(7): 1707-1710.

β -环糊精包合物在中药学领域中的应用进展

刘友平, 秦春梅, 鄢丹

(成都中医药大学, 四川 成都 610075)

摘要: 新型辅料 β -环糊精在中药学领域中的应用日益广泛, 对于开发研制药物新剂型、新品种有重要意义, 就 β -

* 收稿日期: 2002-06-24

基金项目: 四川省计划生育委员会重点项目资助课题

作者简介: 刘友平 (1964-), 女, 汉族, 中药学博士, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向: 中药有效成分的提取及中药质量标准化。

Tel (028) 87844132 E-mail yx zss@cdutcm.edu.cn