

· 化学成分 ·

小叶石楠的化学成分研究

李媛, 张东明*, 庾石山*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

摘要: 目的 研究小叶石楠茎的化学成分。方法 采用硅胶色谱法分离纯化, 薄层色谱及波谱法进行结构鉴定。结果 从其乙醇提取物的氯仿、醋酸乙酯部分分得7个化合物, 其结构鉴定为羽扇豆醇(I), β -谷甾醇(II), 白桦酸(III), pyracrenic acid (IV), 表儿茶素(V), 胡萝卜苷(VI), 野樱苷(VII)。结论 化合物I, III~VI为首次从该属植物中分离得到, 化合物II和VII为首次从该植物中分离得到。化合物IV具有抗肿瘤活性。

关键词: 蔷薇科; 石楠属; 小叶石楠

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)03-0241-02

Study on chemical constituents from stem of *Photinia parvifolia*

L I Yuan, ZHANG Dongming, YU Shishan

(Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences
and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents from the stem of *Photinia parvifolia* (Pritz.) Schneid. **Methods** The compounds were isolated by silica gel column chromatography and their structures were elucidated by means of spectral analysis. **Results** Seven compounds were identified as lupeol (I), β -sitosterol (II), betulinic acid (III), pyracrenic acid (IV), epicatechin (V), daucosterin (VI), pruin (VII). **Conclusion** Compounds I, III~VI are isolated from the plants of *Photinia* L. and compounds II and VII are isolated from *P. parvifolia* for the first time. Compound IV shows anticancer effect.

Key words: Rosaceae; *Photinia* L. indl.; *Photinia parvifolia* (Pritz.) Schneid

小叶石楠 *Photinia parvifolia* (Pritz.) Schneid. 为蔷薇科石楠属 *P. L. indl.* 植物, 生于海拔1 000 m 以下的低山丘陵灌丛中。分布于我国中南及江苏、安徽、浙江、江西、台湾、四川、贵州^[2]。根、枝、叶供药用, 有行血、止血、止痛功效^[1]。用于黄疸、乳痈、牙痛^[2]。但到目前为止未见化学成分报道, 为了寻找该植物中的活性成分, 开发利用民族药的资源, 我们对小叶石楠的茎进行了系统的化学成分研究。从其乙醇提取的氯仿、醋酸乙酯部分分得7个化合物, 其结构鉴定为羽扇豆醇(I), β -谷甾醇(II), 白桦酸(III), pyracrenic acid (IV), 表儿茶素(V), 胡萝卜苷(VI), 野樱苷(VII)。

1 仪器与材料

XT4-100 显微熔点测定仪, 温度计未校正。比旋度用 Perkin Elmer 旋光仪测定。质谱用 ZAB-2F

型 MAT 和 Autospec-Ultima ETOF 型质谱仪。核磁共振谱用 Mercury-500 型核磁共振仪测定。实验所用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。小叶石楠的茎样品由中国医学科学院药物研究所胡彦文提供并鉴定, 采自广西。

2 提取分离

10 kg 小叶石楠的茎粉碎后, 用乙醇回流提取3次, 合并提取液, 减压浓缩至干, 得浸膏 650 g。用硅胶 1 500 g 拌样后放入索氏提取器中, 分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、丙酮、甲醇回流, 得石油醚部分 2.9 g、氯仿部分 18.3 g、醋酸乙酯部分 70 g、丙酮部分 178.6 g、甲醇部分 240 g。氯仿部分以石油醚-丙酮洗脱, 经反复硅胶柱色谱得3个化合物: I~III。醋酸乙酯部分经 VLC, 用氯仿-甲醇梯度洗脱分成6个部分, I: (95:5) 13.2 g; II: (9:1) 20.3 g; III:

* 收稿日期: 2003-05-23

基金项目: 国家 863 项目 (2001AA 234021, 2002AA 2Z343B)

作者简介: 李媛 (1977-), 河北省保定市人, 中国医学科学院中国协和医科大学药物研究所 2001 级硕士研究生, 研究方向为天然产物研究。Tel: (010) 63165227 E-mail: liyuan@sina.com

* 通讯作者 Tel: (010) 63165227 F: (010) 63017757 E-mail: Zh d @i

(85:15) 22.4 g; IV: (8:2) 1.6 g; V: (7:3) 1.1 g; VI: (甲醇) 1.1 g。经反复硅胶柱色谱, 从 I 部分得化合物 IV; 从 II 部分得化合物 V, VI, VII。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针状结晶, mp 220 °C~221 °C。EIMS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 数据与文献报道的羽扇豆醇相符^[3]。

化合物 II: 无色针状晶体, mp 140 °C~141 °C。Liebmann-Burchard 反应阳性。与 β-谷甾醇标准品混合点样, 经 TLC 对照分析, 确定化合物 II 为 β-谷甾醇。

化合物 III: 白色针状结晶, mp 278 °C~280 °C。EIMS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 数据与文献报道的白桦酸相符^[4,5]。

化合物 IV: 白色针状结晶, mp 310 °C~312 °C。[α]_D²⁰ + 30.6 (c, 0.17, CH₃COCH₃)。EIMS m/z (%): 618 [M]⁺ (5), 438 (35), 423 (16), 248 (17), 189 (96), 163 (100), 107 (56)。¹H-NMR (CD₃COCD₃) δ 0.87 (3H, s, 27-CH₃), 0.91 (3H, s, 25-CH₃), 0.92 (3H, s, 24-CH₃), 0.97 (3H, s, 26-CH₃), 1.04 (3H, s, 27-CH₃), 1.70 (3H, s, 30-CH₃), 3.06 (1H, m, H-19), 4.57 (1H, m, H-3), 4.59 (1H, d, J = 1 Hz, 29-Ha), 4.72 (1H, d, J = 2 Hz, 29-Hb), 6.28 (1H, d, J = 16 Hz, H-8), 6.86 (1H, d, J = 8 Hz, H-5), 7.03 (1H, dd, J = 2.8 Hz, H-6), 7.15 (1H, d, J = 2 Hz, H-2), 7.52 (1H, d, J = 16 Hz, H-7)。¹³C-NMR (CD₃COCD₃) δ 14.9 (C-27), 16.4 (C-26), 16.5 (C-24), 16.9 (C-25), 18.8 (C-6), 19.3 (C-30), 21.6 (C-11), 24.4 (C-2), 26.2 (C-12), 28.2 (C-23), 30.3 (C-15), 31.2 (C-21), 32.7 (C-16), 34.9 (C-7), 37.4 (C-10), 37.8 (C-22), 38.6 (C-4), 38.9 (C-13), 39.0 (C-1), 41.4 (C-8), 43.1 (C-14), 47.8 (C-19), 49.8 (C-18), 51.1 (C-9), 56.1 (C-5), 56.6 (C-17), 80.8 (C-3), 109.9 (C-29), 115.1 (C-2), 116.2 (C-5', 8), 122.3 (C-6), 127.6 (C-1), 145.1 (C-7), 146.2 (C-3), 148.5 (C-4), 151.4 (C-20), 167.0 (C-9), 177.4 (C-28)。以上数据与文献报道的 pyracrenic acid 相符^[6,7]。

化合物 V: 白色结晶, mp 244 °C~246 °C。[α]_D²⁰ - 38.9 (c, 0.18, CH₃COCH₃)。EIMS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 与文献报道的表儿茶素相符^[8,9]。

化合物 VI: 无色片层状结晶, mp 285 °C~287 °C。Liebmann-Burchard 反应阳性。与胡萝卜苷标准品混合点样, 经 TLC 对照分析, 确定化合物 VI 为胡萝卜苷。

化合物 VII: 白色针状结晶, mp 143 °C~145 °C。[α]_D²⁰ - 32.0 (c, 0.18, CH₃COCH₃)。FAB-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 光谱数据与文献报道的野樱苷相符^[10]。

4 药理活性

小叶石楠粗分后送药理做抗肿瘤活性筛选发现氯仿、醋酸乙酯部分具有抗肿瘤活性, 尤其醋酸乙酯 I 部分显著。将得到的化合物 I, III~V 和 VII 分别进行筛选, 结果发现化合物 IV 对肺腺癌、肝癌、胃癌、结肠癌有一定抑制作用, IC₅₀ 分别为 2.32, 2.49, 2.49, 1.77 μmol/L。

References

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 36. Beijing: Science Press, 1974.
- [2] Chinese Medicinal Materials Company. *Glossary of Chinese Materia Medica Resources in China* (中国中药资源志要) [M]. Beijing: Science Press, 1994.
- [3] Reynolds W F, Mclean S, Poplawski J, et al. Total assignment of ¹³C-NMR and ¹H-NMR spectra of three isomeric triterpenol derivatives by 2D NMR: an investigation of the potential utility of ¹H-NMR chemical shifts in structural investigations of complex natural products [J]. *Tetrahedron*, 1986, 42(13): 3419-3428.
- [4] Siddiqui S, Hafeez F, Begum S, et al. Oleandrol, a new pentacyclic triterpene from the leaves of *Nerium oleander* [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(2): 229-233.
- [5] Sholichin M, Yamasaki K, Kasai R, et al. ¹³C-NMR nuclear magnetic resonance of lupane-type triterpenes, lupeol, betulin and betulinic acid [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(3): 1006-1008.
- [6] Pan H, Lundgren L N, Andersson R. Triterpene caffeates from bark of *Betula pubescens* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(3): 795-799.
- [7] Wang T, Lu J, Zhang L, et al. Assignment of the ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra of betulinic acid 7', 8'-dihydroxycinnamate [J]. *Chin J Magn Resonance* (波谱学杂志), 1996, 13(4): 333-339.
- [8] Kashiwada Y, Iizuka H, Yoshida K, et al. Tannins and related compounds XCIII. Occurrence of enantiomeric proanthocyanidins in the *Leguminosae* plants, *Cassia fistula* L., and *C. javanica* L., [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(4): 888-896.
- [9] Czochanska Z, Foo L Y, Newman R H, et al. Polymeric proanthocyanidins. Stereochemistry, structural units, and molecular weight [J]. *J Chem Soc Perkin 1*, 1980(10): 2278-2286.
- [10] Aritomi M, Kumori T, Kawasaki T. Cyanogenic glycosides in leaves of *Perilla frutescens* var. *acuta* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(10): 2438-2439.