

- 1985, 24(2): 279-284.
- [5] Xavier J, Emidio V L, Maria C, et al. Piperdardine, a piperidine alkaloid from *Piper tuberculatum* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(3): 559-561.
- [6] Marcus A M, Rodriguez E. Piscidal properties of piperovatine from *Piper piscatorium* [J]. *J Ethnopharmacol*, 1998, 60(2): 183-187.
- [7] Pamar V S, Sinha R, Shakil N A. An insecticidal amide from *Piper falconeri* [J]. *Indian J Chem*, 1993, 32B (3): 392-393.

梓实化学成分研究

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 210038)

摘要:目的 研究梓实 *Catalpa ovata* 的化学成分。方法 采用硅胶柱, Sephadex LH-20 柱, 活性炭柱色谱分离纯化, 通过理化常数和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从梓实中分离得到 8 个化合物, 根据波谱分析和理化数据, 鉴定出其中的 6 个化合物分别为: 梓醇(catalpol, I)、梓苷(catalposide, II)、熊果酸(ursolic acid, III)、 β -胡萝卜苷(β -daucosterol, IV)、二十九烷(nonacosane, V)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, VI)。结论 通过 UV、IR、ESIMS、HREIMS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、HMQC 和 HMBC 分析, 首次将化合物 II 的碳氢 NMR 信号进行了全面的归属, 另外化合物 III 和 V 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 梓实; 梓醇; 梓苷; 熊果酸; 甾醇; 二十九烷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)01-0015-03

Chemical constituents in fruits of *Catalpa ovata*

WANG Qi-zhi, LIANG Jing-yu

(Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in fruits of *Catalpa ovata*. **Methods** Isolation and purification were carried out by silica gel, Sephadex LH-20, and active carbon column chromatography etc. Constituents were identified and structurally elucidated by physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Eight compounds were obtained, six of them were determined as catalpol (I), catalposide (II), ursolic acid (III), β -daucosterol (IV), nonacosane (V), β -sitosterol (VI). **Conclusion** All $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ chemical shifts of the compound II are assigned by UV, IR, ESIMS, HREIMS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, HMQC, and HMBC techniques. Compounds III and V are isolated from the plant for the first time.

Key words: fruits of *Catalpa ovata* G. Don; catalpol; catalposide; ursolic acid; sterol; nonacosane

梓实系紫葳科梓属 (*Catalpa* L.) 植物梓 *Catalpa ovata* G. Don 的果实产于长江流域及以北地区。梓属植物全世界约有 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 *Catalpa ovata* G. Don、藏楸 *C. tibetica* Forrest、黄金树 *C. speciosa* Ward.、楸 *C. bungei* C. A. Mey.、灰楸 *C. fargesii* Bur. (原型)、滇楸 *C. fargesii* Bur. 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、杀虫和利尿的功能。近代药理研究表明除利尿外还有抗痉挛、降血糖、抗饱胀感和增强抗癌药

作用的功效。鉴于环烯醚萜是一类具有显著生理活性的化学成分, 为目前化学工作者研究的热点。而梓实中富有的环烯醚萜-梓醇(catalpol)和梓苷(catalposide)是其具有利尿降血糖作用的主要活性成分。笔者对梓新鲜果实的化学成分进行了系统分离, 从中分离到 8 个化合物(I~VIII), 鉴定了其中的 6 个化合物分别为: 梓醇(catalpol, I)、梓苷(catalposide, II)、熊果酸(ursolic acid, III)、 β -胡萝卜苷(β -daucosterol, IV)、二十九烷(nonacosane, V)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, VI)。通过 UV、IR、ESIMS、HREIMS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、HMQC 和

HMBC 分析,首次将化合物 II 的碳氢 NMR 信号进行了全面的归属,另外化合物 III、V 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

熔点测定使用 XT4 双目镜视显微熔点仪测定(温度计未校正);红外光谱用 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪测定(KBr)压片;核磁共振用 Bruker AC F-300 型核磁共振仪测定,CDCl₃、CD₃OD、DM SO 为溶剂,TMS 为内标,ESI-高分辨质谱用 MSD 1 SPC. System 型质谱仪测定;所用薄层色谱、柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产,高效薄层预制板为烟台市化学工业研究所烟台化工科技开发实验室厂生产;活性炭为中国林科院林产化工研究所和江苏省溧阳市活性炭联合工厂出品;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。显色剂用香草醛浓硫酸试剂和 5% 硫酸乙醇溶液,所用溶剂除注明外,均为分析纯。

梓实 *C. ovata* G. Don 于 2001 年 10 月采自南京,并经中国科学院南京中山植物所郭永麟研究员鉴定。

2 提取与分离

梓实鲜品 10 kg, 95% 乙醇热提 3 次,每次 2 h,合并提取液,减压浓缩成浸膏 0.66 kg,加水 500 mL 悬浮,分别用石油醚、醋酸乙酯萃取,经醋酸乙酯萃取后的水液,通过活性炭柱色谱,分别以水及 10%、

30%、50%、95% 乙醇洗脱得化合物 I (12 g)。醋酸乙酯部位 120 g,经硅胶柱色谱(氯仿-甲醇梯度洗脱)、Sephadex LH-20 柱(甲醇洗脱)得化合物 II (9 g)、III (20 mg)、IV (98 mg)。石油醚部位 89 g,经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱),分别得到化合物 V (46 mg)、VI (280 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 白色针晶(甲醇), mp 202~203 °C, $[\alpha]_D^{20}$ -102 (c 1.0, MeOH), 易溶于甲醇、水; Molish 试验显紫红色, TLC 上喷 5% H₂SO₄-EtOH 液显灰褐色斑点。其理化性质和光谱数据与文献报道^[2,3]的梓醇一致。

化合物 II: 白色针晶(甲醇), mp 145~146 °C, $[\alpha]_D^{23}$ -184 (c 1.0, MeOH), 易溶于甲醇、醋酸乙酯; Molish 反应呈阳性, TLC 上喷 5% H₂SO₄-EtOH 液显灰褐色斑点。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 409, 2 928, 2 891, 1 698, 1 653, 1 607, 1 590, 1 515, 1 452, 1 356, 1 279, 1 169, 1 065, 968, 928, 860, 770, 701, 639, 508, 413; ESI(+) MS (*m/z*): 506 [M + H + Na], 505 [M + Na] (100), 分子式为 C₂₂H₂₆O₁₂; 其理化性质和光谱数据与文献报道^[4]的梓昔一致。其 ¹H-NMR 信号归属见表 1。

化合物 III: 白色粉末(甲醇), mp 221~222 °C, 溶于甲醇、醋酸乙酯。Liebmann-Burchard 反应呈

表 1 化合物 II 的 NMR 数据及 ¹³C-¹H 偶合相关关系 (in DM SO-d₆)

Table 1 NMR data and ¹³C-¹H correlation of compound II (in DM SO-d₆)

碳 No.	氢 No.	HMQC 的偶合		¹³ C- ¹ H 偶合关系
		¹ H-NMR δ	¹³ C-NMR δ	
1	1	5.17 (d, 9.0 Hz)	93.5	4.78(H-1'), 6.37(H-3), 2.64(H-5), 2.62(H-9)
3	3	6.37 (dd, 6.0, 1.5 Hz)	140.8	4.96(H-4), 2.64(H-5)
4	4	4.96 (dd, 6.0, 3.9 Hz)	101.3	6.37(H-3), 2.64(H-5), 5.09(H-6)
5	5	2.64 (m)	35.1	5.17(H-1), 6.37(H-3), 4.96(H-4), 5.09(H-6), 3.72(H-7), 2.62(H-9)
6	6	5.09 (d, 6.9 Hz)	79.9	4.96(H-4), 2.64(H-5), 3.72(H-7)
7	7	3.72 (d, 6.5 Hz)	58.7	2.64(H-5), 5.09(H-6), 4.16(Ha-10), 3.85(Hb-10)
8			65.2	5.17(H-1), 3.72(H-7), 2.62(H-9), 4.16(Ha-10), 3.80(Hb-10)
9		2.62	41.6	5.17(H-1), 4.96(H-4), 2.64(H-5), 3.72(H-7), 3.85(Hb-10)
10	10 a	4.16 (d, 13.2 Hz)	59.7	3.72(H-7)
	10 b	3.85 (d, 13.2 Hz)		
1'	1'	4.78 (d, 7.8)	98.1	5.17(H-1), 3.25~3.39(H-2'~5')
2'		3.25 (m)	73.2	3.30(H-3')
3'		3.30 (m)	77.0	3.25(H-2'), 3.27(H-4'), 3.65(H-6')
4'		3.27 (m)	70.1	3.30(H-3'), 3.39(H-5')
5'		3.39	76.1	3.27(H-4')
6'	6 a	3.89 (d, 14.7 Hz)	61.3	3.25(H-2'), 3.27(H-4')
	6 b	3.65 (d, 14.7 Hz)		
1''			120.2	7.90(H-2'', 6''), 6.82(H-3'', 5'')
2''	2''	7.90 (ddd, 9.6, 4.8, 2.7 Hz)	131.3	6.82(H-3'', 5'')
3''	3''	6.82 (ddd, 9.6, 4.8, 2.7 Hz)	114.6	7.90(H-2'', 6'')
4''	OH	10.43 (s)	162.1	7.90 (H-2'', 6''), 6.82(H-3'', 5'')
5''	2''	6.82 (ddd, 9.6, 4.8, 2.7 Hz)	114.6	7.90 (H-2'', 6'')
6''	6''	7.90 (ddd, 9.6, 4.8, 2.7 Hz)	131.3	6.82(H-3'', 5'')
CO			166.2	7.90(H-2'', 6''), 6.82(H-3'', 5''), 5.09(H-6)

阳性,经查阅 Sadtler 光谱,该化合物 IR、ESIMS、 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与熊果酸的数据均一致。

化合物IV:白色无定形粉末(甲醇),mp 301~302 °C; Liebm ann-Burchard 反应阳性, Molish 试验显紫红色;其 IR、ESIMS、 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献报道^[5]的 β 胡萝卜素数据一致。

化合物V:白色鳞片状结晶(石油醚),mp 59~61 °C,热溶于石油醚、环己烷; EIMS m/z : 408、351、309、267、211、169、113、57(100)、43。呈现一系列相差 CH_2 的碎片峰,显示典型饱和长链脂肪烃的特征;其 IR 数据、TLC 的 R_f 值均与二十九烷对照品一致,混合熔点不下降。

化合物VI:白色针晶(石油醚),mp 140~141 °C; Liebm ann-Burchard 反应阳性, Molish 试验呈

阴性;其 IR 数据、TLC 的 R_f 值均与 β 谷甾醇对照品一致,混合熔点不下降。

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]. *Zakgaku Zasshi*, 1962, 83(6): 635-638.
- [3] El-Naggar Beal. Iridoids, a review [J]. *J Nat Prod*, 1980, 43(6): 658-663.
- [4] Shaaban F El-Nagar, Raymond W D. Specioside: A new iridoid glycoside from *Catalpa speciosa* [J]. *J Nat Prod*, 1980, 43(4): 524-526.
- [5] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Components in Phytotherapy* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.

短柱金丝桃中的黄酮及螺内酯成分

罗 蕾¹, 李祖强^{2*}, 马国义^{3*}

(1. 云南师范大学化学化工学院, 云南 昆明 650091; 2. 云南大学 实验中心, 云南 昆明 650091;
3. 悉尼大学 药理学系, 澳大利亚 悉尼)

摘要:目的 研究金丝桃属植物短柱金丝桃 *Hypericum hookerianum* 的化学成分,并通过药理实验寻找活性成分。方法 在细胞毒筛选结果指导下,同步对短柱金丝桃的活性部位进行化学成分分离纯化。经多次柱色谱、重结晶,得到纯化合物;并通过理化数据测定及波谱分析,鉴定化合物结构。结果 从短柱金丝桃的有效部位中分离鉴定出7种化合物,分别是:槲皮素(quercetin, I)、木犀草素(luteolin, II)、芹菜素(apigenin, III)、金丝桃苷(hyperin, IV)、黄芪苷(astragaloside, V)、螺内酯类化合物:金丝桃内酯A(hyperolactone A, VI)和金丝桃内酯C(hyperolactone C, VII)。结论 上述化合物均为首次从该植物中分离得到,化合物III和V为首次从该属植物中分离得到;通过细胞毒试验发现,短柱金丝桃的氯仿及醋酸乙酯提取物、槲皮素及木犀草素具有细胞毒性。

关键词:短柱金丝桃;细胞毒性;黄酮;螺内酯

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2005)01-0017-04

Flavonoids and spiro-lactones from *Hypericum hookerianum*

LUO Lei¹, LI Zu-qiang², MA Guo-yi³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650091, China; 2. Experimental Center of Yunnan University, Kunming 650091, China; 3. Faculty of Pharmacy, University of Sydney, NSW, Australia)

Abstract Objective To study the chemical constituents in plants of *Hypericum hookerianum* and their activities by pharmacological experiment. **Methods** Cytotoxicity screening of the extracts from *H. hookerianum* were carried to isolate and purify the chemical constituents. The chemical structures were identified by physicochemical properties and spectral data analysis. **Results** Seven compounds were isolated and established as quercetin (I), luteolin (II), apigenin (III), hyperin (IV), astragaloside (V), hyperolactone A (VI), and hyperolactone C (VII). **Conclusion** All the compounds are isolated from *H.*

* 收稿日期: 2004-03-16

基金项目: 云南省应用科学基金(1999B004M); 云南省国际合作项目(GH2001121)

作者简介: 罗 蕾(1961-), 女, 副教授, 主要从事抗癌活性天然产物研究。

* 通讯作者 Tel: (0871) 5033216 E-mail: Zuqiang.Li@yun.edu.cn