

• 化学成分 •

梓实中的新苯并呋喃

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 研究梓实的化学成分。方法 采用各种色谱技术进行分离纯化, 通过理化常数和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 通过 UV、IR、ESI-MS、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、 ^1H - ^1H COSY、HMQC、HMBC、NOESY 和 CD 等光谱分析鉴定新化合物为 2(*S*)-[3'-羟基-5'-甲氧基]苯基-3(*S*)-甲酸乙酯基-6-反丙烯酸乙酯基-8-甲氧基苯并呋喃[2(*S*)-(3'-hydroxy-5'-methoxy)-benz-3(*S*)-ethoxycarbonyl-6-trans-ethyl acrylate-8-methoxy-benzofuran]。结论 该化合物为新化合物, 命名为梓呋新。

关键词:梓实; 苯并呋喃; 梓呋新

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)02-0164-03

A new benzofuran in *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** Various chromatographic techniques were used to separate and purify the constituents. Structures of the compounds were elucidated by physicochemical properties and spectral analysis (UV, IR, ESI-MS, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^1H - ^1H COSY, HMQC, HMBC, NOESY, and CD). **Results** A compound was isolated and identified as 2(*S*)-(3'-hydroxy-5'-methoxy)-benz-3(*S*)-ethoxycarbonyl-6-trans-ethyl acrylate-8-methoxy-benzofuran. **Conclusion** This compound is a novel compound named as catalpafurxin.

Key words: fruits of *Catalpa ovata* G. Don; benzofuran; catalpafurxin

梓实系紫葳科 (Bignoniaceae) 梓属植物梓 *Catalpa ovata* G. Don 的果实^[1]。《本草纲目》记载具有清热、解毒、杀三虫和利尿的功能。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。梓实中富含的环烯醚萜——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^[2]。笔者对梓新鲜果实的化学成分进行了系统研究, 前文已报道从梓实中分离得到梓醇、梓苷等 6 个化合物^[3]。本文继续报道从中分得的另一个新化合物 2(*S*)-[3'-羟基-5'-甲氧基]苯基-3(*S*)-甲酸乙酯基-6-反丙烯酸乙酯基-8-甲氧基苯并呋喃。

1 仪器与材料

熔点测定使用 XT4 双目镜视显微熔点仪测定; 红外光谱用 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪测定 (KBr 压片); 紫外光谱用 Shimadzu UV-240 紫外

分光光度仪测定; 核磁共振用 Bruker ACF-300 型核磁共振仪测定, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; ESI-MS 质谱用 MSD1 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工厂生产; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。显色利用香草醛浓硫酸试剂; 所用溶剂除注明外, 均为分析纯。

梓实于 2001 年 10 月采自南京, 经中国科学院南京中山植物研究所郭永麟研究员鉴定。

2 提取与分离

梓实鲜品 10 kg, 用 95% 乙醇热提 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩得浸膏 0.66 kg, 加水 500 mL 悬浮, 分别用石油醚、醋酸乙酯萃取, 得石油醚部位 89 g, 经反复硅胶柱色谱分离(石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱), 得到新化合物(11.5 mg)。

收稿日期: 2004-06-11

作者简介: 王奇志(1970—), 女, 浙江东阳人, 中国药科大学 2003 级天然药物化学专业博士生。

Tel: (025)85391248 E-mail: Wangqizhi2003@sina.com.cn

3 结果与讨论

新化合物:白色针晶(氯仿),mp 145~147 °C, $[\alpha]_D^{25}$: 0°(c 0.5, CHCl₃),易溶于氯仿和醋酸乙酯。香草醛浓硫酸试剂显紫红色。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 237.5、325.5,显示苯并呋喃的特征吸收。红外光谱 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹显示有 2 个酯羰基(1 718, 1 701 cm⁻¹)、双键(1 634 cm⁻¹)、苯环(1 608, 1 498 cm⁻¹)。电喷雾质谱(API-ESI-MS)显示该化合物的准分子离子峰为 441[M-H]⁻(100%),表明其相对分子质量为 442。结合 ¹³C-NMR 和 ¹H-NMR 可推出其分子式为 C₂₄H₂₆O₈,相对分子质量 442,不饱和度为 12。

¹H-NMR谱中存在 2 个-OCH₃, 2 个反式烯质子 δ 7.61(1H, d, *J*=15.9 Hz)和 δ 6.28(1H, d, *J*=15.9 Hz), 2 个-OCH₂CH₃ 片段, 1 个-OH δ 5.63(1H, br, s), 5 个芳香质子以及 2 个有偶合关系的次甲基 δ 6.09(1H, d, *J*=8.4 Hz)和 δ 4.29(1H, d, *J*=8.4 Hz)。 ¹³C-NMR谱中存在 16 个不饱和碳信号,其中 δ 170.0 和 δ 166.9 是 2 个羰基信号,推测含 2 个苯环及 1 个双键。另外还有 6 个连氧或连羰基的碳信号以及 2 个甲基碳信号。结合 HMBC、HMQC、¹H-¹H COSY 和 NOESY 谱可推出 5 个片段。见图 1。

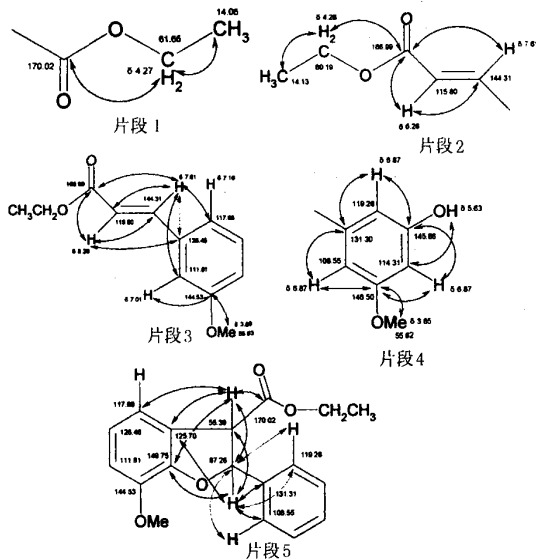


图1 梓咲新的 5 个片段

Fig. 1 Five fragments of catalpafurxin

该化合物的 CD 谱显示 λ 320 nm($\Delta\epsilon$ -7.1)为负 Cotton 效应, λ 265 nm($\Delta\epsilon$ +8.5)为正 Cotton 效应。这个较大的裂分幅度是由于苯并呋喃和苯基这两个发色团引起的。因为化合物的第一 Cotton 效应为负,第二 Cotton 效应为正,说明这 2 个发色团的电子跃迁偶极矩为左旋(逆时针方向)。这样就确定

了呋喃环上 C₂ 和 C₃ 这 2 个手性中心的绝对构型为 2(*S*), 3(*S*)。其结构为 2(*S*)-[3'-羟基-5'-甲氧基]苯基-3(*S*)-甲酸乙酯基-6-反丙烯酸乙酯基-8-甲氧基苯并呋喃,经文献检索,为新化合物,命名为梓咲新(catalpafurxin),其结构及构型见图 2。其碳氢信号归属及 HMBC、HMQC、¹H-¹H COSY 和 NOESY 相关关系见表 1。

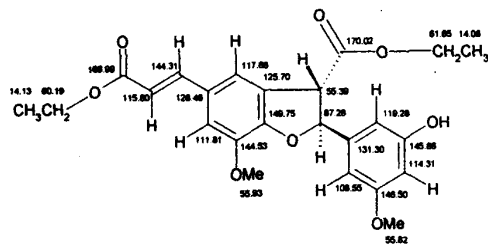


图2 梓咲新的化学结构

Fig. 2 Chemical structure of catalpafurxin

表1 新化合物的 NMR 数据及碳氢偶合关系(in CDCl₃)

Table 1 NMR data and ¹³C-¹H correlation of novel compounds (in CDCl₃)

位置	¹ H-NMR (<i>J</i> , Hz)	¹³ C- NMR	¹ H- ¹ H COSY	NOESY	HMBC (H→C)
2	6.09(d, 8.4)	87.28	H-3	H-2'', H-6'', H-2'	3, 1', 2', 6', 4, 9, 1''
3	4.29(d, 8.4)	55.39	H-2	H-5, H-6', H-2'	2, 4, 1'', 5, 9, 1'
4		125.70			
5	7.16(s)	117.68		H-3, H-2'', H-1''	3, 7, 8, 9
6		128.46			
7	7.01(s)	111.81		8-OCH ₃ , H-2'', H-1''	5, 6, 8, 9
8-OCH ₃	3.89(s)	55.93		H-7	7, 9
8		144.53			
9		149.75			
1'		131.30			
2'	6.87(m)	119.28		H-2, H-3	1', 3', 2
3'-OH	5.63(brs)	145.86			4'
4'	6.87(m)	114.31		5'-OCH ₃	3'
5'-OCH ₃	3.85(s)	55.82		H-4'	6'
5'		146.50			
6'	6.87(m)	108.55		H-2, H-3	1', 5'
1''		170.02			
2''	4.27(q, 7.2)	61.65	H-3''	H-3, H-3''	1'', 3''
3''	1.32(t, 7.2)	14.06	H-2''	H-2''	2''
1''	7.61(d, 15.9)	144.31	H-1''	H-5, H-7, H-2''	2'', 3'', 5, 6
2''	6.28(d, 15.9)	115.80	H-2''	H-5, H-7, H-1''	1'', 3'', 5, 6, 7
3''		166.99			
4''	4.26(q, 7.2)	60.19	H-5''	H-5''	3'', 5''
5''	1.32(t, 7.2)	14.13	H-4''	H-4''	4''

4 鉴定

化合物:白色针晶(氯仿),mp 145~147 °C,可溶于氯仿和醋酸乙酯,不溶于乙醇、甲醇和丙酮。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 237.5, 325.5; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 513, 2 981, 1 718, 1 701, 1 634, 1 608, 1 592, 1 522, 1 498, 1 448, 1 392, 1 270, 1 244, 1 173, 1 143,

1 101, 1 033, 982, 936, 943, 818, 762, 590; ESI-MS (m/z): 441[M-H]⁻(100). ¹H-NMR、¹³C-NMR 和 HMBC 等谱图数据见表 1。

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] EL-Naggar, Beal. Iridoids. A Review [J]. *J Nat Prod*, 1980, 43(6): 647-707.
- [3] Wang Q Z, Liang J Y. Chemical constituents of *Catalpa ovata* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36(1): 16-18.

观赏獐牙菜中新呋喃化合物研究

肖 怀¹, 陆 阳², 陈泽乃², 刘光明¹, 钱金枞¹

(1. 大理学院药学院, 云南 大理 671000; 2. 上海第二医科大学 化学教研室, 上海 200025)

摘要:目的 研究民族药观赏獐牙菜 *Swertia decora* 的化学成分, 寻找活性物质。方法 用系统溶剂提取, 常规硅胶柱色谱和薄层色谱进行分离纯化, 根据化合物的物理、化学性质, UV、MS、NMR、HMPC、HMQC 等波谱手段及 HPLC 对照等鉴定其结构。结果 从观赏獐牙菜的低极性部分分离得到 3 个化合物, 分别鉴定为 1-羟基-4, 5, 6, 7-四甲氧基呋喃即观赏獐牙菜呋喃-Ⅰ (1-hydroxy-4, 5, 6, 7-tetramethoxy-9H-xanthen-9-one, Ⅰ)、5, 7, 3', 4'-四羟基黄酮即木犀草素 (luteolin, Ⅱ) 和 3, 5, 7, 3', 4'-五羟基黄酮即槲皮素 (quercetin, Ⅲ)。结论 化合物 Ⅰ 为一新化合物, 命名为观赏獐牙菜呋喃-Ⅰ (swertiadecoraxanthone-Ⅰ), 另 2 个化合物均为首次从该植物中分离得到。化合物 Ⅰ 的五氧取代类型也为首次在獐牙菜属植物中发现。

关键词:观赏獐牙菜; 呋喃; 观赏獐牙菜呋喃-Ⅰ

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)02-0166-04

Xanthone constituents in *Swertia decora*

XIAO Huai¹, LU Yang², CHEN Ze-nai², LIU Guang-ming¹, QIAN Jin-fu¹

(1. School of Pharmacy, Yunnan Dali College, Dali 671000, China; 2. Department of Chemistry, Shanghai Second Medical University, Shanghai 200025, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Swertia decora*, a traditional herb used to treat hepatitis by the minority. **Methods** The constituents were separated and purified by column chromatography with silica gel. Their structures were identified on the basis of spectral analysis such as UV, MS, NMR, HMPC, HMQC and by HPLC. **Results** Three compounds were isolated from the chloroform part and ethyl acetate part of the extracts. Their structures were identified as 1-hydroxy-4, 5, 6, 7-tetramethoxy-9H-xanthen-9-one (swertiadecoraxanthone-Ⅰ, Ⅰ), 5, 7, 3', 4'-tetrahydroxyflavone (luteolin, Ⅱ), and 3, 5, 7, 3', 4'-pentahydroxyflavone (quercetin, Ⅲ), respectively. **Conclusion** Swertiadecoraxanthone-Ⅰ is a new compound and the other two are found from this plant for the first time. The pentaoxygenated patterns of compound Ⅰ is also found for the first time in the plants of *Swertia* L.

Key words: *Swertia decora* Franch.; xanthone; swertiadecoraxanthone-Ⅰ

龙胆科 (Gentianaceae) 獐牙菜属 (*Swertia* L.) 植物多具有清肝利胆、清热除湿等功能, 在民间不少地方用该属植物治疗肝炎、胆囊炎、肺炎、痢疾、疥疮、痉挛、腹痛、神经衰弱等多种疾病^[1]。其主要成分

呋喃具有多种生理活性, 包括保肝作用、降血糖作用、抗氧化作用、抗雄性激素作用、抗 HIV-1 RT、抗结核菌、抗癌、抗溃疡、抑制中枢神经系统、抑制 A 型和 B 型单胺氧化酶、抑制脂类过氧化酶等^[2]。

收稿日期: 2004-06-01

基金项目: 云南省教育厅资助项目 (0141577)

作者简介: 肖 怀 (1973-), 女, 云南省凤庆县人, 讲师, 硕士, 从事天然药物化学研究。

Tel: (0872) 2197728 E-mail: Xiaohuai10@263net