

毛瑞香化学成分的研究

贾 靛, 闵知大

(中国药科大学 天然药化教研室, 江苏 南京 210038)

毛瑞香 *Daphne odora* Thunb. var. *atrocaulis* Rehd., 又名山瑞香、紫茎瑞香, 为瑞香料瑞香属常绿灌木, 分布于江苏、安徽、浙江、江西、台湾、湖北、湖南、广东、广西、四川、贵州等地, 茎皮及根入药, 称做铁牛皮, 有祛风除湿、活血止痛功效。主治风湿痹痛、劳伤腰痛、跌打损伤、咽喉肿痛、牙痛、疮毒等症^[1,2]。根部的化学研究已有报道^[3]。本实验对产自广西的毛瑞香的全株的化学成分进行了初步研究, 从中分得9个化合物, 分别为降香萜醇乙酸酯 (bauerenyl acetate, I)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, II)、胡萝卜苷(daucosterol, III)、伞型花内酯(umbeliferone, IV)、7-甲氧基-8-羟基香豆素(daphnetin 7-methyl ether, V)、双白瑞香素(dophnoretin, VI)、芹菜素(apigenin, VII)、木犀草素(luteolin, VIII)和daphneticin(IX), 其是化合物I、III、IV、V、VI、VII为首次从该植物中分得。

1 仪器和材料

熔点用X4型显微熔点测定仪测定, 红外光谱用NICOLET I-410型红外光谱仪测定, KBr压片, 核磁共振BRUKER-ACF300型核磁共振仪测定。

薄层硅胶和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产, 所用试剂均为分析纯。

药材由广西中医药研究所赖茂祥主任收集并鉴定为瑞香科瑞香属植物毛瑞香 *D. odora* Thunb. var. *atrocaulis* Rehd.。

2 提取与分离

毛瑞香全株5 kg, 粉碎, 95%乙醇回流提取, 反复4次, 提取液减压浓缩后的粗浸膏依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇分别萃取3次, 减压浓缩得到石油醚部分(70 g)、醋酸乙酯部分(115 g), 分别以石油醚-丙酮、氯仿-丙酮为洗脱剂进行反复硅胶柱色谱分离, 石油醚部分得到化合物I~III, 醋酸乙酯部分得到化合物IV~IX。

3 结构鉴定

化合物I: 白色无定型粉末, mp 292~294 °C, 易溶于氯仿、醋酸乙酯, 香草醛-浓硫酸反应显紫红

色, Liebermann-Burchard反应呈阳性, 提示为三萜类化合物。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1710 (C=O), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.77 (3H, s), 0.85 (3H, s), 0.91 (3H, d, $J=5.9$ Hz), 0.93 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.99 (3H, s), 1.04 (3H, s), 1.05 (3H, d, $J=6.4$ Hz), 为8个甲基质子信号, 其中6个为单峰, 两个为双峰, 推测可能为乌苏烷型三萜, δ 2.05 (3H, s) 为典型的乙酰基甲基质子信号, δ 5.41 (1H, d, $J=3.4$ Hz), 为烯质子信号, δ : 4.51 (1H, dd, $J=4.7$ Hz) 为连氧甲基信号, $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) 显示共有32个碳, 其中 δ : 171.0, 21.3 是乙酰基的两个特征碳信号, δ : 145.5, 116.3 为两个双键碳信号, δ 81.2 为三萜化合物3 β 羟基乙酰化后3位碳信号, 碳谱: 37.8 (C-1), 24.0 (C-2), 81.2 (C-3), 36.6 (C-4), 50.6 (C-5), 24.2 (C-6), 116.3 (C-7), 145.5 (C-8), 55.0 (C-9), 35.4 (C-10), 29.3 (C-11), 29.79 (C-12), 32.1 (C-13), 41.3 (C-14), 16.9 (C-15), 32.4 (C-16), 31.6 (C-17), 48.2 (C-18), 35.4 (C-19), 38.0 (C-20), 28.9 (C-21), 37.7 (C-22), 15.8 (C-23), 27.6 (C-24), 13.1 (C-25), 22.7 (C-26), 22.5 (C-27), 25.7 (C-28), 23.7 (C-29), 21.1 (C-30), 171.0 (OCOCH₃-), 21.3 (OCOCH₃-)。同已知文献报道^[4]对照, 化合物I为降香萜醇乙酸酯。

化合物II: 白色针晶, mp 135~137 °C, 易溶于石油醚、氯仿、醋酸乙酯, Liebermann-Burchard反应呈阳性, 红外光谱及TLC显色行为和Rf值与对照品对照完全一致, 确定化合物II为 β -谷甾醇。

化合物III: 白色粉末, mp 287~288 °C, 难溶于多数有机溶剂, Liebermann-Burchard反应呈阳性, 红外光谱及TLC显色行为和Rf值与对照品对照完全一致, 从而确定化合物III为胡萝卜苷。

化合物IV: 白色粉末, mp 166~168 °C, 易溶于丙酮, 甲醇。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3423 (-OH), 1654, 1504 (Ar-), $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ : 10.53 (1H, s), 6.20 (1H, d, $J=9.5$ Hz), 7.93 (1H, d, $J=9.5$ Hz), 7.52

(1H, d, $J=8.1$ Hz), 7.52 (1H, dd, $J=2.2, 8.1$ Hz), 6.71 (1H, d, $J=2.2$ Hz), 显示该化合物为含一个羟基取代的简单香豆素, 同已知文献报道^[5]对照, 鉴定化合物 IV 为伞型花内酯。

化合物 V: 淡黄色粉末, mp 164~166 °C, 易溶于丙酮, 甲醇, IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3 513(-OH), 1 728(C=O), 1 578, 1 466(Ar-), ¹H-NMR(DMSO- d_6) δ : 9.44 (1H, s, -OH), 7.95 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 6.26 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.16 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5), 7.03 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-6), 3.89 (3H, s, -OCH₃), 同已知文献报道^[6]对照, 鉴定化合物 V 为 7-甲氧基-8-羟基香豆素。

化合物 VI: 淡黄色针晶, mp 240~242 °C, 易溶于丙酮, 甲醇, IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3 645(-OH), 1 719(C=O), 1 605, 1 497(Ar-), UV、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱同已知文献报道^[7]对照, 鉴定化合物 VI 为双白瑞香素。

化合物 VII: 土黄色粉末, mp >300 °C, 甲醇热溶, 易溶于 DMSO。10% AlCl₃ 显色, 365 nm 可见亮黄色荧光。FeCl₃ 反应阳性, 提示可能为黄酮类化合物。IR、¹H-NMR 光谱数据已知文献报道^[8]对照, 鉴定化合物 VII 为芹菜素。

化合物 VIII: 黄色粉末, mp >300 °C, 易溶于丙酮, 甲醇, 香草醛-浓硫酸反应显黄色, FeCl₃ 反应阳性, 提示可能为黄酮类化合物。IR、¹H-NMR 光谱数据同已知文献报道^[9]对照, 鉴定化合物 VIII 为木犀草素。

化合物 IX: 白色粉末, mp >248~250 °C, 易溶于氯仿, 甲醇, 香草醛-浓硫酸反应显深棕色, IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3 477, 3 210(-OH), 1 728(C=O), 1 570, 1 445(Ar-), ¹H-NMR(DMSO- d_6) δ : 8.52 (1H, s, -OH), 8.00 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 6.33 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.21 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5),

6.96 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-6), 6.76 (2H, s, H-2', 6'), 5.04 (1H, d, $J=7.3$ Hz, H-7'), 4.33 (1H, m, H-8'), 3.77 (6H, 2×OMe), 3.55 (2H, m, H-9'), 碳谱: 160.2(C-2), 113.5(C-3), 145.09(C-4), 113.2(C-5), 120.0(C-6), 136.4(C-7), 131.2(C-8), 143.2(C-9), 112.8(C-10), 126.0(C-1'), 105.7(C-2'), 148.1(C-3'), 136.4(C-4'), 146.8(C-5'), 105.7(C-6'), 76.8(C-7'), 78.28(C-8'), 60.0(C-9'), 56.2(-OCH₃), 同已知文献报道^[10]对照, 化合物 IX 为香豆木脂素化合物 daphneticin。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae Sinicae Edits. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 52. Beijing: Science Press, 1985.
- [2] Wu Z Y. *Compendium of Xinhua Herbal* (新华本草) [M]. Vol 5. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1991.
- [3] Wang W W, Zhou B N, Wang C R. Chemical constituents of *Daphne odora* sp [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26(11): 566.
- [4] Farias A C M De, Silva A J R Da, Tomassini T C B. Constituents of *Mochinea Polymorpha* [J]. *J Nat Prod*, 1984, 47: 363.
- [5] Yu D Q, Yang J S, Xie J X. *The Manual of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1989.
- [6] Herz W, Bhat S V, Santhanam P S. Coumarins of *Artemisia dracunculoides* and 3', 6-dimethoxy-4', 5, 7-trihydroxyflavone in *Arctica* [J]. *Phytochem*, 1970, 9: 891.
- [7] Tandon S, Rastogi R P, Wikstroemia A. Tricoumarin from *Wikstroemia viridiglora* [J]. *Phytochemistry*, 1977, 16: 1991.
- [8] Li S F, Wang Z X. Flavonoids constituents of *Daphne genkwa* Sieb et Zucc [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1983, 14(9): 392.
- [9] Bhattacharyya J, Stagg D, Mody N V, et al. Constituents of *Spartina cynosuroides*: Isolation and ¹³C-NMR Analysis of Tricin [J]. *J Pharm Sci*, 1978, 67(9): 1325.
- [10] Zhuang L G, Otto S, Hermann L, et al. Dihydroresamin, a lignan from *Daphne tangutica* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22: 265.

《中国药理学杂志》征订启事

《中国药理学杂志》是我国药学界创刊最早、发行量较大、反映我国药理学各学科进展和动态的最具权威性和影响的综合性学术核心期刊之一。读者为高、中级药理学工作者以及其他医药卫生人员。内容包括药理学各学科、辟有专家笔谈、综述、论著(内容包括中药及天然药物、药理、药剂、临床药理学、药品质量及检验、药物化学、生物技术)、药物与临床、新药介绍、药学史、药理学人物、药事管理、学术讨论、科研简报等栏目。

本刊为半月刊, 大 16 开, 80 页, 每期定价 10 元(全年 240 元)。国内邮发代号 2-232, 国外代号 SM313。

编辑部地址: 北京市西城区西直门外南路 5 号 2202 室 邮政编码: 100044

电话/传真: (010)68325106; (010)88366062

E-mail: zgyxzz@cpa.org.cn; zgyxzz@periodicals.net.cn