

狭瓣鹰爪花的倍半萜类成分研究

陈光英^{1,3}, 朱国元², 韩长日^{1*}, 李庆洋², 方宏勋^{3*}, 毕和平¹

(1. 海南师范学院 化学系, 海南海口 571158; 2. 香港城市大学深圳研究院, 广东 深圳 518057;

3. 香港城市大学 生物及化学系, 香港)

狭瓣鹰爪花 *Artabotrys hainanensis* R. E. Fries 为番荔枝科鹰爪花属植物, 是海南特有植物。在民间, 海南狭瓣鹰爪花作药用植物已有很长历史, 具有清热解毒、消炎止痛的作用, 常用作治疗疟疾和头颈部淋巴结核。梁晓天等^[1,2]从鹰爪花 *A. uncinatus* 根中分离得到倍半萜类化合物鹰爪甲素和鹰爪乙素对鼠疟原虫有强抑制作用, Zhang 等^[3]也从同种植物的根中分离得到鹰爪丙素和丁素。为寻找新的药理学活性成分, 本实验对狭瓣鹰爪花茎的化学成分进行了研究。本文报道从狭瓣鹰爪花茎中分离到的4个倍半萜类化合物: 泽泻醇(alismol, I), clovane-2,9-diol (II), junipediol (III), tricyclohumuladiol (IV)。这4个化合物均为首次从该植物中分得。由于文献中未见化合物 I ~ IV 完整的氢谱和碳谱数据的报道, 通过 2D-NMR 对化合物 I, II 和 IV 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据进行了归属。化合物 I ~ IV 的结果见图 1。化合物 I 和 IV 对鼠原代肝细胞 D-半乳糖胺诱导的细胞毒性具有抑制作用^[4]。

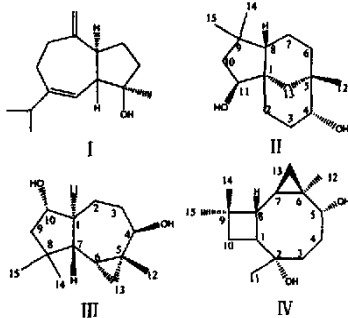


图1 化合物 I ~ IV 的化学结构

Fig. 1 Structures of compounds I - IV

1 仪器、试剂与材料

熔点用 PHMK79/2212 型熔点测定仪测定。紫外光谱用 Hitachi U-2800 型紫外光谱仪测定; 核磁共振谱用 Bruker DMX-400 型核磁共振仪测定

(¹H-NMR; 400 MHz, 以 TMS 作内标); ESI-MS 用 Thermo Finnigan LCQ Advantage 型质谱仪测定。柱色谱用硅胶(200~300 目)、硅胶 H 及 GF₂₅₄ 由青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH-20 由上海亚东核级树脂有限公司生产。

药材采自海南尖峰岭, 经海南师范学院生物系钟琼芯副教授鉴定为番荔枝科鹰爪花属植物狭瓣鹰爪花 *A. hainanensis* R. E. Fries 的茎, 样品标本存放于海南师范学院化学系。

2 提取与分离

狭瓣鹰爪花茎 5 kg, 切成约 0.5 cm 小段, 70% 乙醇回流提取 2 次, 回收溶剂, 提取物用 500 mL 水稀释, 用 HCl 调 pH 1~2, 滤过, 酸水部分再用氨水调 pH 8~9, 氯仿萃取 4 次, 回收氯仿得总生物碱。不溶于酸水的部分用氯仿溶解, 回收氯仿, 得 10 g 浸膏。非生物碱部分以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 所得各部分再经硅胶柱反复分离, Sephadex LH-20 纯化, 得到化合物 I ~ IV。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色油状物, IR $\nu_{\max}$ cm⁻¹: 3 400, 1 745, 1 705; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.56 (1H, s), 4.76 (1H, s), 4.70 (1H, s), 1.25 (3H, s), 1.00 (3H, d, *J* = 4.0 Hz), 0.99 (3H, d, *J* = 4.0 Hz); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 153.9, 149.7, 121.2, 106.4, 80.6, 55.0, 47.2, 40.2, 37.4, 37.0, 30.0, 24.7, 24.0, 21.4, 21.2。以上数据与 alismol^[5]一致, 因此化合物 I 鉴定为 alismol。

化合物 II: 无色晶体, mp 146~148 °C。[α]_D²⁰ -3.8° (c 0.23, CH₂Cl₂)。IR $\nu_{\max}$ cm⁻¹: 3 382, 2 952, 2 930, 2 868, 1 463, 1 074; ¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) 和 ¹³C-NMR (CD₃OD) 数据见表 1。化合物 II 确定为 clovane-2,9-diol^[6]。

收稿日期: 2005-01-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20362005)

作者简介: 陈光英(1971-), 女, 于 2003 年获得中山大学天然产物化学博士学位, 现在香港城市大学进行博士后工作。

E-mail: chgying123@sohu.com

* 通讯作者 韩长日 Tel: (0898) 65884995 E-mail: hchr@hainnu.edu.cn

方宏勋 Tel: (00852) 27889181 E-mail: bhwfong@cityu.edu.hk

表 1 化合物Ⅰ~Ⅳ的¹H-NMR和¹³C-NMR数据
Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR data of compounds I—IV

位置	I		II		IV	
	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
1		45.4		47.9	1.95 (ddd, 3.2, 8.0, 10.8)	50.0
2	1.62 (m)	36.7	1.51 (2H, m)	32.7		72.8
	0.87 (m)					
3	1.89 (m)	27.8	1.92 (dd, 5.6, 8.6 Hz)	29.7	1.75 (m)	41.3
	1.02 (m)		1.68 (m)			
4	3.22 (brs)	75.9	3.38 (dd, 5.2, 8.2 Hz)	73.9	1.78 (m)	31.9
					1.55 (m)	
5		35.8		20.0	3.19 (dd, 4.4, 7.6 Hz)	73.9
6	1.37 (m)	34.5	0.53 (ddd, 3.6, 6.2, 8.8 Hz)	22.3		20.5
	1.15 (m)					
7	1.99 (m)	26.9	1.03 (d, 8.8 Hz)	60.6	0.62 (ddd, 5.6, 8.0, 11.2 Hz)	24.7
	1.57 (m)					
8		52.8		35.6	1.15 (t, 10.8 Hz)	48.8
9		37.7	1.72 (dd, 5.6, 8.6 Hz)	47.5		34.3
			1.64 (m)			
10	1.61 (m)	48.2	3.77 (dd, 5.6, 8.8 Hz)	79.6	1.38 (t, 10.8 Hz)	34.8
					1.50 (m)	
11	3.72 (dd, 6.0, 11.2 Hz)	81.2	0.90 (s)	17.9	1.07 (s)	20.1
12	0.92 (s)	29.1	1.02 (s)	19.3	0.97 (s)	18.0
13	1.41 (m)	21.7	0.61 (dd, 3.6, 6.2 Hz)	21.5	0.36 (dd, 4.7, 7.6 Hz)	19.1
	1.38 (m)		0.18 (t, 3.6, 3.6 Hz)		0.21 (t, 4.8 Hz)	
14	1.03 (s)	31.7	1.06 (s)	28.4	1.09 (s)	22.5
15	0.82 (s)	25.7	1.12 (s)	34.7	1.01 (s)	30.7

化合物Ⅲ: 无色晶体, mp 168~170 °C。[α]_D²⁰ +62° (c 0.9, CH₃Cl)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 470, 3 250, 3 020, 1 380, 1 365, 1 350, 1 060, 1 010; ¹H-NMR (CD₃Cl, 400 MHz) 和 ¹³C-NMR (CD₃Cl, 100 MHz) 数据见表 1。化合物 junipediol 的 ¹H-NMR 和 X-单晶数据^[7]与化合物Ⅲ的 ¹H-NMR 数据一致, 因此鉴定化合物Ⅲ为 junipediol。

化合物Ⅳ: 无色晶体, mp 204~206 °C。IR $\nu_{\max}$ cm⁻¹: 3 460, 3 155, 3 020, 1 380, 1 365, 1 350, 1 060, 1 020; ¹H-NMR (CD₃Cl, 400 MHz) 和 ¹³C-NMR (CD₃Cl, 100 MHz) 数据见表 1。化合物Ⅳ确定为 tricyclohumuladiol^[4]。

References:

- [1] Liang X T, Yu D Q, Wu W L, et al. Chemical structure of yingzaosu A [J]. *Acta Chim Sin* (化学学报), 1979, 37(3):

215.

- [2] Liang X T, Yu D Q, Wu W L, et al. Chemical structure of yingzaosu B [J]. *Acta Chim Sin* (化学学报), 1979, 37(3): 232.
- [3] Zhang L, Zhou W S, Xu X X. A new sesquiterpene peroxide and sesquiterpenol from *Artabotrys unciatus* [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1988, (8): 523-524.
- [4] Xu F M, Morikawa T, Mastuda H, et al. Structures of new sesquiterpenes and hepatoprotective constituents from the Egyptian herbal medicine *Cyperus longus* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67: 569-576.
- [5] Peng G P. Studies of chemical and qualitative standard on *Alisma orientalis* (Sam) Juzep [A]. *China Medicine University Dr.'s Academic Dissertation* (中国医科大学博士论文) [D]. Shenyang: China Medical University, 2001.
- [6] Tsui W Y, Brown G D. Sesquiterpenes from *Baeckea frutescens* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59: 1084-1086.
- [7] Kuo Y H, Wu T R, Cheng M C, et al. Five new compounds from the heartwood of *Juniperus formosana* Hayata [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(12): 3195.

保 护 环 境 保 护 植 被