

灰毛浆果楝的化学成分研究

任艳丽^{1,2}, 唐前瑞^{3*}, 邱迎彤², 张 桢², 何红平², 李顺林², 郝小江^{2*}

(1. 湖南农业大学生物科学与技术学院, 湖南 长沙 410128; 2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204; 3. 湖南农业大学园艺园林学院, 湖南 长沙 410128)

摘 要:目的 对灰毛浆果楝的化学成分进行研究, 以期寻找活性成分。方法 运用大孔吸附树脂、正反相柱色谱、葡聚糖凝胶、高效液相制备色谱法等技术分离。根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定化合物的化学结构。结果 从中分离得到了7个化合物: annuionone D (I)、dehydromifoliol (II)、alangionoside L (III)、儿茶素(N)、scopoletin (V)、2-hydroxyandrosta-1, 4-diene-3, 16-dione (VI)、 β -谷甾醇(VII)。结论 以上化合物均是首次从该植物中分离得到。

关键词:灰毛浆果楝; annuionone D; alangionoside L; 儿茶素; 东莨菪素

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)09-1302-02

灰毛浆果楝 *Cipadessa cinerascens* (Pell.) Hand. -Mazz. 是楝科浆果楝属植物, 分布在我国西南部^[1]。有关该属植物的化学成分研究已有一些报道, 所分离得到的成分类型包括二萜^[2]、四降三萜、甾醇、二十一碳烯^[3]。据《中华本草》报道, 灰毛浆果楝以根、叶入药。其根、叶具有清热解毒、行气通便、截疟之功效^[4]。已报道从灰毛浆果楝叶子中分离得到的化学成分包括黄酮及其苷^[5~7]和3个新颖结构的四降三萜^[8]。笔者对采集于云南西双版纳的灰毛浆果楝的茎进行了化学成分研究, 从中分离鉴定了7个化合物, 通过理化常数的测定, 各种光谱数据的分析, 分别鉴定为 annuionone D (I)、dehydromifoliol (II)、alangionoside L (III)、儿茶素(N)、scopoletin (V)、2-hydroxyandrosta-1, 4-diene-3, 16-dione (VI)、 β -谷甾醇(VII), 上述7个化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

EI-MS 用 VG Auto Spec-3000 型质谱仪测定, NMR 用 Bruker AM-400 和 Bruker DRX-500 超导核磁共振仪测定, TMS 为内标。凝胶为 Sephadex LH-20, 反相 RP-18。薄层色谱、柱色谱硅胶、硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂生产。实验用植物采自云南西双版纳, 植物标本由中国科学院昆明植物研究所陶德定研究员鉴定。

2 提取与分离

采自云南西双版纳的灰毛浆果楝干燥藤茎 17

kg, 粉碎后经 95% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液减压回收溶剂得浸膏 260 g, 将浸膏用水分散, 经大孔树脂脱糖后, 再经硅胶干柱色谱, 以石油醚-丙酮 (9:1~0:1) 梯度洗脱, 分成 5 个部分。第 3 部分 (石油醚-丙酮 1:1) 在洗脱过程中析出黄色物质, 经凝胶 Sephadex LH-20 纯化得化合物 IV 和 V; 第 1 部分 (石油醚-丙酮 9:1) 再经硅胶柱洗脱 (石油醚-醋酸乙酯 85:15) 得化合物 VII; 第 4 部分 (石油醚-丙酮 3:7) 上反相柱, 再经 HPLC 纯化分离得化合物 I~III 和 VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色油状物, C₁₃H₂₀O₃, ESI-MS m/z : 225 [M+H]⁺, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.95 (3H, s, H-12), 1.16 (3H, s, H-13), 1.24 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-2 α), 1.63 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-2 β), 1.66 (1H, m, H-4 α), 2.14 (3H, s, H-11), 2.25 (3H, s, H-10), 2.38 (1H, d, $J=5.0$ Hz, H-4 β), 3.88 (1H, brd, $J=3.6$ Hz, H-3), 6.27 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7), 7.02 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-8)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 197.4 (s, C-9), 142.4 (d, C-7), 132.6 (d, C-8), 69.4 (s, C-6), 67.2 (s, C-5), 63.9 (d, C-3), 46.6 (t, C-4), 40.5 (t, C-2), 35.1 (s, C-1), 29.3 (q, C-10), 28.2 (q, C-11), 24.9 (q, C-13), 19.8 (q, C-12)。以上数据与文献对照相符^[9], 故推定化合物 I 为 annuionone D。

化合物 II: C₁₃H₁₈O₃, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.01 (3H, s, H-13), 1.10 (3H, s, H-12),

收稿日期: 2008-01-15

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 30370957); 云南省自然科学基金 (No. 2003C0061M)

作者简介: 任艳丽 (1981-), 女, 硕士研究生, 研究方向为资源植物学。 E-mail: ry1298@126.com

* 通讯作者 郝小江 Tel: (0871) 5219684 E-mail: haoxj@mail.kib.ac.cn

唐前瑞 Tel: (0731) 4618744 E-mail: tangqianrui@hunau.net

1.87 (3H, d, $J=1.2$ Hz, H-11), 2.26 (1H, d, $J=17.2$ Hz, H-4), 2.30 (3H, s, H-10), 2.52 (1H, $J=17.2$ Hz, H-2), 6.43 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7), 6.84 (1H, $J=15.6$ Hz, H-8). ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 41.4 (s, C-1), 49.6 (t, C-2), 197.4 (s, C-3), 127.8 (d, C-4), 160.3 (s, C-5), 79.3 (s, C-6), 144.9 (d, C-7), 130.3 (d, C-8), 196.9 (s, C-9), 28.4 (q, C-10), 18.7 (q, C-11), 24.3 (q, C-12), 22.9 (q, C-13)。以上数据与文献对照相符^[10], 故推定化合物 I 为 dehydromifoliol。

化合物 II: $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_7$, $[\alpha]_{\text{D}} - 37.5^\circ$ (c 0.83, MeOH)。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.83 (3H, d, $J=6$ Hz, H-13), 0.89 (3H, s, H-12), 0.91 (3H, s, H-11), 1.06 (1H, d, $J=12$ Hz, H-4 α), 1.20 (1H, t, $J=12$ Hz, H-2 α), 1.54 (1H, t, $J=10$ Hz, H-6), 1.84 (1H, m, H-5), 1.89 (1H, d, $J=12$ Hz, H-2 β), 2.16 (1H, brd, $J=12$ Hz, H-4 β), 2.26 (3H, s, H-10), 3.26 (1H, t, $J=8.2$ Hz, H-2glc), 3.32 (1H, m, H-3glc), 3.50 (1H, dd, $J=9.1, 15.5$ Hz, H-6aglc), 3.87 (1H, brd, $J=15.5$ Hz, H-6bglc), 3.92 (1H, d, $J=12$ Hz, H-3), 4.38 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-1glc), 6.09 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-8), 6.54 (1H, dd, $J=10.3, 15.8$ Hz, H-7)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 35.3 (s, C-1), 46.4 (t, C-2), 75.5 (d, C-3), 42.1 (t, C-4), 31.1 (d, C-5), 57.4 (s, C-6), 149.1 (d, C-7), 133.5 (d, C-8), 198.5 (s, C-9), 27.1 (q, C-10), 21.3 (q, C-11), 30.7 (q, C-12), 21.0 (q, C-13), 101.4 (d, C-1glc), 69.7 (d, C-2glc), 76.2 (d, C-3glc), 73.3 (d, C-4glc), 74.8 (d, C-5glc), 61.7 (t, C-6glc)。以上数据与文献对照相符^[11], 故推定化合物 II 为 alangionoside L。

化合物 N: 黄色颗粒状结晶, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$, mp 173~175 $^\circ\text{C}$, ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献对照相符^[12], 故推定化合物 N 为儿茶素。

化合物 V: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, 白色针状结晶, mp 203~205 $^\circ\text{C}$, 在紫外灯下显亮蓝色荧光。 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献^[13]报道一致, 所以确定化合物 V 为东莨菪素 (scopoletin)。

化合物 VI: 无色固体, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3$, ESI-MS: 301 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (3H, s, H-18), 1.12 (1H, dd, $J=12.2, 4.6$ Hz, H-7a), 1.17 (1H, dd, $J=12.2, 10.9$ Hz, H-8), 1.29 (3H, s, H-19), 1.41 (1H, dt, $J=12.9, 4.4$ Hz, H-11), 1.48 (1H, dd, $J=13.5, 10.9$ Hz, H-14), 1.70~1.80

(2H, m, H-9, 12), 1.83~1.93 (3H, m, H-7b, 11, 12), 1.94 (1H, d, $J=16.8$ Hz, H-17), 1.97 (1H, dd, $J=18.1, 13.5$ Hz, H-15a), 2.13 (1H, d, $J=16.8$ Hz, H-17), 2.19 (1H, dd, $J=18.1, 7.6$ Hz, H-15b), 2.43 (1H, dd, $J=13.4, 4.6$ Hz, H-6b), 2.50 (1H, dd, $J=13.4, 5.1$ Hz, H-6a), 6.20 (1H, s, H-4), 6.32 (1H, s, H-1)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 123.7 (d, C-1), 146.2 (s, C-2), 181.5 (s, C-3), 121.3 (d, C-4), 172.1 (s, C-5), 32.6 (t, C-6), 34.1 (t, C-7), 53.4 (d, C-8), 34.8 (d, C-9), 44.1 (s, C-10), 37.8 (t, C-11), 22.8 (t, C-12), 39.3 (s, C-13), 50.7 (d, C-14), 217.2 (s, C-16), 55.5 (t, C-17), 18.1 (q, C-18), 19.7 (q, C-19)。以上数据与文献报道一致^[14], 故推定化合物 VI 为 2-hydroxyandrosta-1,4-diene-3,16-dione。

化合物 VII: 白色针状结晶, mp 136~138 $^\circ\text{C}$ (石油醚-醋酸乙酯)。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 浓硫酸-乙醇溶液显紫红色斑点, TLC 检测与 β -谷甾醇对照品相同, 故确定化合物 VII 为 β -谷甾醇。

致谢: 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室仪器组的全體工作人员在波谱测定方面所给予的帮助。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [2] Rojatzkar S R, Nagasampagi B A. Diterpenes from *Cipadessa frudcosa* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37: 505-507.
- [3] Luo X D, Wu S H, Ma Y B, et al. Components of *Cipadessa baccifera* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55: 867-872.
- [4] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [5] 梁龙, 钟炽昌, 萧倬俊. 倬药“亚洛轻”化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 1990, 21: 2-4.
- [6] 梁龙, 钟炽昌, 萧倬俊. 倬药“亚洛轻”化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 1991, 22: 6-8.
- [7] 梁龙, 钟炽昌, 萧倬俊. 倬药“亚洛轻”化学成分研究 (III) [J]. 中草药, 1994, 5: 236-237.
- [8] Yuan X H, Li B G, Zhou M, et al. Cipadesins A-C: Novel tetranortriterpenoids from *Cipadessa cinerascens* [J]. *Org Lett*, 2005, 7: 5051-5053.
- [9] Macias F A, Oliva R O, Varela R M, et al. Allelochemicals from sunflower leaves cv. Peredovik [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52: 613-621.
- [10] Karo T, Tsunakawa M, Sasaki N, et al. Growth and germination inhibitors in rice husks [J]. *Phytochemistry*, 1997, 16: 45-48.
- [11] Hideaki O, Masami Y, Kenji K, et al. Alangionosides G-M: Glycosides of megastigmane derivatives from the leaves of *Alangium premnifolium* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43 (5): 754-759.
- [12] 梁光义, 郑亚玉. 刺梨汁中抗癌活性成分儿茶素分离与结构核磁共振研究 [J]. 贵州科学, 2001, 19(3): 5-7.
- [13] Abyshev A Z, Zmeikov V P. ^{13}C -NMR spectra and structure of bungeioid and its transformation products [J]. *Chem Nat Compd*, 1982, 18(3): 270-276.
- [14] Densie C C, Tony D, John T A. Novel steroids from *Trichilia hirta* as identified by nanoprobe INADEQUATE 2D-NMR spectroscopy [J]. *Tetrahedron Lett*, 1996, 37: 7875-7878.

灰毛浆果楝的化学成分研究

作者：[任艳丽](#)，[唐前瑞](#)，[邸迎彤](#)，[张桢](#)，[何红平](#)，[李顺林](#)，[郝小江](#)
作者单位：[任艳丽\(湖南农业大学生物科学与技术学院, 湖南, 长沙, 410128;中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南, 昆明, 650204\)](#)，[唐前瑞\(湖南农业大学园艺园林学院, 湖南, 长沙, 410128\)](#)，[邸迎彤,张桢,何红平,李顺林,郝小江\(中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南, 昆明, 650204\)](#)
刊名：[中草药](#) **ISTIC** **PKU**
英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年，卷(期)：2008, 39 (9)

参考文献(14条)

1. [中国科学院中国植物志编辑委员会](#) [中国植物志](#) 1977
2. [Rojatlmr S R;Nagasampagi B A](#) [Diterpenes from Cipadessa frudcosa](#)[外文期刊] 1994
3. [Luo X D;Wu S H;Ma Y B](#) [Components of Cipadessa baccifera](#)[外文期刊] 2000
4. [江苏新医学院](#) [中药大辞典](#) 1986
5. [梁龙;钟炽昌;萧倬殷](#) [傣药“亚洛轻”化学成分研究\(I\)](#) 1990
6. [梁龙;钟炽昌;萧倬殷](#) [傣药“亚洛轻”化学成分研究\(I\)](#) 1991
7. [梁龙;钟炽昌;萧倬殷](#) [傣药“亚洛轻”化学成分研究\(I\)](#) 1994
8. [Yuan X H;Li B G;Zhou M](#) [Cipadesins A-C:Novel tetranortriterpenoids from Cipadessa cinerascens](#)[外文期刊] 2005(22)
9. [Macias F A;Oliva R O;Varela R M](#) [Allelochemicals from sunflower leaves cv.Peredovik](#)[外文期刊] 1999(4)
10. [Karo T;Tsunakawa M;Sasaki N](#) [Growth and germination inhibitors in rice husks](#) 1997
11. [Hideaki O;Masami Y;Kenji K](#) [Alangionosides G-M:Glycosides of megastigmane derivatives from the leaves of Alangium premnifolium](#)[外文期刊] 1995(05)
12. [梁光义;郑亚玉](#) [刺梨汁中抗癌活性成分儿茶素分离与结构核磁共振研究](#)[期刊论文]-[贵州科学](#) 2001(03)
13. [Abyshv A Z;Zmeikov V P](#) [13C-NMR spectra and structure of bungeidiol and its transformation prnducts](#)[外文期刊] 1982(03)
14. [Densie C C;Tony D;John T A](#) [Novel steroids from Trichilia hirta as identitled by nanoprobe INADEQUATE 2D-NMR spectroscopy](#)[外文期刊] 1996(44)

本文读者也读过(10条)

1. [黄彦珺. 杜娟. 张华桢. 张艺](#) [印度楝药用价值研究进展](#)[会议论文]-2007
2. [罗晓东. 吴少华. 马云保. 吴大刚](#) [浆果楝化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2001, 32 (9)
3. [任艳丽](#) [两种药用资源植物的化学成分研究](#)[学位论文]2007
4. [尹锋. 雷心心. 成亮. 楼凤昌. YIN Feng. LEI Xin-Xin. CHENG Liang. LOU Feng-Chang](#) [印楝种子及叶的化学成分研究](#)[期刊论文]-[中国药科大学学报](#)2005, 36 (1)
5. [卢海啸](#) [两种楝科植物的生物活性及化学成分研究](#)[学位论文]2006
6. [沈立茹](#) [红树林植物水果楝种子化学成分及抗肿瘤活性研究](#)[学位论文]2008
7. [郑旭东. 胡浩斌. ZHENG Xu-dong. HU Hao-bin](#) [香薷化学成分的研究](#)[期刊论文]-[化学研究](#)2006, 17 (3)
8. [肖正华. 蔡玉鑫. 阿依别克·马力克. 大叶白蜡树种子化学成分研究](#)[期刊论文]-[中草药](#)2008, 39 (2)
9. [何静. 黄华平. 韩丙军. 何书海. 林靖凌. 蔡春茂. He Jin. Huang Huaping. Han Bingjun. He Shuhai. Lin Jingling.](#)

Cai Chunmao 印楝种仁5种活性成分纯化与定量分析[期刊论文]-热带作物学报2007, 28(4)

10. 刘东. 鞠建华. 杨峻山 狭叶崖爬藤化学成分的研究[期刊论文]-中草药2003, 34(1)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200809008.aspx