



图 3 化合物 1 的  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 低场局部放大图

也信号, 补充了文献中没有报道的氢谱数据。

参考文献:

- [1] 魏 聪, 贾振华, 吴以岭, 等. 芪苈强心胶囊对兔实验性慢性心力衰竭心室重构的保护作用 [J]. 疑难病杂志, 2007, 6 (3): 144-146
- [2] 宋 优, 李 娅, 程 翔, 等. 芪苈强心调节急性心肌梗死大鼠心肌 TNF $\alpha$  和 IL210 表达 [J]. 中国免疫学杂志, 2007, 23: 806-810
- [3] 马芳放, 路凤月, 赵振军, 等. 芪苈强心胶囊对慢性心力衰竭患者血管内皮功能的影响 [J]. 上海中医药杂志, 2008, 42 (10): 18-20
- [4] 徐贵成, 王秋风, 刘 坤. 芪苈强心胶囊治疗慢性收缩性心力衰竭的临床研究 [J]. 疑难病杂志, 2008, 7(5): 262-265
- [5] 刘奕训, 余河水, 康利平, 等. 芪苈强心胶囊活性部位中的组成成分研究 [J]. 中草药, 2010, 43(7): 1060-1065
- [6] Hideji I W, Xu J P, Koichi T. Pregnane glycosides from an antitumor fraction of *Periploca sepium* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(4): 1173-1179
- [7] Umehara K, Samm N, Satoh H, et al. Studies on differentiation inducers. V. Steroid glycosides from periplocae radice cortex [J]. *Chern Pharm Bull*, 1995, 43(9): 1565-1568
- [8] 张 洁, 马百平, 康利平, 等. 滇黄精中两个呋甙皂苷的 NMR 研究 [J]. 波谱学杂志, 2006, 23(1): 30-40
- [9] Agrawal P K. NMR Spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharides and glycosides [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(10): 3307-3330
- [10] 杨秀伟, 崔育新, 刘雪辉. 卷丹皂苷 A 和甾体皂苷的 NMR 特征 [J]. 波谱学杂志, 2002, 19(3): 30F-308

Fig 3 Low field of  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of compound 1  
心胶囊的活性部位进行了深入研究, 从中分离鉴定了一系列化合物。本实验详细报道的 1 个孕甾糖苷类化合物 S-4a, 可能是来源于其中的香加皮。文献<sup>[6]</sup>虽然报道了其结构, 但没有其详细的波谱解析, 没给出其完整的氢谱数据。本研究利用 1D 和 2D NMR 技术详细归属了其  $^1\text{H}$ -NMR 和  $^{13}\text{C}$ -NMR

## 红叶木姜子皮的化学成分研究

罗艺萍<sup>1,2</sup>, 赵兴堂<sup>1</sup>, 王 丽<sup>1</sup>, 羊晓东<sup>1</sup>, 赵静峰<sup>1</sup>, 李 良<sup>1\*</sup>

(1. 云南大学 教育部自然资源药物化学重点实验室, 云南 昆明 650091;

2. 思茅师范高等专科学校 生命科学系, 云南 普洱 665000)

摘 要: 目的 对樟科红叶木姜子 *Litsea rubescens* 皮的化学成分进行系统研究。方法 利用色谱技术进行分离纯化, 并根据理化常数和光谱解析鉴定各化合物结构。结果 从红叶木姜子皮乙醇提取物中分离得到 11 个化合物, 经理化常数和光谱分析分别鉴定为山姜素(1)、生松素(2)、槲皮素(3)、儿茶素(4)、山柰酚(5)、肉桂酸(6)、4-methoxy-6-styryl pyran-2-one(7)、香草醛(8)、香草酸(9)、 $\beta$ -谷甾醇(10)、胡萝卜苷(11)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。化合物 6、7 首次从该属植物中分离得到。

关键词: 红叶木姜子; 樟科; 黄酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)08-1258-03

红叶木姜子 *Litsea rubescens* Lecomte 系樟科木姜子属多年生木本植物, 落叶灌木或小乔木, 分布于云南、四川、贵州和陕西, 越南也有分布, 生于海拔

1 300~3 100 m 以上山地<sup>[1]</sup>。该植物味辛, 性温, 具有温经通络、祛风散寒、消食化滞之功效, 可用于治疗肠胃炎、胃寒腹痛、食滞、腹胀<sup>[2]</sup>。红叶木姜子化

\* 收稿日期: 2009-09-25

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(2005B0001Q); 云南省教育厅科学研究基金资助项目(06Z018A)

作者简介: 罗艺萍(1964—), 女, 云南人, 副教授, 主要从事天然药物化学研究。Tel: 13987958560 E-mail: luoluosmpp@163.com

\* 通讯作者 李 良 E-mail: liliang5758@hotmail.com

学成分的研究至今未见报道。为更好地开发利用该植物,本实验对产于云南腾冲的红叶木姜子的化学成分进行了研究。采用多种分离材料和分离技术,从该植物的树皮的乙醇提取物中共分离得到了11个化合物,经理化常数和光谱分析分别鉴定为山姜素(1)、生松素(2)、槲皮素(3)、儿茶素(4)、山柰酚(5)、肉桂酸(6)、4-methoxy-6-styryl-pyrone(7)、香草醛(8)、香草酸(9)、 $\beta$ -谷甾醇(10)、胡萝卜苷(11)。以上化合物均首次从该植物中分离得到,其中化合物6、7首次从该属植物中分离得到。与同属其他植物的化学成分相比较,红叶木姜子中分离得到较多的黄酮类化合物,而且量相对较高。

### 1 仪器和材料

熔点用 XT-4 显微熔点测定仪测定。质谱(TOF-MS)在 VG AutoSpec 3000 质谱仪上测定。氢谱、碳谱由 Bruker AM-300 型核磁共振仪测定(TMS 为内标)。柱色谱用青岛海洋化工厂生产的 200~300 目和 300~400 目硅胶,薄层色谱用青岛海洋化工厂生产的 GF<sub>254</sub> 薄层色谱板。实验所用植物于 2007 年 7 月采自云南腾冲,经云南大学生命科学院王跃华教授鉴定为红叶木姜子 *Litsea rubescens* Lecomte。

### 2 提取和分离

红叶木姜子干燥的皮粉末 15 kg,室温下用 95% 工业乙醇冷浸 5 次。合并提取液,减压蒸馏得粗提物。将其悬浮于水中,分别用石油醚、乙醚、醋酸乙酯萃取,得石油醚部分 150 g,乙醚部分 130 g,醋酸乙酯部分 200 g。石油醚部分经硅胶柱色谱粗分,用石油醚-醋酸乙酯溶剂体系梯度洗脱,得到 8 个部分(Fr. 1~8)。各个部分再经反复的柱色谱细分,用石油醚-醋酸乙酯、石油醚-丙酮等溶剂体系进行洗脱,最终分离得到化合物 7(45 mg)、10(60 mg)、11(28 mg)。乙醚部分经硅胶柱色谱粗分,用石油醚-醋酸乙酯,溶剂体系梯度洗脱,得到 10 个部分(Fr. 1~10)。各个部分再经反复的柱色谱细分,用石油醚-氯仿、石油醚-醋酸乙酯、石油醚-丙酮等溶剂体系进行洗脱,最终分离得到化合物 1(30 g)、2(20 mg)、3(15 mg)、4(350 mg)、5(20 mg)、6(40 mg)、7(30 mg)、8(8 mg)、9(12 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1: 白色颗粒状结晶(醋酸乙酯-石油醚), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, mp 221~223 °C, TOF-MS  $m/z$ : 269 [M-1]<sup>+</sup>, 255 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 12.03(1H, s, -OH), 7.37~7.47(5H, m,

H-2', 6'), 6.06(1H, s, J=2.45 Hz, H-6, 8), 5.41(1H, dd, J=3.06, 15.9 Hz, H-2), 3.80(3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.08(1H, dd, J=12.9, 15.20 Hz, H-3 $\alpha$ ), 2.80(1H, dd, J=3.06, 12.93 Hz, H-3 $\beta$ )。 <sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 79.2(C-2), 43.4(C-3), 195.4(C-4), 164.2(C-5), 94.3(C-6), 168.0(C-7), 95.2(C-8), 162.8(C-9), 103.2(C-10), 138.4(C-1'), 126.2(C-2', 6'), 128.9(C-3', 4', 5'), 55.7(OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[3]</sup>, 因此确定化合物 1 为山姜素(alpinetin)。

化合物 2: 无色晶体(醋酸乙酯-石油醚), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, mp 182~183 °C, TOF-MS  $m/z$ : 257 [M+1]<sup>+</sup>, 255 [M-1]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 12.20(1H, s, -OH), 7.40~7.49(5H, m, H-2'~6'), 6.05(1H, d, J=2.40 Hz, H-8), 6.01(2H, d, J=2.10 Hz, H-6), 5.85(1H, br s, -OH), 5.41(1H, dd, J=3.06, 13.0 Hz, H-2), 3.13(1H, dd, J=13.0, 16.80 Hz, H-3 $\alpha$ ), 2.78(1H, dd, J=3.06, 17.6 Hz, H-3 $\beta$ )。 <sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 79.2(C-2), 43.4(C-3), 195.8(C-4), 164.2(C-5), 94.3(C-6), 168.0(C-7), 95.2(C-8), 162.8(C-9), 103.2(C-10), 138.4(C-1'), 126.2(C-2', 6'), 128.9(C-3', 4', 5')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[4]</sup>, 因此确定化合物 2 为生松素(pinoembrin)。

化合物 3: 黄色结晶(甲醇), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, mp > 300 °C, TOF-MS  $m/z$ : 303 [M+H]<sup>+</sup>, 301 [M-1]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.66(1H, d, J=2.1 Hz, H-2'), 7.55(1H, dd, J=2.0, 8.5 Hz, H-6'), 6.90(1H, d, J=9.0 Hz, H-5'), 6.45(1H, d, J=2.2 Hz, H-8), 6.21(1H, d, J=2.2 Hz, H-6)。 <sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 146.8(C-2), 135.7(C-3), 175.8(C-4), 160.7(C-5), 98.2(C-6), 163.9(C-7), 93.4(C-8), 156.1(C-9), 103.2(C-10), 122.0(C-1'), 115.1(C-2'), 145.0(C-3'), 148.4(C-4'), 115.2(C-5'), 120.0(C-6')。以上数据与文献报道基本一致<sup>[5]</sup>, 因此确定化合物 3 为槲皮素(quercetin)。

化合物 4: 淡黄色粉末, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, mp 243~245 °C, TOF-MS  $m/z$ : 313 [M+Na]<sup>+</sup>, 291 [M+1]<sup>+</sup>, 289 [M-1]<sup>-</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, MeOD)  $\delta$ : 6.84(1H, s, H-2'), 6.77(1H, d, J=9.0 Hz, H-5'), 6.72(1H, d, J=9.0 Hz, H-6'), 5.93(1H, s, H-8), 5.86(1H, s, H-6), 4.57(1H, d, J=7.2 Hz, H-2), 3.99(1H, m, H-3), 2.85(1H, dd, J=16.2, 5.4 Hz,

H-4a), 2.51 (1H, dd,  $J=16.2, 8.1$  Hz, H-4b).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, MeOD)  $\delta$ : 82.1 (C-2), 67.4 (C-3), 27.1 (C-4), 156.2 (C-5), 95.0 (C-6), 155.8 (C-7), 94.8 (C-8), 156.4 (C-9), 99.5 (C-10), 130.8 (C-1'), 103.9 (C-2'), 144.8 (C-3'), 144.8 (C-4'), 114.7 (C-5'), 118.7 (C-6'). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[6]</sup>, 因此确定化合物 4 为儿茶素 (catechin)。

化合物 5: 黄色结晶 (甲醇),  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ , mp 276~278 °C, TOF-MS  $m/z$ : 287 [M + 1]<sup>+</sup>, 285 [M - 1]<sup>+</sup>.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 8.08 (2H, d,  $J=8.98$  Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d,  $J=8.98$  Hz, H-3', 5'), 6.37 (1H, s, H-8), 6.17 (1H, s, H-6).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 144.5 (C-2), 137.1 (C-3), 177.2 (C-4), 162.5 (C-5), 99.3 (C-6), 165.6 (C-7), 94.5 (C-8), 158.2 (C-9), 104.5 (C-10), 123.7 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 158.0 (C-4'). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, 因此确定化合物 5 为山柰酚 (kaempferol)。

化合物 6: 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯),  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ , mp 133~135 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.79 (1H, d,  $J=15.0$  Hz, H-7), 7.53 (2H, m, H-2, 6), 7.39 (3H, m, H-3, 4, 5), 6.45 (1H, d,  $J=15$  Hz, H-8).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 147.2 (C-1), 117.3 (C-2), 172.8 (C-3), 34.0 (C-3'), 129.0 (C-2', 6'), 128.4 (C-3', 5'), 130.8 (C-4'). 经与对照品比较, 混合熔点不下降, TLC 检测 Rf 值一致, 证明两者为同一化合物, 因此确定化合物 6 为肉桂酸 (cinnamic acid)。

化合物 7: 黄色晶体 (石油醚-醋酸乙酯),  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , mp 137~139 °C, TOF-MS  $m/z$ : 229 [M + 1]<sup>+</sup>.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.51 (1H, d,  $J=15.0$  Hz, H-7'), 7.47 (2H, m, H-2', 6'), 7.32 (3H, m, H-3', 4', 5'), 6.57 (1H, d,  $J=15$  Hz, H-8'), 5.94 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-5), 5.49 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-4), 3.81 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 158.7 (C-2), 88.9 (C-3), 171.1 (C-4), 101.3 (C-5), 164.0 (C-6), 55.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 135.0 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 129.0 (C-4'), 127.5 (C-3', 5'), 135.8 (C-7'), 118.7 (C-8'). 以上数据与文献报道基本相同<sup>[8]</sup>, 因此确定化合物 7 为 4-methoxy-6-styryl-pyrone-2-one。

化合物 8: 无色片状结晶 (氯仿),  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ , mp 147~148 °C, TOF-MS  $m/z$ : 153 [M + 1]<sup>+</sup>.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.80 (1H, s, CHO), 7.42 (2H, m, H-2, 6), 7.05 (1H, d,  $J=8.8$  Hz, H-5), 6.20 (1H, br s, OH), 3.94 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 129.9 (C-1), 108.4 (C-2), 147.0 (C-3), 152.7 (C-4), 114.5 (C-5), 127.5 (C-6), 190.7 (CHO), 56.7 ( $\text{OCH}_3$ ). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 因此确定化合物 8 为香草醛 (vanillin)。

化合物 9: 无色针晶 (丙酮),  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ , mp 213~215 °C, TOF-MS  $m/z$ : 167 [M - 1]<sup>+</sup>.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.45 (2H, m, H-2, 6), 6.74 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-5), 3.81 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 123.2 (C-1), 113.6 (C-2), 152.2 (C-3), 148.2 (C-4), 115.5 (C-5), 124.9 (C-6), 167.6 (COOH), 56.5 ( $\text{OCH}_3$ ). 以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 因此确定化合物 9 为香草酸 (vanillic acid)。

化合物 10: 无色针晶 (醋酸乙酯), 与  $\beta$ -谷甾醇对照品进行对照, 混合熔点不下降。在多种溶剂系统中进行 TLC 检测, Rf 值一致, 且显色相同, 因此确定化合物 10 为  $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol)。

化合物 11: 白色粉末, 与胡萝卜苷对照品进行对照, 混合熔点不下降。在多种溶剂系统中进行 TLC 检测, Rf 值一致, 且显色相同, 因此确定化合物 11 为胡萝卜苷 (daucosterol)。

#### 参考文献:

- [1] 中国科学院昆明植物所云南植物志编辑委员会. 云南植物志 [M]. 第3卷. 北京: 科学出版社, 2003
- [2] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草 [M]. 第10卷. 上海: 上海科学技术出版社, 1999
- [3] Itokawa H, Morita M, Mihashi S. Phenolic compounds from the rhizomes of *Alpinia speciosa* [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(11): 2503-2506
- [4] 姚淑英, 马云保, 唐亚, 等. 镰形棘豆的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(12): 1418-1421.
- [5] 刘有强, 孔令义. 闹羊花中黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 199-201.
- [6] 张雪, 宋启示. 锈毛千斤拔根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 865-868
- [7] 吕辉, 李茜, 仲婕, 等. 沙生蜡菊黄酮类成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(1): 11-13
- [8] Andrade da Mata Rezende C M, Von Bülow M V, Gottlieb O R, et al. The 2-pyrone of *Aniba speciosa* [J]. *Phytochemistry*, 1971, 10(12): 3167-3172.
- [9] Song C Z, Wang Y H, Hua Y, et al. Chemical constituents of *Clematis montana* [J]. *Chin J Nat Med*, 2008, 16(12): 116-118
- [10] 段洁, 李巍, 胡旭佳, 等. 九子参的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 528-530