

繖序臭黄荆化学成分研究

王宝源¹, 钟惠民^{1*}, 曹俊伟¹, 房平磊¹, 李国强²

1. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042

2. 中国海洋大学医药学院, 山东 青岛 266003

摘要: 目的 研究繖序臭黄荆 *Premna serratifolia* 的化学成分。方法 采用多种色谱方法分离纯化, 利用物理化学性质和波谱方法进行结构鉴定。结果 从繖序臭黄荆地上部分的乙醇提取物中分离得到 9 个化合物: 分别鉴定为西藏胡黄连新 D picrocin D (1)、 β -蜕皮激素 (2)、芫花素-5-*O*- β -D-葡萄糖苷 (3)、槲皮素 (4)、2-hexylidene-3-methylsuccinic acid (5)、山柰酚-3-*O*- β -D-半乳糖苷 (6)、5, 7, 3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮 (7)、全缘漏芦甾酮 A 20, 22-丙酮化物 (8)、10-*O*-(*E*)-*p*-coumaroylcatalpol (9)。结论 化合物 1~9 均首次从繖序臭黄荆中分离得到。

关键词: 繖序臭黄荆; picrocins D; β -蜕皮激素; 芫花素-5-*O*-D-葡萄糖苷; 10-*O*-(*E*)-*p*-coumaroylcatalpol

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)06-1072-03

Chemical constituents of *Premna serratifolia*

WANG Bao-yuan¹, ZHONG Hui-min¹, CAO Jun-wei¹, FANG Ping-lei¹, LI Guo-qiang²

1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

2. School of Medicine and Pharmacy, Ocean University of China, Qingdao 266003, China

Key words: *Premna serratifolia* L.; picrocins D; β -ecdysone; genkwanin-5-*O*- β -D-glucopyranoside; 10-*O*-(*E*)-*p*-coumaroylcatalpol

繖序臭黄荆 *Premna serratifolia* L. 属马鞭草科 (Verbenaceae) 植物。马鞭草科为双子叶植物纲菊亚纲的一科, 约 80 属 3 000 种, 主要分布于热带和亚热带地区, 少数延至温带。中国有 21 属 175 种^[1]。臭黄荆在《全国中草药汇编》中记载: “根: 清热利湿, 解毒。用于痢疾, 疟疾, 风热头痛, 肾炎水肿, 痔疮, 脱肛。叶: 解毒消肿。外用治疮疡肿毒”。在《中华本草》中记载: “祛风止痛、止痒。主风热头痛; 风疹痒痒”。本实验对繖序臭黄荆的化学成分进行了研究, 共分离得到了 9 个化合物, 根据化合物的理化性质以及波谱数据分别鉴定为西藏胡黄连新 D (1)、 β -蜕皮激素 (2)、芫花素-5-*O*- β -D-葡萄糖苷 (3)、槲皮素 (4)、2-hexylidene-3-methylsuccinic acid (5)、山柰酚-3-*O*- β -D-半乳糖苷 (6)、5, 7, 3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮 (7)、全缘漏芦甾酮 A 20, 22-丙酮化物 (8)、10-*O*-(*E*)-*p*-coumaroylcatalpol (9), 化合物 1~9 均首次从繖序臭黄荆中分离得到。

1 仪器和材料

Bruker Avance 500 核磁共振仪 (德国 Bruker 公

司), VGAuto Spec—3000 和 Finnigan—MAT 90 质谱仪 (美国金泰科技公司); Buchi—C660 中压液相色谱仪 (瑞士步琦公司); 柱色谱硅胶 H (100~200 目, 200~300 目)、硅胶板 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂), 溶剂均为分析纯。本实验所用繖序臭黄荆由中国海洋大学提供, 由东寨红树林自然保护区钟才荣研究员鉴定。

2 提取与分离

风干的样品 4 kg 粉碎后用 5 L 95%乙醇回流提取 3 次, 每次 4 h, 合并提取液, 减压浓缩得到浸膏 131 g。把浸膏分散至 2 L 蒸馏水中, 依次用等体积石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次, 浓缩后分别得石油醚浸膏 (59 g)、氯仿浸膏 (20 g)、醋酸乙酯浸膏 (22 g)、正丁醇浸膏 (30 g)。经反复硅胶柱色谱、中压柱色谱分离, 结晶及重结晶等方法, 得到化合物 2 (57.9 mg)、3 (22.8 mg)、4 (11.6 mg) (氯仿部位), 化合物 1 (10 mg)、5 (19.5 mg)、8 (12.8 mg)、9 (14.3 mg) (醋酸乙酯部位), 化合物 6 (9.8 mg)、7 (19.7 mg) (正丁醇部位)。

收稿日期: 2010-11-06

基金项目: 国家海洋局 908 项目 (908-02-05-04)

作者简介: 王宝源 (1985—), 男, 山东潍坊人, 在读硕士研究生, 从事天然产物化学研究。E-mail: wangbaoyuan_@126.com

*通讯作者 钟惠民 Tel: (0532)84022375 E-mail: zhonghuimin@qust.edu.cn

3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色粉末, mp 97~100 °C, 5% 浓硫酸-乙醇显棕色, EI-MS m/z : 201.07 $[M+H]^+$, 其碳谱中显示 3 个亚甲基, 5 个次甲基和 1 个季碳的信号, 结合氢谱推断其分子式可能为 $C_9H_{14}O_5$, 不饱和度为 3。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.31 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-1), 3.55 (1H, dd, $J = 12, 4$ Hz, H-3a), 3.88 (1H, dd, $J = 12.5, 3$ Hz, H-3b), 1.64 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-4a), 1.78 (1H, dd, $J = 12.5, 5.5$ Hz, H-4b), 2.15 (1H, t, $J = 5$ Hz, H-5), 3.84 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-6), 4.07 (1H, dd, $J = 10, 1$ Hz, H-7), 3.44 (1H, dd, $J = 10, 1$ Hz, H-10a), 4.40 (1H, d, $J = 10$ Hz, H-10b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 100.08 (C-1, CH), 100.08 (C-1, CH), 55.17 (C-3, CH_2), 20.67 (C-4, CH_2), 35.36 (C-5, CH), 74.59 (C-6, CH), 72.18 (C-7, CH), 83.88 (C-8, C), 71.74 (C-9, CH_2), 以上波谱数据与文献报道基本一致^[2], 故化合物 **1** 的结构确定为西藏胡黄连新 D。

化合物 **2**: 白色针状结晶, 分子式 $C_{27}H_{44}O_7$, 相对分子质量 480, 5% 硫酸-乙醇显紫红色, mp 236~238 °C。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 428, 2 966, 1 654, 1 055 cm^{-1} ; FAB-MS m/z : 503 $[M+Na]^+$, 504 $[M+H+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.62 (1H, s), 4.43 (1H, d, $J = 6.0$ Hz), 4.37 (1H, d, $J = 5.0$ Hz), 4.34 (1H, d, $J = 2.5$ Hz), 4.10 (1H, s), 3.59 (1H, s), 3.57 (1H, s), 3.09 (1H, m), 2.99 (1H, m), 2.25 (1H, t, $J = 9.0$ Hz), 2.20 (1H, dd, $J = 3.5, 13.0$ Hz), 2.01 (t, $J = 12.7, 4.2$ Hz), 1.07 (3H, s), 1.05 (3H, s), 1.04 (3H, s), 0.83 (3H, s), 0.76 (3H, s); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 36.02 (C-1, CH_2), 67.18 (C-2, CH), 67.36 (C-3, CH), 31.18 (C-4, CH_2), 50.43 (C-5, CH), 205.15 (C-6, C), 120.81 (C-7, CH), 166.67 (C-8, C), 33.75 (C-9, CH), 31.94 (C-10, C), 20.81 (C-11, CH_2), 31.18 (C-12, CH_2), 48.20 (C-13, C), 83.90 (C-14, CH), 31.51 (C-15, CH_2), 20.18 (C-16, CH_2), 49.19 (C-17, CH), 16.46 (C-18, CH_3), 23.10 (C-19, CH_3), 77.08 (C-20, CH), 19.76 (C-21, CH_3), 76.59 (C-22, CH), 30.45 (C-23, CH_2), 41.06 (C-24, CH_2), 69.98 (C-25, C), 27.67 (C-26, CH), 28.41 (C-27, CH_3)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[3], 故化合物 **2** 的结构确定为 β -蜕皮激素。

化合物 **3**: 黄色粉末。 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 3.85 (3H, s, OCH_3), 3.25~3.45 (6H, m, H-2''~6''), 4.68 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 6.68 (1H, s, H-3), 6.87 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 6.88 (2H, d, $J = 8.5$

Hz, H-3', 5'), 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.94 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'); ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 56.58 (OCH_3), 61.52 (C-6''), 70.54 (C-4''), 74.14 (C-2''), 78.18 (C-5''), 76.32 (C-3''), 104.78 (C-1''), 7.15 (C-8), 104.06 (C-6), 106.38 (C-3), 109.84 (C-10), 116.45 (C-3', 5'), 121.64 (C-1'), 128.70 (C-2', 6'), 158.98 (C-5), 158.76 (C-9), 161.42 (C-4'), 161.05 (C-2), 164.09 (C-7), 177.46 (C-4)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[4], 故化合物 **3** 的结构确定为芫花素-5- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末, mp 313~319 °C, IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 1 634, 1 426, 1 005。 1H -NMR (500 MHz, $acetone-d_6$) δ : 7.63 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 7.45 (1H, dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.44 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, $acetone-d_6$) δ : 146.94 (C-2, C), 136.77 (C-3, C), 176.58 (C-4, C), 162.10 (C-5, C), 99.14 (C-6, CH), 164.95 (C-7, C), 94.44 (C-8, CH), 157.77 (C-9, C), 104.16 (C-10, C), 123.62 (C-1', C), 115.75 (C-2', CH), 145.81 (C-3, C), 148.25 (C-4', C), 116.22 (C-5', CH), 121.46 (C-6', CH), 以上波谱数据与文献报道基本一致^[5-6], 故化合物 **4** 的结构确定为槲皮素。

化合物 **5**: 淡黄色细针状结晶, 分子式 $C_{11}H_{18}O_4$, 相对分子质量 214, mp 156~159 °C。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 446, 1 716, 1 677, 1 637。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 10.08 (2H, H-1, 10), 2.26 (2H, m, H-5), 7.02 (1H, t, $J = 7.5$, H-4), 3.62 (1H, t, $J = 6.5$, H-2), 1.39 (3H, m, H-11), 1.51 (2H, m, H-6), 1.34 (2H, m, H-7), 1.37 (2H, m, H-8), 0.91 (3H, t, $J = 7.0$, H-9); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 180.23 (C-1, C), 37.60 (C-2, CH), 131.34 (C-3, C), 147.16 (C-4, CH), 28.80 (C-5, CH_2), 28.13 (C-6, CH_2), 31.51 (C-7, CH_2), 22.46 (C-8, CH_2), 13.98 (C-9, CH_3), 172.02 (C-10, C), 15.40 (C-11, CH_3)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[7-8], 故化合物 **5** 的结构确定为 2-hexylidene-3-methylsuccinic acid。

化合物 **6**: 黄色粉末, mp 259~262 °C, IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 428, 1 653, 1 026, 1 005。 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 8.07 (2H, d, $J = 7.0$ Hz H-2', 6), 6.86 (2H, d, $J = 7.0$ Hz H-3', 5'), 6.44 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-6), 5.37 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 156.77 (C-2, C), 133.72 (C-3, C), 178.01 (C-4, C), 104.43 (C-10, C), 122.45 (C-1', C), 131.46 (C-2', 6', CH), 115.54 (C-3', 5', CH), 160.43 (C-4', C), 102.15 (C-1, CH), 71.68 (C-2'',

CH), 73.57 (C-3'', CH), 68.35 (C-4'', CH), 76.25 (C-5'', CH), 60.66 (C-6'', CH₂)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[9], 故化合物 **6** 的结构确定为山柰酚-3-*O*-β-*D*-半乳糖苷。

化合物 **7**: 黄色粉末。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.52 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.4 Hz, H-6'), 7.41 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.06 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.74 (1H, s, 11-3), 6.45 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.17 (1H, *J* = 2.0 Hz, H-8), 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, s, 7-OH), 9.46 (1H, s, 3'-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 163.5 (C-2), 103.8 (C-3), 181.6 (C-4), 157.3 (C-5), 98.9 (C-6), 164.1 (C-7), 93.8 (C-8), 161.4 (C-9), 103.5 (C-10), 123.0 (C-1'), 112.9 (C-1'), 146.8 (C-3'), 151.1 (C-4'), 112.1 (C-5'), 118.3 (C-6')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[10], 故化合物 **7** 的结构确定为 5, 7, 3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮。

化合物 **8**: 白色针状结晶, 分子式 C₃₀H₄₈O₇, 相对分子质量 480, mp 224~227 °C; IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 428, 2 966, 1 654, 1 055 cm⁻¹; EI-MS *m/z*: 534.4 [M+Na]⁺, 521.4 [M+H]⁺, 503.4 [M+H-H₂O]⁺; 5% 浓硫酸-乙醇显色剂加热显紫红色斑点, ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 5.82 (1H, s), 3.95 (1H, d, *J* = 6.0 Hz), 3.83 (1H, d, *J* = 5.0 Hz), 3.49 (1H, d, *J* = 2.5 Hz), 4.10 (1H, s), 3.59 (1H, s), 3.57 (1H, s), 3.09 (1H, m), 2.99 (1H, m), 2.25 (1H, t, *J* = 9.0 Hz), 2.20, (1H, dd, *J* = 3.5, 13.0 Hz), 2.01 (t, *J* = 12.7, 4.2 Hz), 1.07 (3H, s), 1.05 (3H, s), 1.04 (3H, s), 0.83 (3H, s), 0.76 (3H, s); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 36.06 (C-1, CH₂), 67.39 (C-2, CH), 67.19 (C-3, CH), 31.51 (C-4, CH₂), 50.45 (C-5, CH), 206.12 (C-6, C), 120.80 (C-7, CH), 166.29 (C-8, C), 33.80 (C-9, CH), 37.8 (C-10, C), 20.19 (C-11, CH₂), 31.00 (C-12, CH₂), 47.00 (C-13, C) 83.98 (C-14, CH), 30.38 (C-15, CH₂), 21.11 (C-16, CH₂), 49.19 (C-17, CH), 16.35 (C-18, CH₃), 23.11 (C-19, CH₃), 84.54 (C-20, CH), 21.30 (C-21, CH₃), 81.99 (C-22, CH), 23.39. (C-23, CH₂), 40.87 (C-24, CH₂), 69.78 (C-25, C), 27.66 (C-26, CH₃), 28.05 (C-27, CH₃), 106.67 (C-28, C), 28.12 (C-29, CH₃), 25.85 (C-30, CH₃), 以上波谱数据与文献报道基本一致^[11], 故化合物 **8** 的结构确定为全缘漏芦甾酮 A 20, 22-丙酮化物。

化合物 **9**: C₂₄H₂₈O₁₂, 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 2.65 (H, dd, *J* = 8, 10 Hz, H-9), 2.96 (H, ddt, *J* = 2, 4, 8 Hz, H-5), 3.20 (H, dd, *J* = 8, 9 Hz, H-2'),

3.49 (H, d, *J* = 1 Hz, H-7), 3.67 (H, dd, *J* = 6, 12 Hz, H-6'a), 3.92 (H, dd, *J* = 2, 12 Hz, H-6'b), 3.95 (H, dd, *J* = 1.8 Hz, H-6), 4.27 (H, d, *J* = 12.5 Hz, H-10a), 4.74 (H, d, *J* = 8 Hz, H-1'), 4.98 (H, d, *J* = 12.5 Hz, H-10b), 5.06 (H, d, *J* = 9.5 Hz, H-1), 5.07 (H, dd, *J* = 9.5, 10.5 Hz, H-4), 6.35 (H, dd, *J* = 2, 6 Hz, H-3), 6.36 (H, d, *J* = 16.5 Hz, H-8''), 6.80 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3'', H-5''), 7.47 (2H, d, *J* = 9 Hz, H-2'', H-6''), 7.64 (H, d, *J* = 15.5 Hz, H-7''); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, δ): 95.71 (C-1), 141.92 (C-3), 103.81 (C-4), 39.13 (C-5), 79.58 (C-6), 62.81 (C-7), 63.70 (C-8), 43.76 (C-9), 63.14 (C-10), 100.42 (C-1'), 70.98 (C-2'), 78.58 (C-3'), 71.64 (C-4'), 77.95 (C-5'), 63.11 (C-6'), 127.29 (C-1''), 131.37 (C-2'', 6''), 116.92 (C-3'', 5''), 161.41 (C-4''), 147.08 (C-7''), 115.23 (C-8''), 116.13 (C-9'')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[12], 故化合物 **9** 的结构确定为 10-*O*-(*E*)-*p*-coumaroylcatalpol。

参考文献

- [1] 王 燕, 许 锋, 张凤霞, 等. 豆腐柴研究进展 [J]. 中国野生植物资源, 2007, 26(4): 12-14
- [2] Kitagawa I, Fukuda Y, Taniyama T, *et al.* Absolute stereostructures of rehmaglutins A, B, and D three new iridoids isolated from Chinese *Rehmanniae Radix* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(3): 1399-1402.
- [3] 吴佳俊, 汪 豪, 叶文才, 等. 羊齿天门冬的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2006, 37(6): 487-490
- [4] Veit M, Geiger H. Malonylated flavone 5-*O*-glucosides in the barren sprouts of *Equisetum arvense* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(8): 2555-2560.
- [5] 罗艺萍, 赵兴堂, 王 丽, 等. 红叶木姜子皮的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(8): 1258-1260.
- [6] 付晓丽, 张立伟, 林文翰, 等. 满山红化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(5): 704-707.
- [7] Reynaud J, Couble A, Raynaud J. *O*-Glycosylflavonoids of *Verbena officinalis* L. [J]. *Pharm Acta Helv*, 1992, 67(8): 216-217.
- [8] Andree D, Andrd-Paul C, Olivier C, *et al.* Luteolin 7-diglucuronide, the major flavonoid compound from *Aloysia triphylla* and *Verbena officinalis* [J]. *Planta Med*, 1995, 61(5): 490-493.
- [9] 张振杰, 赵秀英, 刘泽平. 狼尾花化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 1992, 12(3): 238-244
- [10] 沈 进, 梁 健, 彭树林, 等. 星状凤毛菊的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(5): 391-394.
- [11] Budesinsky M, Vokac K, Harmatha J, *et al.* Additional minor ecdysteroid components of *Leuzea carthamoides* [J]. *Steroids*, 2008, 73(5): 502-514.
- [12] 羊晓东, 杨丽娟, 郭 洁, 等. 云南兔耳草中环烯醚萜苷类成分的研究 II [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(1): 16-18.