

紫玉盘叶的化学成分研究

刘雪润, 陈 重, 李笑然, 许琼明*, 杨世林

苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123

摘要:目的 研究番荔枝科紫玉盘属紫玉盘 *Uvaria microcarpa* 叶的化学成分。方法 利用反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等方法分离纯化, 通过核磁共振谱、质谱等光谱数据鉴定化合物结构。结果 从紫玉盘叶 70%乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 其结构分别鉴定为硬脂酸(1)、苯甲酸(2)、阿魏酸(3)、3-甲氧基-4-羟基苯甲酸(4)、咖啡酸(5)、齐墩果酸(6)、熊果酸(7)、延胡索乙素(8)、马兜铃酸内酰胺 A II(9)、芦丁(10)、 β -谷甾醇(11)、 β -胡萝卜苷(12)。结论 化合物 4~6 为首次从紫玉盘属植物中分离得到。

关键词: 紫玉盘属; 紫玉盘; 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸; 马兜铃酸内酰胺 A II; 咖啡酸; 齐墩果酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)11-2197-03

Chemical constituents from leaves of *Uvaria microcarpa*

LIU Xue-run, CHEN Zhong, LI Xiao-ran, XU Qiong-ming, YANG Shi-lin

School of Pharmacy, Soochow University, Suzhou 215123, China

Key words: *Uvaria* Linn.; *Uvaria microcarpa* Champ. ex Benth.; 3-methoxy-4-hydroxybenzoic acid; aristolochic acid lactan A II; caffeic acid; oleanolic acid

紫玉盘 *Uvaria microcarpa* Champ. ex Benth. 为番荔枝科紫玉盘属植物。主要分布于我国的西南地区, 在民间广泛应用于癌症、贫血和炎症的治疗^[1-2]。紫玉盘植物中主要含有多氧取代环己烯、番荔枝内酯、黄酮、生物碱等成分^[3]。本实验从紫玉盘叶的提取物中分离得到 12 个化合物, 经化学方法和波谱学方法分别鉴定为硬脂酸(stearic acid, 1)、苯甲酸(benzoic acid, 2)、阿魏酸(ferulaic acid, 3)、3-甲氧基-4-羟基苯甲酸(3-methoxy-4-hydroxybenzoic acid, 4)、咖啡酸(caffeic acid, 5)、齐墩果酸(oleanolic acid, 6)、熊果酸(ursolic acid, 7)、延胡索乙素(corydalis B, 8)、马兜铃酸内酰胺 A II(aristolochic acid lactan A II, 9)、芦丁(rutin, 10)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 11)、 β -胡萝卜苷(β -daucosterol, 12)。其中化合物 4~6 为首次从紫玉盘属植物中分离得到。

1 仪器与材料

XT—5 显微熔点测定仪(北京科仪电光仪器厂); Autopol IV 型旋光仪(美国鲁道夫公司); Unity Inova 500 核磁共振仪(美国瓦里安公司, TMS 内

标); TOF—MS(英国 Micromass 公司); 各种色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品; 半制备高效液相色谱仪(LC—20 AT, SPD—20 A, 日本岛津公司); C₁₈ 半制备色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μ m, 美国 Kromsil 公司); 中压液相色谱仪(Buchi 公司); 凝胶 Sephadex LH-20(美国 GE 公司)。紫玉盘叶于 2006 年 10 月采自广西地区, 经中国医学科学院药用植物研究所广西分所袁经权博士鉴定为 *Uvaria microcarpa* Champ. ex Benth. 的干燥叶。

2 提取与分离

干燥紫玉盘叶 6.0 kg, 经 12 倍量 70%乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并乙醇提取液, 200 目筛滤过, 所得滤液减压浓缩, 除去乙醇, 流浸膏加水稀释至约 3 L, 分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 各部分萃取液经减压浓缩, 得石油醚提取物 120 g, 氯仿提取物 180 g, 醋酸乙酯提取物 50 g, 正丁醇提取物 17 g。石油醚和氯仿提取物分别经反复硅胶柱色谱, 用石油醚-醋酸乙酯溶剂系统梯度洗脱, 并结合 Sephadex LH-20 柱色谱, 中压柱色谱及半制备高效液相色谱, 从石油醚提取物中分离得

收稿日期: 2011-02-15

作者简介: 刘雪润, 女, 在读硕士研究生。Tel: (0512)69561421 E-mail: xuerunliu@yahoo.cn

*通讯作者 许琼明 Tel: (0512)69561421 E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn

到化合物 **1** (20 mg)、**5** (11 mg)、**6** (18 mg)、**7** (17 mg)、**11** (60 mg), 从氯仿提取物中分离得到化合物 **2** (20 mg)、**3** (10 mg)、**4** (10 mg)、**8** (15 mg)、**9** (19 mg)、**10** (16 mg)、**12** (25 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, mp 68~70 °C。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 11.28 (1H, br s, -COOH), 2.34 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.33~1.25 (28 H, H-4~17, 14 $\times$ CH₂), 0.88 (3H, t, J = 6.8 Hz, H-18); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 180.3 (C-1), 34.1 (C-2), 31.9 (C-3), 29.7~29.1 (C-4~15), 24.7 (C-16), 22.7 (C-17), 14.1 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **1** 为硬脂酸。

化合物 **2**: 无色针晶 (甲醇), ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 11.5 (1H, br s, -COOH), 8.14 (2H, d, J = 7.7 Hz, H-3, 7), 7.63 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-5), 7.48 (2H, dd, J = 7.4, 7.7 Hz, H-4, 6); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 172.2 (C-1), 129.3 (C-2), 130.2 (C-3, 7), 128.5 (C-4, 6), 133.8 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为苯甲酸。

化合物 **3**: 淡黄色针状结晶 (甲醇), mp 171~172 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.58 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.14 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 7.03 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 6.31 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 3.87 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 128.1 (C-1), 112.0 (C-2), 150.7 (C-3), 149.6 (C-4), 116.2 (C-5), 116.7 (C-6), 147.2 (C-7), 124.3 (C-8), 171.3 (C-9), 56.7 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为阿魏酸。

化合物 **4**: 白色粉末; ¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 7.75 (2H, m, H-2, 6), 7.03 (d, J = 8.7 Hz, H-5), 4.08 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 170.3 (-COOH), 123.4 (C-1), 114.1 (C-2), 149.0 (C-3), 153.0 (C-4), 116.1 (C-5), 125.6 (C-6), 56.7 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸。

化合物 **5**: 淡黄色粉末 (甲醇), mp 207~209 °C。 ¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 7.02 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.75 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.94 (1H, dd, J = 8.1, 2.0 Hz, H-6), 7.50 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 6.18 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8); ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 171.3 (C-9), 149.7 (C-4), 147.3

(C-3), 147.1 (C-7), 128.1 (C-1), 123.2 (C-6), 116.8 (C-5), 115.8 (C-8), 115.4 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 鉴定化合物 **5** 为咖啡酸。

化合物 **6**: 白色簇晶 (氯仿), mp 266~268 °C。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.74 (s, 3H, H-26), 0.76 (s, 3H, H-23), 0.90 (3H, s, H-30a), 0.91 (s, 3H, H-29), 0.92 (s, 3H, H-30b), 0.98 (s, 3H, H-25), 1.13 (s, 3H, H-27), 5.29 (br s, 1H, J = 3.3 Hz, H-12), 3.24 (dd, 1H, H-3), 2.80 (dd, 1H, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 38.4 (C-1), 28.0 (C-2), 79.0 (C-3), 38.7 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 32.6 (C-7), 41.0 (C-8), 47.6 (C-9), 37.1 (C-10), 23.1 (C-11), 122.6 (C-12), 143.6 (C-13), 41.6 (C-14), 27.1 (C-15), 23.4 (C-16), 46.5 (C-17), 39.2 (C-18), 45.9 (C-19), 30.6 (C-20), 33.8 (C-21), 33.0 (C-22), 27.6 (C-23), 15.5 (C-24), 15.3 (C-25), 17.1 (C-26), 25.9 (C-27), 182.5 (C-28), 32.4 (C-29), 23.6 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为齐墩果酸。

化合物 **7**: 白色针状结晶 (氯仿), mp 285~287 °C, ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 0.66 (s, 3H, CH₃), 0.73 (s, 3H, CH₃), 0.79 (d, 3H, J = 2.4 Hz, CH₃), 0.85 (s, 6H, 2 $\times$ CH₃), 0.88 (d, 3H, J = 8.0 Hz, CH₃), 1.05 (s, 3H, CH₃), 4.30 (t, 1H, 3-H), 5.12 (s, 1H, 12-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 178.2 (C-28), 138.1 (C-13), 124.5 (C-12), 76.7 (C-3), 55.9 (C-5), 52.3 (C-18), 46.8 (C-17), 46.7 (C-9), 41.6 (C-14), 40.1 (C-8), 39.9 (C-19), 39.7 (C-4), 39.5 (C-1), 39.3 (C-20), 36.5 (C-22), 36.3 (C-10), 32.6 (C-7), 30.1 (C-21), 28.2 (C-15), 27.5 (C-23), 26.9 (C-2), 23.8 (C-16), 23.2 (C-11), 22.8 (C-27), 21.0 (C-30), 18.5 (C-6), 17.9 (C-29), 16.9 (C-26), 16.0 (C-24), 15.2 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为熊果酸。

化合物 **8**: 白色固体, mp 221~225 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.61 (1H, s, H-1), 6.73 (1H, s, H-4), 6.79 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-10), 6.88 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-11), 3.85, 3.86, 3.87, 3.89 (各 3H, s, -OCH₃ $\times$ 4); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 111.3 (C-1), 147.1 (C-2), 147.1 (C-3), 108.8 (C-4b), 129.5 (C-4a), 58.8 (C-5), 51.3 (C-7), 29.2 (C-8b), 126.4 (C-8a), 36.2 (C-9b), 128.4 (C-9a), 123.6 (C-10), 110.4 (C-11), 144.7 (C-12), 149.9 (C-13b), 128.3 (C-13a), 53.8 (C-4), 55.4, 55.9, 55.6, 59.4 (-OCH₃ $\times$ 4)。以上数

据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为延胡索乙素。

化合物 **9**: 黄色针晶, mp 245~248 °C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 300, 3 200, 1 705, 1 675, 1 610, 1 600, 1 550, 1 460, 1 440, 1 360, 1 330, 1 300; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 230, 270, 280; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 9.12 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, 5-H), 7.94 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, 8-H), 7.63 (1H, s, 2-H), 7.58 (2H, dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, 6, 7-H), 7.10 (1H, s, 9-H), 4.03 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 168.5 (-CONH-), 152.1 (C-3), 148.8 (C-4), 135.3 (C-10), 134.8 (C-8a), 128.9 (C-8b), 127.2 (C-7), 126.8 (C-5), 126.0 (C-1), 125.3 (C-6), 122.3 (C-4b), 121.8 (C-4a), 120.3 (C-10a), 113.4 (C-2), 103.9 (C-9), 59.4 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为马兜铃酸内酰胺 A II。

化合物 **10**: 浅黄色针晶 (甲醇), mp 185~186 °C。浓硫酸反应显黄色, 盐酸-镁粉反应显红色, Molish 反应阳性。¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 6.65 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-8), 6.58 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-6), 8.33 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 8.09 (1H, dd, *J* = 1.8, 8.4 Hz, H-6), 7.15 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 5.96 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1''), 5.32 (1H, br s, H-1'''); ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 158.6 (C-2), 135.7 (C-3), 179.4 (C-4), 163.0 (C-5), 100.0 (C-6), 166.1 (C-7), 95.0 (C-8), 159.3 (C-9), 105.6 (C-10), 123.1 (C-1'), 116.1 (C-2'), 150.1 (C-3'), 146.0 (C-4'), 117.7 (C-5'), 123.6 (C-6'), 105.0 (C-1''), 75.8 (C-2''), 77.2 (C-3''), 72.2 (C-4''), 78.2 (C-5''), 68.5 (C-6''), 102.4 (C-1'''), 72.1 (C-2'''), 71.4 (C-3'''), 74.0 (C-4'''), 70.0 (C-5'''), 17.9 (C-6'')。根据以上数据鉴定化合物 **10** 为芦丁^[13]。

化合物 **11**: 白色粉末, mp 146~148 °C; EI-MS *m/z*: 414 (M⁺, 100), 396, 381, 329, 271, 255, 213, 145, 107, 81, 55; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 440, 2 960, 2 920, 2 870, 1 460, 1 380, 1 050, 970, 960; 与 β -谷甾醇对

照品混合熔点不下降, TLC 检验 R_f 值一致, 故鉴定化合物 **11** 为 β -谷甾醇。

化合物 **12**: 白色粉末, mp 292~294 °C, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 400, 2 960, 2 930, 1 630, 1 460, 1 380, 1 360, 1 160, 1 100, 1 080, 1 020; 与胡萝卜苷对照品混合熔点不下降, TLC 检验 R_f 值一致, 故鉴定化合物 **12** 为胡萝卜苷。

参考文献

- [1] Leboeu F M, Cave A, Bhaumik P K, *et al.* The phytochemistry of the Annonaceae [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(12): 2783-2813.
- [2] Nkunya M H H, Weenen H, Koyl N J, *et al.* Cyclohexene epoxides, (+)-pandoxide, (+)- β -senepoxide and (-)-pipoxide, from *Uvaria pandensis* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(9): 2563-2565.
- [3] 刘 安, 徐丽珍, 邹忠梅, 等. 紫玉盘属植物的化学成分 [J]. 国外医学: 中医中药分册, 2001, 23(4): 195-203.
- [4] 关 建, 赵文军, 魏菁晶. 薰衣草花超临界萃取部位化学成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(4): 890-891.
- [5] 柳继锋, 张雪梅, 薛多清, 等. 大青叶的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(23): 1961-1964.
- [6] 钟吉强, 狄 斌, 冯 锋. 黄花倒水莲的化学成分 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 844-846.
- [7] 谭俊杰, 蒋山好, 朱大元. 天山棱子芹化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(3): 267-271.
- [8] 凌 云, 鲍燕燕, 张永林, 等. 兴安蒲公英的化学成分研究 [J]. 中草药, 2000, 31(1): 10-11.
- [9] 梁成钦, 周先丽, 王 峥, 等. 鹊肾树叶化学成分研究 [J]. 中成药, 2010, 32(5): 824-827.
- [10] 许传梅, 张春红, 董 琦, 等. 藏药提宗龙胆花的化学成分研究 [J]. 西北植物学报, 2008, 28(3): 2543-2546.
- [11] 赵葆华, 许琼明, 邹忠梅, 等. 瘤果紫玉盘地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(5): 676-677.
- [12] 许琼明, 刘艳丽, 赵葆华, 等. 瘤果紫玉盘中的酰胺类化学成分 [J]. 药学报, 2007, 42(4): 405-407.
- [13] 许琼明, 石 峰, 徐丽珍, 等. 瘤果紫玉盘叶中的黄酮类成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(5): 277-279.