

苦檻蓝叶化学成分研究

李显珍, 李春远, 吴伦秀, 杨锋波, 谷文祥*

华南农业大学理学院 生物材料研究所, 广东 广州 510642

摘要: 目的 研究苦檻蓝 *Myoporum bontioides* 叶甲醇浸膏石油醚-醋酸乙酯 (1:1) 硅胶柱色谱分段洗脱部位的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱及薄层色谱等进行分离纯化, 并通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、ESI-MS 等波谱技术进行结构鉴定。结果 共分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为瑞士松素 (1)、短叶松素 (2)、3-*O*-乙酰基短叶松素 (3)、7-甲氧基香橙素 (4)、樱花素 (5)、5, 7-二羟基黄酮醇 (6)、高良姜素-3-甲醚 (7)、 β -谷甾醇 (8)、豆甾醇 (9)、芝麻素 (10)。结论 化合物 3~5 为首次从苦檻蓝属中分离得到, 化合物 2~5、7~10 均为首次从苦檻蓝中分离得到。

关键词: 苦檻蓝; 3-*O*-乙酰基短叶松素; 7-甲氧基香橙素; 樱花素; 高良姜素-3-甲醚

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)11-2204-04

Chemical constituents from leaves of *Myoporum bontioides*

LI Xian-zhen, LI Chun-yuan, WU Lun-xiu, YANG Feng-bo, GU Wen-xiang

Institute of Biomaterial, College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China

Key words: *Myoporum bontioides* A. Gray; 3-*O*-acetylpinobanksin; 7-methoxyaromadendrin; sakuranetin; galangin-3-methylether

苦檻蓝是一种多年生的常绿灌木或乔木。苦檻蓝科包括荒漠木属 (*Eremophila* R. Brown)、苦檻蓝属、假瑞香属 (*Bontia* L.)^[1]。苦檻蓝属植物主产亚洲东部、澳洲、新西兰及太平洋群岛, 有 200 多个品种。苦檻蓝 *Myoporum bontioides* A. Gray 是我国唯一的苦檻蓝属植物, 在广东、广西、海南、福建等沿海地区资源丰富。在民间, 苦檻蓝的根、茎被用来治肺病、风湿病、跌打损伤等。苦檻蓝对菜青虫、菜粉蝶、斜纹夜蛾、亚洲玉米螟和萝卜蚜等有显著的拒食及较好的毒杀作用^[2-4], 对小菜蛾成虫产卵具有驱避作用^[5-6], 对多种植物病原菌具有抑菌活性^[7-8]。有关苦檻蓝化学成分的报道相对较少, 通过对其挥发油化学成分的 GC-MS 分析, 初步确认了 47 种成分, 推测对小菜蛾产卵具有驱避作用的有效单体是苦檻蓝酮^[9]。曾从氯仿萃取部位分离得到 3 个黄酮类化合物^[6], 从石油醚和氯仿合并萃取部位分离得到抗植物病原菌成分 (-)-epingaione^[8], 从根部乙醇提取液低极性部位中分离得到一种新的桉叶烷倍半萜烯 furanoeudesman B^[10], 从叶甲醇浸膏

的正丁醇萃取物中获得了 16 个极性较大的化合物^[11]。本实验对苦檻蓝叶甲醇浸膏石油醚-醋酸乙酯 (1:1) 硅胶柱色谱分段洗脱部位的化学成分进行分离和鉴定, 从中分得 10 个单体化合物, 分别鉴定为瑞士松素 (pinocembrin, 1)、短叶松素 (pinobanksin, 2)、3-*O*-乙酰基短叶松素 (3-*O*-acetylpinobanksin, 3)、7-甲氧基香橙素 (7-methoxyaromadendrin, 4)、樱花素 (sakuranetin, 5)、5, 7-二羟基黄酮醇 (5, 7-dihydroxy flavonol, 6)、高良姜素-3-甲醚 (galangin-3-methylether, 7)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 8)、豆甾醇 (stigmasterol, 9) 和芝麻素 (sesamin, 10)。其中化合物 3~5 为首次从苦檻蓝属分离得到, 化合物 2~5、7~10 为首次从苦檻蓝中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker avamce III—600 MHz 超导核磁共振仪, Finnigan—4510 型质谱仪, X—4 型显微熔点仪。Perkin-Elmer—577 型红外光谱仪, UV—2550 型紫外分析仪, 薄层色谱和柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产, 所用溶剂均为分析纯。苦檻蓝叶采自广东

收稿日期: 2011-01-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20872039); 广东省科技计划项目 (2007B031600004); 华南农业大学“211 工程”三期重点建设项目 (2009B010100001)

作者简介 李显珍 (1984—), 女, 湖南怀化人, 硕士研究生, 主要从事天然产物化学研究。Tel: (020)85280325

*通讯作者 谷文祥 E-mail: wenxgu@scau.edu.cn

雷州半岛,经华南农业大学林学院李秉涛教授鉴定为苦槛蓝科植物苦槛蓝 *Myoporum bontioides* A. Gray 的新鲜叶。

2 提取与分离

将苦槛蓝叶晾干,粉碎过40目筛,取粉末5 kg,室温下用95%乙醇浸渍提取3次,每次浸泡7 d,合并滤液,减压浓缩,得浸膏675 g。取浸膏400 g,硅胶柱色谱,依次用石油醚(1 000 mL×3),石油醚-醋酸乙酯(1:1,1 000 mL×3),醋酸乙酯(1 000 mL×3)洗脱,合并洗脱液,浓缩得石油醚浸膏32 g,石油醚和醋酸乙酯(1:1)浸膏68 g,醋酸乙酯浸膏56 g。用丙酮溶解石油醚-醋酸乙酯(1:1)浸膏,以石油醚-醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱进行柱色谱分离,收集各组分后再经反复柱色谱、制备薄层反复重结晶,得到化合物1(30 mg)、2(20 mg)、3(10 mg)、4(12 mg)、5(15 mg)、6(18 mg)、7(8 mg)、8(15 mg)、9(5 mg)、10(12 mg)。

3 结构鉴定

化合物1:白色针晶,mp 193~195 °C; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 434 (-OH), 3 009 (-OH, 缔合), 1 633 (C=O), 1 602, 1 581, 1 487 (芳环), 1 359, 1 299, 1 169, 1 087, 829, 767, 710, 645, 484; EI-MS m/z : 256 [M]⁺, 255, 238, 179, 152; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 2.84 (1H, d, J = 3.0, 16.8 Hz), 3.11 (1H, t, J = 16.8, 6.6 Hz), 5.43 (1H, d, J = 3.0, 6.6 Hz), 6.00 (1H, d, J = 2.4 Hz), 6.01 (1H, d, J = 2.4 Hz), 7.42 (5H, m), 12.04 (1H, s); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 43.3 (C-3), 79.2 (C-2), 95.5 (C-8), 96.8 (C-6), 103.2 (C-10), 126.2 (C-2', 6'), 128.9 (C-3', 4', 5'), 138.3 (C-1'), 163.2 (C-9), 164.4 (C-5), 164.6 (C-7), 195.8 (C-4)。化合物1的¹H-NMR和¹³C-NMR具有典型的二氢黄酮的特征,¹H-NMR中2.84 (1H, dd, J = 3.0, 16.8 Hz)和3.11 (1H, t, J = 16.8, 6.6 Hz)为C-3上的两个H,5.43 (1H, dd, J = 3.0, 6.6 Hz)为C-2上的H,6.00 (1H, d, J = 2.4 Hz),6.01 (1H, d, J = 2.4 Hz)结合EI-MS 152的碎片,表明A环上取代了2个间位的羟基,7.42 (5H, m)和碳谱数据表明B环无取代基,数据与文献报道基本一致^[12],故鉴定化合物1为瑞士松素。

化合物2:白色晶体,mp 177~178 °C; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 429 (-OH), 1 618 (C=O), 831; ESI-MS m/z : 272 [M]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 11.70 (1H, s, -OH), 9.80 (1H, s, -OH), 7.61 (2H, m),

7.43 (3H, m), 6.02 (1H, d, J = 2.4 Hz), 5.99 (1H, d, J = 2.4 Hz), 5.20 (1H, d, J = 10.8 Hz), 4.80 (1H, s, -OH), 4.67 (1H, d, J = 10.8 Hz); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 84.4, 73.2, 198.0, 165.0, 97.2, 167.9, 96.1, 164.0, 101.5, 138.3, 128.8, 129.1, 129.6。化合物2的NMR数据与化合物1类似,只是在C-3上H向低场移动4.67 (1H, d, J = 10.8 Hz),且只有1个,比较二者相对分子质量表明化合物2与化合物1相比在C-3上连了1个羟基,与文献数据基本一致^[13],鉴定化合物2为短叶松素。

化合物3:白色块状晶体(石油醚、醋酸乙酯),mp 263~265 °C; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 199 (-OH), 1 634 (C=O), 1 615, 1 493, 1 454 (芳环), 1 172, 1 031 (C-O), 696 (芳环单取代); EI-MS m/z : 315 [M+H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 11.57 (1H, s), 9.88 (1H, s), 7.59 (2H, dd, J = 7.2, 1.8 Hz), 7.45~7.47 (3H, m), 6.04 (1H, d, J = 1.8 Hz), 6.03 (1H, d, J = 1.8 Hz), 5.90 (1H, d, J = 12.0 Hz), 5.55 (1H, d, J = 12.0 Hz), 1.6 (3H, s); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 81.8, 73.1, 169.4, 20.1, 192.7, 165.0, 97.4, 168.0, 96.3, 163.7, 101.9, 136.9, 128.5, 129.4, 130.1, 129.4, 128.5。判断化合物3和化合物2一样,均具有二氢黄酮醇骨架,仔细对比二者的¹³C-NMR数据,发现化合物3比化合物2多出1个 δ 20.1的CH₃以及1个 δ 169左右的酯羰基信号,对比¹H-NMR发现化合物3比2少了1个活泼氢信号,比较相对分子质量,与文献数据对照基本一致^[14],鉴定化合物3为3-*O*-乙酰基短叶松素。

化合物4:白色针晶,mp 192~193 °C; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 460 (OH), 1 631 (C=O), 1 516, 1 461 (芳环), 1 368, 1 291, 1 252, 1 152, 1 085, 1 009, 834; EI-MS m/z : 301 [M-H]⁺; ¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 3.86 (3H, s), 4.70 (1H, d, J = 11.4 Hz), 5.12 (1H, d, J = 12.0 Hz), 6.05 (1H, d, J = 2.4 Hz), 6.09 (1H, d, J = 2.4 Hz), 6.91 (2H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz), 7.44 (2H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz), 11.67 (1H, s), 8.50 (1H, s); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 55.4, 83.6, 72.3, 197.8, 163.8, 94.8, 168.4, 93.8, 163.1, 101.2, 128.1, 129.4, 115.0, 158.0。化合物4也具有二氢黄酮醇骨架,仔细对比化合物4与化合物2的¹H-NMR发现化合物4的B环只显示6.91 (2H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz),7.44 (2H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz)4个H,表明B环4'位连有取代基, δ 3.86 (3H, s)结合¹³C-NMR的 δ 55.4表明分子中有1个-OCH₃,根据

相对分子质量判断化合物 **4** 还应比化合物 **2** 多出 1 个羟基, 根据以上分析, 并与文献数据对照基本一致^[15], 鉴定化合物 **4** 为 7-甲氧基香橙素。

化合物 **5**: 白色粉末, mp 91~92 °C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 449, 1 619, 1 516, 1 448, 1 163, 838。EI-MS m/z : 286 [M]⁺, 180, 167, 120, 95。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 12.14 (1H, s), 8.53 (1H, s), 7.41 (2H, dd, $J = 9.0, 2.4$ Hz), 6.91 (2H, dd, $J = 9.0, 2.4$ Hz), 6.05 (1H, d, $J = 1.8$ Hz), 6.03 (1H, d, $J = 1.8$ Hz), 5.49 (1H, dd, $J = 12.6, 3.6$ Hz), 3.84 (3H, s), 3.21 (1H, dd, $J = 16.8, 12.6$ Hz), 2.76 (1H, dd, $J = 16.8, 3.6$ Hz); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 80.0, 43.5, 56.2, 197.6, 164.2, 103.7, 95.4, 168.9, 94.5, 165.0, 130.7, 129.0, 116.1, 158.8。比较化合物 **5** 与 **4** 相对分子质量, 发现化合物 **5** 可能仅比 **4** 少 1 个取代羟基, 化合物 **5** 的 ¹H-NMR 具有典型的二氢黄酮特征, 因此化合物 **5** 可能是化合物 **4** 的 3 位未取代羟基的结构, 根据以上分析与文献数据对比基本一致^[16], 鉴定化合物 **5** 为樱花素。

化合物 **6**: 淡黄色粉末, mp 252~254 °C。EI-MS m/z : 270 [M]⁺, 242, 225, 213, 197, 186, 168, 153; ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 94.9, 99.6, 102.9, 129.5, 129.8, 130.8, 132.3, 137.9, 146.4, 158.3, 162.4, 165.8, 177.3。¹³C-NMR 与文献数据基本一致^[6], 鉴定化合物 **6** 为 5, 7-二羟基黄酮醇。

化合物 **7**: 黄色粉末, mp 252~254 °C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 155, 2 921, 1 647 (C=O), 1 607, 1 395, 1 305, 1 160, 1 011, 775, 709; EI-MS m/z : 284 [M]⁺, 283, 153, 152, 124, 105, 77。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.8 (3H, s), 6.2 (1H, d, $J = 2.4$ Hz), 6.4 (1H, d, $J = 2.4$ Hz), 7.6 (3H, m), 8.0 (2H, m), 10.9 (1H, s), 12.6 (1H, s); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 155.2, 138.7, 178.1, 161.3, 98.7, 164.4, 93.8, 156.5, 104.4, 130.0, 128.2, 128.7, 131.0, 128.7, 128.2。以上光谱数据和文献报道基本一致^[17], 故确定化合物 **7** 为高良姜素-3-甲醚。

化合物 **8**: 白色针晶, mp 137~138 °C, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 与文献报道数据一致^[18], 鉴定化合物 **8** 为 β -谷甾醇。

化合物 **9**: 无色针晶, mp 162~164 °C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 434, 2 955, 2 935, 2 903, 2 865, 1 638, 1 462, 1 377, 1 059, 960, 801; ESI-MS m/z : 412 [M]⁺, 394, 369, 351, 327, 300, 271, 255, 229, 213,

197, 175, 133, 105, 83, 55; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.70 (3H, s), 1.02 (3H, s), 1.15 (3H, d, $J = 6.0$ Hz), 0.85 (3H, t, $J = 7.0$ Hz), 0.93 (3H, d, $J = 6.1$ Hz), 0.86 (3H, d, $J = 6.2$ Hz), 3.60 (1H, m), 5.10 (1H, dd, $J = 8.1$ Hz), 5.20 (1H, dd, $J = 8.1$ Hz), 5.40 (1H, d, $J = 4.7$ Hz)。以上数据与文献对照一致^[19], 故鉴定化合物 **9** 为豆甾醇。

化合物 **10**: 白色片状晶体 (石油醚), mp 122~123 °C; EI-MS m/z : 354 [M]⁺, 203, 149, 135, 77, 63, 44。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 2 973, 2 904, 2 850 (CH), 1 633, 1 499 (芳环), 1 442 (CH₂), 1 035 (C-O-C), 925。¹H-NMR (300 MHz, CD₃COCD₃) δ : 3.06 (2H, m), 3.83 (2H, dd, $J = 3.6, 9.0$ Hz), 4.21 (2H, dd, $J = 6.6, 9.0$ Hz), 4.69 (2H, d, $J = 4.2$ Hz), 5.97 (4H, s), 6.79 (2H, $J = 7.8$ Hz), 6.86 (2H, dd, $J = 1.8, 7.8$ Hz), 6.90 (2H, d, $J = 1.8$ Hz); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₃COCD₃) δ : 55.3, 72.2, 86.3, 101.9, 107.2, 108.6, 120.1, 136.8, 147.7, 148.7。以上数据与文献报道基本一致^[20], 因此鉴定化合物 **10** 为芝麻素。

参考文献

- [1] Singh U P, Prithiviraj B, Wagner K G, *et al.* Effect of ajoene, a constituent of garlic (*Allium sativum*) on powdery mildew (*Erysiphe pisi*) of pea (*Pisum sativum*) [J]. *J Plant Dis Protect*, 1995, 102(4): 399-406.
- [2] Singh U P, Srivastva B P, Singh K P, *et al.* Control of pea powdery mildew with pinger extract [J]. *Indian Phytopathol*, 1991, 44 (1): 55-59.
- [3] AliAl-Bashari, 钟国华, 胡美英. 苦槛蓝抽提物对菜青虫生物活性的影响 [J]. 华南农业大学学报, 1999, 20(3): 28-31.
- [4] 钟国华, AliAl-Bashari, 胡美英. 苦槛蓝叶浸提物对几种害虫的生物活性的初步研究 [J]. 热带作物学报, 1999, 20(4): 75-78.
- [5] 谷文祥, 何衍彪, 何庭玉, 等. 苦槛蓝挥发油对小菜蛾的生物活性 [J]. 应用生态学报, 2004, 15(1): 149-152.
- [6] 谷文祥, 何衍彪, 何庭玉, 等. 苦槛蓝提取物对小菜蛾的生物活性 [J]. 应用生态学报, 2004, 15(7): 1171-1173.
- [7] 何衍彪, 詹儒林, 赵艳龙. 苦槛蓝提取物对芒果炭疽菌和香蕉尖孢镰刀菌的抑制作用 [J]. 广东农业科学, 2006, 33(6): 52-54.
- [8] Deng Y C, Yang Z, Yu Y Z, *et al.* Inhibitory activity against plant pathogenic fungi of extracts from *Myoporium bontioides* A. Gray and identification of active ingredients [J]. *Pest Manage Sci*, 2008, 64(2): 203-207.
- [9] 何庭玉, 谷文祥, 莫莉萍, 等. 苦槛蓝挥发油化学成分

- 的研究 [J]. 华南农业大学学报, 2005, 26(3): 114-116.
- [10] Wang Q G, Ma C L, Zhai J J. Furanoeudesmane-B, a new eudesmane sesquiterpenoid from *Myoporum bontiodides* [J]. *Acta Cryst C*, 2000, 56: e569.
- [11] Moe K, Katsuyoshi M, Hideaki O, *et al.* Chlorine-containing iridoid and iridoid glucoside, and other glucosides from leaves of *Myoporum bontiodides* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(13): 2517-2522.
- [12] 张君增, 方起程. 山柃化学成分的研究 [J]. 中草药, 1994, 25(11): 565-567.
- [13] Kuroyanagi M, Yamamoto Y, Fukushima S, *et al.* Chemical studies on the constituents of *Polygonum nodosum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(5): 1602-1608.
- [14] Economides C, Adam K P. Lipophilic flavonoids from the fern *Woodsia scopulina* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(3): 859-862.
- [15] Zhang X F, Hung T M, Phuong T P, *et al.* Anti-inflammatory activity of flavonoids from *Populus davidiana* [J]. *Arch Pharm Res*, 2006, 29(16): 1102-1108.
- [16] Joao M J V, Artur M S S, Jose A S C. Chromones and flavanones from *Artemisia campestris* subsp maritime [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1421.
- [17] 安宁, 杨世林, 邹忠梅, 等. 高良姜黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(5): 663-664.
- [18] 崔益冷, 穆青, 胡昌奇. 红花锦鸡儿化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2004, 39(3): 172-174.
- [19] 闫利华, 徐丽珍, 邹忠梅. 小木通茎的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2007, 38(3): 340-342.
- [20] 吕丽华, 叶文才, 赵守训, 等. 直立百部的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2005, 36(5): 408-410.

《中草药》杂志 2012 年征订启事

《中草药》杂志是由中国药学会和天津药物研究院共同主办的国家级期刊, 月刊, 国内外公开发刊。

本刊创刊于 1970 年 1 月, 2011 年荣获“第二届中国出版政府奖”(国家新闻出版行业最高奖), 曾荣获中国期刊方阵“双奖期刊”、第二届国家期刊奖(中国期刊界最高奖)、第三届国家期刊奖提名奖、中国精品科技期刊、“新中国 60 年有影响力的期刊”, 2004—2010 年连续 6 年荣获“百种中国杰出学术期刊”。本刊为中国中文核心期刊、中国科技核心期刊。多年来一直入选“CA 千刊表”, 并被美国《国际药学文摘》(IPA)、荷兰《医学文摘》(EM)、波兰《哥白尼索引》(IC)、英国《质谱学通报(增补)》(MSB-S)、荷兰《斯高帕斯数据库》(Scopus)、日本科学技术振兴机构中国文献数据库(JST)、英国皇家化学学会系列文摘(RSC)、美国《乌利希期刊指南》(Ulrich PD)、美国剑桥科学文摘社(CSA)数据库、英国《国际农业与生物科学研究中心》(CABI)等国际著名检索系统收录。

本刊主要报道中草药化学成分; 药剂工艺、生药炮制、产品质量、检验方法; 药理实验和临床观察; 药用动、植物的饲养、栽培、药材资源调查等方面的研究论文, 并辟有中药现代化论坛、综述、短文、新产品、企业介绍、学术动态和信息等栏目。

承蒙广大作者、读者的厚爱和大力支持, 本刊稿源十分丰富。为了缩短出版周期, 增加信息量, 2011 年本刊扩版为 208 页, 定价 35.00 元。国内邮发代号: 6—77, 国外代号: M221。请到当地邮局订阅。

本刊已正式开通网上在线投稿系统。欢迎投稿、欢迎订阅!

编辑部地址: 天津市南开区鞍山西道 308 号 邮 编: 300193

电 话: (022) 27474913 23006821 传 真: (022) 23006821

电子信箱: zcy@tiprpress.com 网 址: www.中草药杂志社.中国; www.tiprpress.com