

黄槿化学成分的研究

张小坡^{1,4}, 张俊清¹, 裴月湖³, 许旭东⁴, 谭银丰¹, 康胜利¹, 刘明生^{2*}

1. 海南医学院药学院, 海南 海口 571101

2. 海南省南药黎药研究院, 海南 海口 571101

3. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 100016

4. 中国医学科学院 北京协和医学院药用植物研究所, 北京 100193

摘要: 目的 研究黄槿 *Hibiscus tiliaceus* 枝叶的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱分离化合物, 并通过理化数据测定和波谱技术分析鉴定化合物的结构。结果 从黄槿枝叶 70%乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为木栓酮 (1)、 β -谷甾醇 (2)、香草醛 (3)、syriacusin A (4)、hibiscolactone (5)、茛菪亭 (6)、臭矢菜素 C (7)、反式丁烯二酸 (8)、山柰酚 (9)、槲皮素 (10)、胡萝卜苷 (11)、壬二酸 (12)、丁二酸 (13)、芦丁 (14)。结论 化合物 7、9、10 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 3~5、8、12~14 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 黄槿; 木槿属; 臭矢菜素 C; 山柰酚; 槲皮素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)03-0440-04

Chemical constituents from *Hibiscus tiliaceus*

ZHANG Xiao-po^{1,4}, ZHANG Jun-qing¹, PEI Yue-hu³, XU Xu-dong⁴, TAN Yin-feng¹, KANG Sheng-li¹, LIU Ming-sheng²

1. School of Pharmaceutical Science, Hainan Medical University, Haikou 571101, China

2. Hainan Provincial Institute of South and Li Medicine Development, Haikou 571101, China

3. School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

4. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Peking Union Medical College, Beijing 100193, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the twigs and leaves of *Hibiscus tiliaceus* (Li medicine). **Methods** Compounds were isolated by repeated chromatography on silica gel and alumina gel column. Their structures were elucidated by chemical and spectroscopic methods. **Results** Fourteen compounds were isolated and identified as friedelin (1), β -sitosterol (2), vanillin (3), syriacusin A (4), hibiscolactone (5), scopoletin (6), cleomiscosin C (7), fumaric acid (8), kaempferol (9), quercetin (10), daucosterol (11), azelaic acid (12), succinic acid (13), and rutin (14). **Conclusion** This is the first report on the isolation of compounds 7, 9, and 10 from the plants of *Hibiscus* Linn., and compounds 3—5, 8, and 12—14 from this plant.

Key words: *Hibiscus tiliaceus* Linn.; *Hibiscus* Linn.; cleomiscosin C; kaempferol; quercetin

半红树植物黄槿 *Hibiscus tiliaceus* Linn., 为锦葵科 (Malvaceae) 木槿属植物, 多生于滨海地区, 为海岸防沙、防潮、防风之优良树种, 主要分布于中国海南、广东, 菲律宾群岛, 太平洋群岛, 南洋群岛和印度等地^[1-2]。黄槿为《全国中草药汇编》收录的两种红树林药用植物之一, 药用部位为叶、树皮和花。其性甘、淡、微寒、具有清热解毒、散瘀

和消肿之效用, 民间用来治木薯中毒^[3]。为进一步开发该药用植物资源, 本实验对黄槿枝叶的化学成分进行研究, 从中分离得到 14 个化合物, 通过理化常数测定、光谱数据分析, 鉴定了其结构, 分别为木栓酮 (friedelin, 1)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 2)、香草醛 (vanillin, 3)、syriacusin A (4)、hibiscolactone (5)、茛菪亭 (scopoletin, 6)、臭矢菜素 C (cleomiscosin C,

收稿日期: 2011-10-29

基金项目: 海南省教育厅高校科研资助项目 (Hjkj 2011-34)

作者简介: 张小坡 (1982—), 男, 河北石家庄人, 讲师, 博士, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: xiaopozhang@yahoo.com

*通讯作者 刘明生 E-mail: mingsliu2002@yahoo.com.

7)、反式丁烯二酸 (fumaric acid, 8)、山柰酚 (kaempferol, 9)、槲皮素 (quercetin, 10)、胡萝卜苷 (daucosterol, 11)、壬二酸 (azelaic acid, 12)、丁二酸 (succinic acid, 13)、芦丁 (rutin, 14)。其中化合物 7、9、10 为首次从该属植物分离得到, 化合物 3~5、8、12~14 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

X-4 显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司), FT-IR 4100 型红外分光光度仪 (日本分光 Jasco 公司), V650 型紫外可见分光光度计 (日本分光 Jasco 公司), Bruker-ARX-300 型核磁共振仪, 薄层色谱和柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 为 Pharmacia Biotech Sweden 产品, 普通色谱用试剂均为分析纯, 为中国医药集团上海化学试剂公司产品。氘代试剂为中国科学院武汉波谱公司产品。

所用药材由中国医学科学院药用植物研究所海南分所提供, 经陈伟平研究员鉴定为锦葵科植物黄槿 *Hibiscus tiliaceus* Linn.。

2 提取与分离

黄槿枝叶 10 kg, 阴干, 粉碎, 以 70%乙醇加热回流提取, 提取液浓缩, 得到浸膏 2.15 kg。将浸膏混悬于 10 L 的蒸馏水中, 分别用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得到不同的萃取部位, 其中石油醚萃取部位 60 g、二氯甲烷萃取部位 50 g、醋酸乙酯萃取部位 90 g、正丁醇萃取部位 100 g。取二氯甲烷萃取部位, 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 石油醚-醋酸乙酯 (1:0→0:1) 梯度洗脱, 分离得到化合物 1~5、6 和 8。取醋酸乙酯萃取物, 经硅胶柱色谱, 氯仿-丙酮 (1:0→0:1) 梯度洗脱, 分离得到化合物 7 和 9~11。正丁醇萃取物经大孔树脂粗分离, 乙醇-水洗脱, 得到 30%、60%乙醇洗脱物; 取 30%洗脱物, 经硅胶柱色谱, 醋酸乙酯-甲醇 (1:0→0:1) 梯度洗脱, 得到化合物 12~14。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色针晶, mp 261~263 °C, 10%硫酸-乙醇显蓝色。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.14 (3H, s, H-28), 1.03 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, s, H-23), 0.86 (3H, s, H-25), 0.78 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 213.2 (C-3), 59.1 (C-10), 58.1 (C-4), 53.0 (C-8), 42.4 (C-18), 42.0 (C-5), 41.3 (C-2), 41.2 (C-6), 39.5 (C-13), 38.4

(C-14), 37.1 (C-9), 36.0 (C-16), 35.4 (C-19), 35.3 (C-29), 35.1 (C-11), 32.5 (C-21), 32.6 (C-28), 32.3 (C-15), 31.1 (C-30), 30.3 (C-12), 30.0 (C-17), 29.2 (C-22), 28.3 (C-20), 22.1 (C-1), 20.3 (C-26), 18.1 (C-27), 18.0 (C-7), 17.4 (C-25), 14.3 (C-24), 6.7 (C-23)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 1 为木栓酮。

化合物 2: 无色针晶 (氯仿), mp 135~137 °C, Libermann-Burchard 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 424 (-OH), 2 958, 2 869 (-CH₂), 1 637 (C=C), 1 466, 1 040 (C-O)。将其与 β-谷甾醇对照品共薄层, R_f 值及显色行为一致, 与对照品混合后熔点不下降, 故鉴定化合物 2 为 β-谷甾醇。

化合物 3: 无色针晶, mp 81~83 °C, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.75 (1H, s, -CHO), 3.82 (3H, s, -OCH₃), 7.41 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.8 Hz, H-6), 7.37 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 6.93 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 其数据与文献报道的一致^[5], 并与对照品共薄层, 其 R_f 值一致, 故鉴定化合物 3 为香草醛。

化合物 4: 黄色针晶, mp 173~175 °C, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 228, 279, 363。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.01 (1H, s, -CHO), 7.79 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-4), 7.50 (1H, s, H-5), 6.92 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3), 3.68 (3H, s, -OCH₃), 2.30 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 197.9 (-CHO), 164.8 (C=O), 150.3 (C-7), 140.8 (C-8), 139.3 (C-4), 126.7 (C-5), 125.4 (C-6), 124.8 (C-8a), 122.7 (C-4a), 115.6 (C-3), 111.3 (C-1), 58.9 (-OCH₃), 16.1 (-CH₃), 以上数据与文献对照一致^[6], 故鉴定化合物 4 为 syriacusin A。

化合物 5: 无色针晶, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 234, 262, 356。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.58 (1H, s, H-4), 6.97 (1H, s, H-6), 3.62 (1H, dd, *J* = 6.6 Hz, H-13), 2.35 (3H, s, -CH₃), 1.31 (6H, d, *J* = 6.6 Hz, 2×-CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 165.2 (C-11), 157.5 (C-8), 155.7 (C-2), 136.8, (C-1), 131.4 (C-9), 131.0 (C-6), 127.9 (C-3), 119.1 (C-7), 116.2 (C-4), 113.6 (C-5), 98.3 (C-10), 28.9 (C-13), 23.4 (C-14, 15), 17.6 (C-12)。以上 NMR 数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 5 为 hibiscolactone A。

化合物 6: 无色针晶, mp 200~205 °C。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 10.60 (1H, brs, -OH), 7.92

(1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 6.22 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 7.22 (1H, s, H-5), 6.78 (1H, s, H-8), 3.82 (3H, s, -OCH₃)。以上数据与文献对照基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为莨菪亭。

化合物 **7**: 无色针晶, mp 253~255 °C, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.96 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 6.35 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 6.92 (1H, s, H-5), 6.75 (2H, s, H-2', 6'), 4.96 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-7'), 4.37 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-8'), 3.69 (1H, m, H-9'a), 3.41 (1H, m, H-9'b), 3.78 (9H, s, 3 $\times$ -OCH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 160.2 (C-2), 113.4 (C-3), 145.0 (C-4), 145.4 (C-5), 137.2 (C-6), 131.8 (C-7), 138.1 (C-8), 111.4 (C-9), 125.8 (C-1'), 105.7 (C-2', 6'), 148.1 (C-3', 5'), 136.3 (C-4'), 76.7 (C-7'), 77.8 (C-8'), 60.0 (C-9'), 55.9 (9H, s, 3 $\times$ -OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为臭矢菜素 C。

化合物 **8**: 白色针晶, 约 200 °C 升华。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 1 700, 1 467, 1 409, 1 252, 928。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.20 (2H, s, -COOH), 6.63 (2H, s, H-2, 3)。其数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为反式丁烯二酸。

化合物 **9**: 淡黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.02 (1H, s, 5-OH), 10.20 (1H, s, 7-OH), 9.80 (1H, s, 4'-OH), 7.98 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.42 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6)。波谱数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为山柰酚。

化合物 **10**: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸镁粉反应呈阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.48 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, s, 7-OH), 9.59 (3H, brs, 3, 3', 4'-OH), 7.67 (1H, brs, H-2'), 7.53 (1H, brd, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, brs, H-8), 6.20 (1H, brs, H-6); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 175.9 (C-4), 164.0 (C-7), 156.2 (C-5), 160.8 (C-9), 147.9 (C-4'), 146.9 (C-2), 145.1 (C-3'), 135.8 (C-3), 122.0 (C-1'), 120.0 (C-6'), 115.7 (C-5'), 115.3 (C-2'), 103.9 (C-10), 98.3 (C-6), 93.4 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为槲皮素。

化合物 **11**: 白色粉末 (甲醇), mp 289~292 °C, Libermann-Burchard 反应阳性。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 420

(OH), 2 931, 2 869, 2 848 (-CH₂, -CH₃), 1 646, 1 540, 1 456 (C=C), 1 023 (C-O), 910。¹H-NMR (300 MHz, C₅D₅N) δ : 5.37 (1H, brs, H-6), 5.20 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.01~4.61 (6H, m), 1.00 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, -CH₃), 0.95 (3H, s, -CH₃), 0.94 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, -CH₃), 0.90 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, -CH₃), 0.88 (3H, t, $J = 6.0$ Hz, -CH₃), 0.67 (3H, s, -CH₃)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为胡萝卜苷。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, 溴甲酚绿反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.00 (1H, brs, -COOH), 1.25 (3H, t, $J = 7.3$ Hz, H-4, 5, 6), 1.48 (2H, m, H-3, 7), 2.60 (2H, m, H-2, 8); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 174.7 (C-1, 8), 33.8 (C-2, 7), 28.6 (C-3, 6), 24.6 (C-4, 5)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为壬二酸。

化合物 **13**: 无色柱晶 (甲醇), 溴甲酚绿阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.12 (2H, brs, -COOH), 2.39 (4H, m, H-2, 3)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **13** 为丁二酸。

化合物 **14**: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性, mp 194.0~195.0 °C。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.60 (1H, brs, 5-OH), 9.80~10.00 (3H, m, -OH), 7.65 (1H, brd, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.83 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.32 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 5.17 (1H, brs, H-1''), 1.06 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, -CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.5 (C-4), 164.3 (C-7), 161.3 (C-5), 156.5 (C-2), 156.5 (C-9), 148.6 (C-4'), 144.5 (C-3'), 133.6 (C-3), 122.0 (C-6'), 121.1 (C-1'), 116.0 (C-2'), 115.3 (C-5'), 103.9 (C-10), 102.1 (C-1''), 100.1 (C-1'''), 98.1 (C-6), 93.6 (C-8), 76.6 (C-3''), 75.8 (C-5''), 74.9 (C-2''), 71.8 (C-4''), 70.7 (C-3'''), 70.5 (C-2'''), 68.4 (C-5'''), 65.2 (C-6''), 18.00 (C-6''')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **14** 为芦丁。

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, 第 49 (2) 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [2] 张小坡, 裴月湖, 张俊清, 等. 黄槿化学成分和药理活性研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2011, 26(6): 434-438.
- [3] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编 (下册) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1996.

- [4] 杨雁, 王于方, 赵雷, 等. 羊耳菊花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(6): 1083-1086.
- [5] 王业玲, 李占林, 刘涛, 等. 石见穿化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(2): 110-111.
- [6] Yoo I D, Yun B S, Lee I K, *et al.* Three naphthalenes from root bark of *Hibiscus syriacus* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(5): 799-802.
- [7] Ferreira M A, King T J, Ali S, *et al.* Naturally occurring quinones. Part 27. Sesquiterpenoids quinones and related compounds from *Hibiscus elatus*: crystal structure of Hibiscone C [J]. *J Chem Soc Perkin Trans I Org Chem*, 1980, 1(0): 249-256.
- [8] 李全, 许琼明, 郝丽莉, 等. 紫丁香叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(3): 369-371.
- [9] Rakesh R, Mahendra S. Coumarinolignans from the seeds of *Annona squamosa* Linn. [J]. *E-J Chem*, 2009, 6(2): 518-522.
- [10] 张悦, 阮汉利, 张勇慧, 等. 鄂西大蓟化学成分的研究 [J]. 医药导报, 2007, 26(12): 1425-1426.
- [11] 王玲玲, 刘斌, 石任兵, 等. 荷叶黄酮类化学成分研究 [J]. 北京中医药大学学报, 2008, 31(2): 116-118.
- [12] 张忠立, 左月明, 徐璐, 等. 三白草黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1490-1493.
- [13] Zhang X P, Pei Y H, Liu M S, *et al.* Chemical constituents from the leaves of *Cerbera manghas* [J]. *Asian Pac J Tropic Med*, 2010, 3(2): 109-111.
- [14] 熊山, 陈玉武, 叶祖光. 楮实子的化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2009, 24(1): 34-36.
- [15] 袁珂, 吕洁丽, 贾安. 含羞草化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2006, 46(17): 1293-1295.
- [16] 安海洋, 刘顺, 单淇, 等. 翻白草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(7): 1285-1288.