

疏刺茄化学成分研究 (I)

吴 丹, 陈光英*, 韩长日, 刘文洁, 杨淮邳

海南师范大学化学与化工学院 省部共建热带药用植物化学教育部重点实验室, 海南 海口 571158

摘 要: 目的 研究疏刺茄 *Solanum nienkui* 的化学成分。方法 应用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、反相柱色谱及重结晶等方法分离纯化, 根据理化性质和光谱数据鉴定化合物结构。结果 从疏刺茄的三氯甲烷部位分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 7, 2', 4'-三羟基-5-甲氧基异黄酮 (1)、香叶木素 (2)、柚皮素 (3)、山柰酚 (4)、槲皮素 (5)、咖啡酸乙酯 (6)、原儿茶醛 (7)、邻羟基苯甲酸 (8)、香草醛 (9)、水杨酸甲酯 (10)、*N-p*-香豆酰酪胺 (11)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 化合物 1 为首次从茄科植物中分离得到。

关键词: 疏刺茄; 茄科; 7, 2', 4'-三羟基-5-甲氧基异黄酮; 香叶木素; *N-p*-香豆酰酪胺

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2012)06-1068-03

Chemical constituents from *Solanum nienkui* (I)

WU Dan, CHEN Guang-ying, HAN Chang-ri, LIU Wen-jie, YANG Huai-zhi

Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from *Solanum nienkui*. **Methods** The compounds were isolated by chromatography on silica gel, Sephadex LH-20, and reverse phase column as well as recrystallisation, and their structures were identified on the basis of physicochemical characteristics and spectroscopic analyses. **Results** Eleven compounds were obtained from the CHCl₃ extract of *S. nienkui* with the structures as 7, 2', 4'-trihydroxys-5-methoxyisoflavanone (1), diosmetin (2), naringenin (3), kaempferol (4), quercetin (5), ethyl caffeate (6), protocatechuic aldehyde (7), *o*-hydroxybenzoic acid (8), vanillin (9), methylsalicylate (10), and *N-p*-paprazine (11). **Conclusion** All the compounds are isolated from this plant for the first time, and compound 1 is isolated from the plants in Solanaceae for the first time.

Key words: *Solanum nienkui* Merr. et Chun; Solanaceae; 7, 2', 4'-trihydroxys-5-methoxyisoflavanone; diosmetin; *N-p*-paprazine

疏刺茄 *Solanum nienkui* Merr. et Chun 为茄科 (Solanaceae) 茄属 *Solanum* L. 植物, 是海南特有药用植物, 民间用于治疗肾结石。茄属植物大多具有清热解毒、活血化淤的功效, 对疔疮、痈肿、跌打损伤、慢性气管炎、急性肾炎、风湿性关节炎、白带过多、水肿、淋病等有一定的疗效^[1]。目前未见对疏刺茄化学成分的研究报道, 为了开发利用海南特有药用植物资源, 本实验对疏刺茄进行了研究。从其三氯甲烷部位分离得到 11 个化合物, 其中 5 个黄酮类化合物: 7, 2', 4'-三羟基-5-甲氧基异黄酮 (7, 2', 4'-trihydroxys-5-methoxy-isoflavanone, 1)、香叶木素 (diosmetin, 2)、柚皮素 (naringenin, 3)、山柰酚 (kaempferol, 4)、槲皮素 (quercetin, 5); 5

个酚类化合物: 咖啡酸乙酯 (ethyl caffeate, 6)、原儿茶醛 (protocatechuic aldehyde, 7)、邻羟基苯甲酸 (*o*-hydroxybenzoic acid, 8)、香草醛 (vanillin, 9)、水杨酸甲酯 (methylsalicylate, 10); 1 个酰胺类生物碱: *N-p*-香豆酰酪胺 (*N-p*-paprazine, 11)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 化合物 1 为首次从茄科植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-400 型核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司生产); 薄层硅胶 GF254、柱色谱硅胶 (200~300 目) 均为青岛海洋化工厂产品; C₁₈ 反相硅胶 (YMC 公司)。色谱试剂均为天津市大茂化学试剂厂产品, 分析纯。

收稿日期: 2011-12-14

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-08-0656); 海南省重大科技项目 (ZDZX20100005)

作者简介: 吴 丹 (1986—), 女, 在读硕士, 研究方向为天然产物化学。Tel: (0898)65889422 E-mail: wudan255255@tom.com

*通讯作者 陈光英 Tel: (0898)65889422 E-mail: chgying123@163.com

疏刺茄于2009年采于海南省儋州市,经海南师范大学生命科学院钟琼芯副教授鉴定为疏刺茄 *Solanum nienkui* Merr. et Chun.

2 提取与分离

取疏刺茄6.5 kg,粉碎,用75%乙醇浸泡,加热回流提取3次,合并提取液,减压浓缩得黑色浸膏。浸膏用水溶解后依次用石油醚、三氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇反复多次萃取。萃取液减压浓缩得石油醚部位50 g、三氯甲烷部位200 g、醋酸乙酯部位45 g、正丁醇部位100 g。三氯甲烷部位经反复硅胶柱、Sephadex LH-20,制备薄层、重结晶等方法纯化,得到化合物**1**(20 mg)、**2**(15 mg)、**3**(30 mg)、**4**(6 mg)、**5**(8 mg)、**6**(25 mg)、**7**(10 mg)、**8**(40 mg)、**9**(20 mg)、**10**(18 mg)、**11**(21 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:黄色粉末(甲醇),三氯化铁显色呈阳性。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ : 7.97 (1H, s, H-2), 7.03 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 6.48 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.46 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.41 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3'), 6.39 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-5'), 3.90 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ : 177.6 (C-4), 163.6 (C-7), 161.6 (C-5), 160.0 (C-9), 158.8 (C-4'), 156.7 (C-2'), 153.1 (C-2), 131.6 (C-6'), 123.9 (C-3), 111.1 (C-1'), 107.6 (C-10), 106.9 (C-5'), 103.3 (C-3'), 96.2 (C-6), 94.7 (C-8), 55.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[2],故鉴定化合物**1**为7,2',4'-三羟基-5-甲氧基异黄酮。

化合物**2**:黄色粉末(甲醇),三氯化铁显色呈阳性。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ : 7.49 (1H, dd, J = 8.4, 1.6 Hz, H-6'), 7.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.00 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-5'), 6.59 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.23 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.96 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ : 182.4 (C-4), 166.7 (C-2), 164.8 (C-7), 161.9 (C-5), 158.0 (C-9), 151.2 (C-3'), 146.8 (C-4'), 123.5 (C-1'), 118.7 (C-6'), 112.5 (C-5'), 111.3 (C-2'), 104.0 (C-10), 103.0 (C-3), 100.0 (C-6), 93.7 (C-8), 55.2 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[3],故鉴定化合物**2**为香叶木素。

化合物**3**:白色针晶(丙酮),三氯化铁显色呈阳性。¹H-NMR(400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.42 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 5.97 (2H, d, J = 6.4 Hz, H-6, 8), 5.31 (1H, dd, J =

12.8, 2.8 Hz, H-2a), 3.21 (1H, dd, J = 17.2, 12.8 Hz, H-3a), 2.75 (1H, dd, J = 17.2, 2.8 Hz, H-3e); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 166.6 (C-7), 164.4 (C-5), 163.5 (C-9), 157.9 (C-4'), 129.9 (C-1'), 128.1 (C-2', 6'), 115.3 (C-3', 5'), 95.9 (C-6), 95.0 (C-8), 79.1 (C-2), 42.6 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[4],故鉴定化合物**3**为柚皮素。

化合物**4**:黄色粉末(丙酮),三氯化铁显色呈阳性。¹H-NMR(400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 12.21 (1H, s, 5-OH), 8.16 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.02 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.55 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-8), 6.28 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-6)。以上数据与文献报道一致^[5],故鉴定化合物**4**为山柰酚。

化合物**5**:黄色粉末(丙酮),三氯化铁显色呈阳性。¹H-NMR(400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.84 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.73 (1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 7.01 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.56 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-8), 6.29 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6)。以上数据与文献报道一致^[6],故鉴定化合物**5**为槲皮素。

化合物**6**:白色结晶(丙酮),三氯化铁显色呈阳性。¹H-NMR(400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.55 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.18 (1H, s, H-2), 7.06 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 6.89 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.29 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 4.20 (2H, q, J = 7.2 Hz, H-1'), 1.30 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-2'); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 166.5 (C-9), 147.9 (C-4), 145.5 (C-7), 144.6 (C-3), 126.8 (C-1), 121.6 (C-6), 115.5 (C-5), 114.9 (C-2), 114.3 (C-8), 59.6 (C-1'), 13.8 (C-2')。以上数据与文献报道一致^[7],故鉴定化合物**6**为咖啡酸乙酯。

化合物**7**:浅黄色粉末(丙酮),三氯化铁显色呈阳性。¹H-NMR(400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 9.80 (1H, s, -CHO), 7.38 (1H, s, H-2), 7.36 (1H, s, H-6), 7.02 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-5); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 190.2 (-CHO), 151.6 (C-4), 145.7 (C-3), 130.1 (C-1), 124.5 (C-6), 115.3 (C-2), 114.3 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[8],故鉴定化合物**7**为原儿茶醛。

化合物**8**:白色针晶(三氯甲烷),三氯化铁显色呈阳性。TLC斑点的R_f值及显色行为与邻羟基苯甲酸对照品一致,故鉴定化合物**8**为邻羟基苯甲酸。

化合物**9**:白色针晶(三氯甲烷),三氯化铁显色呈阳性。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 9.85 (1H, s, -CHO), 7.49 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 7.47 (1H, s,

H-2), 7.03 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-5), 3.95 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 190.2 (-CHO), 152.7 (C-3), 148.1 (C-4), 129.9 (C-1), 126.1 (C-6), 115.1 (C-5), 110.1 (C-2), 55.4 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为香草醛。

化合物 **10**: 白色针晶 (甲醇), 三氯化铁显色呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.44 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6), 7.28 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-4), 6.74 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3), 6.49 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-5), 3.91 (3H, s, -OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为水杨酸甲酯。

化合物 **11**: 白色粉末 (丙酮)。¹H-NMR (400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 8.82 (1H, s, -OH), 8.21 (1H, s, -NH), 7.48 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-3), 7.44 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-4', 8'), 7.25 (1H, s, -OH), 7.08 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5, 9), 6.88 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5', 7'), 6.78 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6, 8), 6.49 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-2), 3.38 (2H, m, H-1'), 2.76 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 165.5 (C-1), 158.8 (C-7), 155.8 (C-6'), 139.1 (C-3), 131.9 (C-5, 9), 130.3 (C-4), 129.2 (C-4', 8'), 127.0 (C-3'), 118.9 (C-2), 115.7 (C-6, 8), 115.2 (C-5', 7'), 41.1 (C-1'), 34.9 (C-2')。以上数据与文献报道一致^[11],

故鉴定化合物 **11** 为 *N-p*-香豆酰酪胺。

参考文献

- [1] 谢 纲, 李 冲. 茄属植物化学成分和生物活性 [J]. 国外医药: 植物药分册, 2006, 21(2): 63-64.
- [2] Adesanya S A, Melanie J O, Margaret F R. Isoflavonoids from *Phaseolus coccineus* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(11): 2699-2702.
- [3] 刘 伟, 白素平, 梁会娟, 等. 小叶忍冬藤的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(7): 1065-1068.
- [4] 尹 婷, 刘 桦, 王 邵, 等. 红血藤的化学成分 [J]. 药学报, 2008, 43(1): 67-70.
- [5] 程成立, 时岩鹏, 种小桃, 等. 藏紫菀化学成分的研究 (II) [J]. 中草药, 2011, 42(1): 42-45.
- [6] 安士影, 钱士辉, 蒋建勤, 等. 细柱五加叶的化学成分 [J]. 中草药, 2009, 40(10): 1528-1534.
- [7] 李 丽, 石任兵, 乌兰塔娜, 等. 厚壳树叶化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(3): 331-332.
- [8] 许 浚, 张铁军, 龚苏晓, 等. 小蓟止血活性部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 542-544.
- [9] 王 刚, 王国凯, 刘劲松, 等. 马兰化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(7): 1056-1060.
- [10] 马学毅, 魏 涛, 翟建军, 等. 贵阳滇白珠精油化学成分研究 [J]. 分析测试通报, 1992, 11(1): 63.
- [11] 李勇军, 何 迅, 刘志宝, 等. 荭草花水溶性化学成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(1): 14-15.