

龙船花的化学成分研究

任赛赛, 罗 彭, 潘为高*, 梁臣艳, 李耀华, 周 伟

广西中医药大学, 广西 南宁 530001

摘要: 目的 研究龙船花 *Ixora chinensis* 的化学成分。方法 用硅胶柱色谱、重结晶等方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定结构。结果 从龙船花乙醇提取物的石油醚部位和醋酸乙酯部位分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为 *D*-甘露醇 (1)、十八酸 (2)、1, 5-环辛二烯 (3)、 β -谷甾醇 (4)、(10*E*)-9-oxooctadec-10-en-12-ynoic acid (5)、壬二酸 (6)、dihydromasticadienolic acid (7)。结论 化合物 5 为新化合物, 命名为龙船花脂酸 (ixoraliphatic acid)。其他化合物均为首次从龙船花中分离得到, 其中 *D*-甘露醇在干药材中质量分数高达 0.32%。

关键词: 龙船花; *D*-甘露醇; 1, 5-环辛二烯; (10*E*)-9-oxooctadec-10-en-12-ynoic acid; 龙船花脂酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)11-2116-04

Study on chemical constituents from *Ixora chinensis*

REN Sai-sai, LUO Peng, PAN Wei-gao, LIANG Chen-yan, LI Yao-hua, ZHOU Wei

Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Ixora chinensis*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel column chromatography and recrystallization, and the structures were identified by physicochemical properties and spectral analysis method. **Results** Seven compounds were isolated from PE and EtOH fractions of *I. chinensis*, and were identified as *D*-mannitol (1), stearic acid (2), 1, 5-cyclooctadiene (3), β -sitosterol (4), (10*E*)-9-oxooctadec-10-en-12-ynoic acid (5), azelaic acid (6), and dihydromasticadienolic acid (7). **Conclusion** Compound 5, named ixoraliphatic acid, is new and the other compounds are firstly isolated from this plant. The content of *D*-mannitol in dried *I. chinensis* reaches up to 0.32%.

Key words: *Ixora Chinensis* Lam.; *D*-mannitol; 1, 5-cyclooctadiene; (10*E*)-9-oxooctadec-10-en-12-ynoic acid; ixoraliphatic acid

龙船花 *Ixora chinensis* Lam. 为茜草科龙船花属常绿小灌木^[1], 原产中国南部、缅甸和马来西亚, 又名英丹花、仙丹花、百日红等, 在我国主要分布于广西、广东、福建、台湾、香港。龙船花全株具有活血化瘀的功效, 药性平、凉, 味淡、辛、微涩; 花用于清热凉血、散瘀止痛, 主治高血压、月经不调、闭经、跌打损伤、疮疡疖肿^[2]; 茎叶用于散瘀止痛、解毒疗疮, 主治跌打伤痛、风湿骨痛、疮疡肿毒; 根用于行气止血、活血通络、凉血止血、收涩敛疮^[3]。

目前龙船花仅有种属^[4]、品种^[5]、分布^[6-7]、组织培养^[8-9]、栽培与管理^[10-13]、生长发育^[14]的相关研究, 国内外尚无龙船花化学成分的研究报道。本研究系统地龙船花的化学成分进行提取分离和结构鉴定, 为龙船花生理活性的物质基础研究提供借鉴。

1 仪器与材料

Bruker Avance—600 型和 Bruker AM—400 型核磁共振波谱仪均为瑞士布鲁克公司产品; Finnigan LCQ^{DECA} mass spectrometer 型电喷雾质谱仪为美国 Thermo Finnigan 公司产品; Agilent 6890/5973N 型 GC-MS 联用仪为美国安捷伦公司产品; Waters Autospec Premier 776 高分辨磁式质谱仪为美国沃特斯公司产品; Jasco FT/IR—480 Plus Fourier Transform 型红外光谱仪为日本 Jasco 公司产品; XT4—100A 显微熔点测定仪为北京科仪电光仪器厂生产; RE—52AA 旋转蒸发器为上海亚荣生化仪器厂生产; Mettler-AE100 电子分析天平为瑞士 Mettler 公司产品; 柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目) 和薄层色谱硅胶 H 为青岛海洋化工集团有

收稿日期: 2012-08-24

基金项目: 广西中医药管理局项目 (gzzc1007)

作者简介: 任赛赛 (1987—), 河北石家庄人, 硕士, 从事中草药化学成分与活性成分研究。

*通讯作者 潘为高 Tel: (0771)3137585 E-mail: agao81706672@163.com

网络出版时间: 2012-09-14 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20120914.1539.001.html>

限公司产品; 化学试剂均为分析纯, 购于西陇化工股份有限公司。

药材采集于广西南宁高峰林场, 经广西中医药大学韦松基教授鉴定为茜草科龙船花属植物龙船花 *Ixora chinensis* Lam.。药材全株阴干、粉碎, 于 4 °C 密闭保存, 备用。

2 提取与分离

干燥龙船花全株药材粗粉 7.25 kg, 用 90%乙醇 (110 L) 渗漉提取, 提取液减压浓缩。浓缩液水浴挥干至无醇味, 放置析出大量粗结晶, 粗结晶再经石油醚不断冲洗纯化得化合物 **1** (23.3 g)。析晶后母液浓缩干燥得总浸膏 226.3 g, 该总浸膏加适量水混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 将萃取液分别减压浓缩, 得到石油醚部位 (189.8 g)、醋酸乙酯部位 (40.9 g)、正丁醇部位 (9.8 g)。取石油醚部位 40.0 g, 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 石油醚-醋酸乙酯 (100:0→50:1→20:1→10:1→5:1→2:1→1:1→0:100) 梯度洗脱, 在石油醚-醋酸乙酯的 10:1、5:1 和 2:1 洗脱液中有结晶析出, 经硅胶柱色谱反复分离纯化, 结合重结晶, 分别得到化合物 **2** (23.7 mg)、**4** (28.5 mg)、**5** (119.8 mg)、**6** (126.9 mg)。醋酸乙酯部位 40.9 g 经硅胶柱色谱 (200~300 目), 二氯甲烷-甲醇 (100:0→100:1→80:1→50:1→20:1→10:1→5:1→2:1→0:100) 梯度洗脱, 在二氯甲烷-甲醇的 100:1 洗脱液中有结晶析出, 经反复重结晶得到化合物 **7** (47.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶 (氯仿-甲醇), mp 166~167 °C。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 399, 3 289 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2 970, 2 948, 2 911, 1 426, 720 (CH₂, CH), 1 081, 1 020 ($\nu_{\text{C-O}}$)。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.34 (2H, ddd, J = 4.5, 10.1, 14.2 Hz, H-1a, 6a), 3.57 (2H, ddd, J = 3.5, 5.8, 10.9 Hz, H-1b, 6b), 3.42 (2H, m, H-2, 5), 3.51 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-3, 4), 4.28 (2H, t, J = 5.7 Hz, 1, 6-OH), 4.36 (2H, dd, J = 3.6, 6.3 Hz, 2, 5-OH), 4.09 (2H, d, J = 7.1 Hz, 3, 4-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 4.3 (C-1, 6), 70.1 (C-2, 5), 71.8 (C-3, 4)。以上数据与文献报道一致^[15-16], 故鉴定化合物 **1** 为 *D*-甘露醇。

化合物 **2**: 白色粉末 (氯仿), mp 62~65 °C。ESI-MS m/z : 283.0 [M-H]⁻, IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 747 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2 916, 2 848 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1 716, 1 700, 1 684 ($\nu_{\text{C=O}}$)。

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.81 (3H, t, J = 7.0 Hz, H-1), 1.26 (2H, m, H-2), 1.23 (2H, m, H-3), 1.13~1.33 (24H, m, H-4~15), 1.56 (2H, m, H-16), 2.28 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-17); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 13.1 (C-1), 21.7 (C-2), 30.9 (C-3), 28.1~28.7 (C-4~15), 23.7 (C-16), 33.1 (C-17), 179.2 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[17-18], 故鉴定化合物 **2** 为十八酸。

化合物 **3**: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.28 (4H, m, H-1, 2, 5, 6), 1.94 (8H, m, H-3, 4, 7, 8); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 128.9 (C-1, 2, 5, 6), 26.2 (C-3, 4, 7, 8)。上述数据与 SciFinder Scholar 库的预测 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据和 SDBS 库 (NIMC 有机物谱图库, 日本) 的实测 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为 1, 5-环辛二烯。

化合物 **4**: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 133~136 °C。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 425 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2 930, 2 855, 1 462, 1 381。在多种展开系统中, 与 β -谷甾醇对照品共薄层分析, 其 R_f 值和显色行为均一致, 混合熔点不下降。参考文献报道^[16], 鉴定化合物 **4** 为 β -谷甾醇。

化合物 **5**: 淡黄色片晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 68~69 °C。EI-MS m/z : 292 [M]⁺。HR-EI-MS m/z : 292.203 9 [M]⁺, 分子式为 C₁₈H₂₈O₃。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 407 ($\nu_{\text{O-H}}$), 3 062 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2 955, 2 929, 2 851, 1 467, 1 435, 1 394, 1 302, 721 (-CH₂), 1 721, 1 710, 1 692, 1 600, 1 596 (-COOH), 2 317, 2 211 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$)。

脂溶性化合物 **5** 不溶于水, 但可溶于 NaOH 水溶液, 结合核磁数据 (表 1) 可知, 化合物 **5** 含羧基 δ_{C} 180.0 (C-1), 同时含酮羰基 C-9 (δ_{C} 199.7)、炔基 C-12 (δ_{C} 78.4), C-13 (δ_{C} 101.9) 和乙烯基 δ_{C} 136.4 (C-10), 124.1 (C-11), δ_{H} 6.42 (1H, d, H-10), 6.63 (1H, d, H-11), 根据烯氢耦合常数为 16.0 Hz, 判断为反式构象 (*E*)。

根据 HMBC 谱 (表 1), 酮羰基 C-9 与 H-10、H-11 均有相关, 且 C-10 在低场, C-11 在高场, 推断酮羰基 C-9 与烯烃 C-10 相连。炔基 C-13 与 H-10、H-11 均有相关, 炔基 C-12 与 H-10 相关, 且 C-13 (δ_{C} 101.9) 在低场, C-12 (δ_{C} 78.4) 在高场, 推断炔基 C-12 与烯烃 C-11 相连。C-14 (δ_{C} 19.8) 在高场 (炔基各向异性抗磁区), 且 C-12、C-13、C-10、C-11 均与 H-14 有 HMBC 相关, 推断 C-14 与 C-13 相连。H-15 与 H-14 有 COSY 相关, C-13 与 H-15 有 HMBC

表 1 化合物 5 的 1D-和 2D-NMR (CDCl₃, 400/100 MHz)Table 1 1D- and 2D-NMR spectral data of compound 5 (CDCl₃, 400/100 MHz)

碳位	δ_C	DEPT	δ_H	¹ H- ¹ H COSY	HMBC
1	180.0	qC			3
2	34.0	CH ₂	2.32 (2H, m)	3	
3	24.5	CH ₂	1.60 (2H, m)	2, 4	1, 5
4	28.8	CH ₂	1.31 (2H, m)	3	
5	29.0	CH ₂	1.30 (2H, m)		3, 7
6	28.9	CH ₂	1.30 (2H, m)	7	
7	23.9	CH ₂	1.60 (2H, m)	6, 8	5, 9
8	40.8	CH ₂	2.50 (2H, t, $J = 8.0$ Hz)	7	10, 11
9	199.7	qC			7, 11
10	136.4	CH	6.42 (1H, d, $J = 16.0$ Hz)	11	8, 12, 13, 14
11	124.1	CH	6.63 (1H, d, $J = 16.0$ Hz)	10	8, 9, 13, 14
12	78.4	qC			10, 14
13	101.9	qC			10, 11, 15
14	19.8	CH ₂	2.37 (2H, m)	15	10, 11, 12
15	28.0	CH ₂	1.55 (2H, m)	14	13, 17
16	31.0	CH ₂	1.33 (2H, m)		18
17	22.1	CH ₂	1.35 (2H, m)	18	15
18	13.9	CH ₃	0.89 (3H, t, $J = 6.0$ Hz)	17	16

相关, 推断 C-15 与 C-14 直接相连。C-17 与 H-15 有 HMBC 相关, C-16、C-17 与 H-18 均有 HMBC 相关, 且 δ 31.0 (C-16) 在低场, δ 22.1 (C-17) 在高场, 推断 C-16 与 C-15 相连、C-17 与 C-16 相连、C-18 与 C-17 相连。

H-7 与 H-8 有 COSY 相关, 推断 C-7 与 C-8 相连。酮羰基 C-9 与 H-7、H-8 均有 HMBC 相关, C-8 (δ 40.8) 在低场, C-7 (δ 23.9) 在高场, 且烯烃 C-10、C-11 与 H-8 有 HMBC 远程相关, 推断 C-8 与 C-9 相连。H-6 与 H-7 有 COSY 相关, 推断 C-6 与 C-7 相连。H-2 与 H-3 有 COSY 相关, 推断 C-2 与 C-3 相连。C-1 (羧基碳) 与 H-2、H-3 均有 HMBC 相关, 且 C-2 (δ 34.0) 在低场, C-3 (δ 24.5) 在高场, 推断 C-1 与 C-2 相连。H-3 与 H-4 有 COSY 相关, 推断 C-3、C-4 相连。C-5 与 H-3、H-7 均有 HMBC 相关, 推断 C-5 与 C-4、C-6 相连。

其与文献报道的合成反应的中间产物结构较相近^[19], 但文献中为甲氧基取代的酯, 化合物 5 为游离羧酸。综上化合物 5 鉴定为 (10*E*)-9-oxooctadec-10-en-12-ynoic acid (C₁₈H₂₈O₃, 图 1)。经 SciFinder Scholar 数据库检索, 化合物 5 为新化合物, 命名为龙船花脂酸。

化合物 6: 淡黄色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp

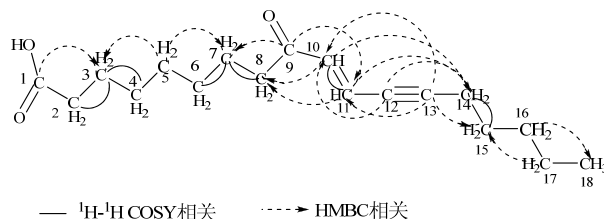


图 1 化合物 5 的结构式和重要相关

Fig. 1 Structure and key correlations of compound 5

103~105 °C。ESI-MS m/z : 186.8 [M-2H]⁻, 187.9 [M-H]⁻, 375.1 [2M-H]⁻, 376.2 [2M]⁻。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 2 932, 2 854, 1 467, 1 410, 1 301, 726 (CH₂); 1 722, 1 710, 1 692, 1 653, 1 635 (-COOH); ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.28 (4H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2, 2'), 1.56 (4H, m, H-3, 3'), 1.28 (4H, m, H-4, 4'), 1.56 (2H, m, H-5); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 178.7 (C-1, 1'), 32.9 (C-2, 2'), 23.5 (C-3, 3'), 27.7 (C-4, 4'), 27.8 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[20], 鉴定化合物 6 为壬二酸。

化合物 7: 白色粉末 (丙酮)。ESI-MS: m/z 457.4 [M-H]⁻。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 700 ($\nu_{\text{O-H}}$); 3 426 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2 965 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2 926, 2 870, 1 461, 1 387, 1 314, 1 285, 1 254, 721; 1 792, 1 772, 1 691, 1 653 ($\nu_{\text{C=O}}$)。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 1.54 (2H, t, $J = 3.4$

Hz, H-1), 1.43 (2H, m, H-2), 2.97 (1H, dt, $J = 5.2$ Hz, 10.7 Hz, H-3), 0.65 (1H, s, H-5), 1.88 (2H, m, H-6), 5.10 (1H, t, $J = 3.5$ Hz, H-7), 1.46 (1H, m, H-9), 1.43 (2H, m, H-11), 1.24 (1H, m, H-12a), 1.42 (1H, m, H-12b), 0.96 (2H, m, H-15), 1.53 (1H, m, H-16a), 1.89 (1H, m, H-16b), 2.08 (1H, s, H-17), 0.72 (3H, s, H-18), 0.84 (3 H, s, H-19), 0.95 (1H, m, H-20), 0.78 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 1.53 (2H, m, H-22), 1.11 (2H, s, H-23), 1.39 (2H, m, H-24), 0.93 (1H, m, H-25), 0.91 (3H, d, $J = 4.8$ Hz, H-26), 0.65 (3H, s, H-28), 0.87 (3H, s, H-29), 1.02 (3H, s, H-30), 4.22 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, 3-OH), 11.86 (1H, s, 27-OH); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 39.2 (C-1), 29.6 (C-2), 79.5 (C-3), 41.0 (C-4), 57.4 (C-5), 25.5 (C-6), 127.2 (C-7), 140.8 (C-8), 49.5 (C-9), 38.9 (C-10), 20.6 (C-11), 35.3 (C-12), 44.3 (C-13), 49.6 (C-14), 30.2 (C-15), 26.4 (C-16), 55.0 (C-17), 19.5 (C-18), 17.8 (C-19), 41.1 (C-20), 19.6 (C-21), 40.9 (C-22), 32.2 (C-23), 32.8 (C-24), 41.2 (C-25), 23.7 (C-26), 180.8 (C-27), 18.7 (C-28), 30.9 (C-29), 25.9 (C-30)。以上波谱数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **7** 为 dihydromasticadienolic acid。

4 讨论

化合物 **3** 作为化合物 **2** 的少量伴随杂质而存在, 在核磁谱中, 鉴定出化合物 **2** 后, 剔除主要物质峰, 将剩余峰进行鉴定而得化合物 **3** 的结构。

龙船花药材用 90%乙醇直接提取, 溶液静置后即析出大量 *D*-甘露醇结晶 (化合物 **1**), 该化合物在龙船花乙醇提取物中质量分数高达 10.30%, 在干药材中的质量分数为 0.32%。而甘露醇是临床上良好的组织脱水药, 用于利尿, 治疗脑水肿、降低颅内压, 降低眼内压等。这可能是龙船花具有降血压、消肿和活血化瘀药理作用的原因。同时壬二酸 (化合物 **6**) 具有多种生理活性, 在临床上用作抗菌和皮肤病治疗 (痤疮、酒糟鼻) 等^[22]。龙船花化学成分的研究为龙船花药材具有包括活血化瘀在内的多种生理活性的物质基础研究提供了有力借鉴。

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 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.

- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 第 2 版. 上海: 上海科学技术出版社, 2006.
- [3] 国家中医药管理局《中华本草》编辑委员会. 中华本草 (第 6 册, 第 18 卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [4] 王祥初. 仙丹保安康——龙船花 [J]. 园林, 2000(5): 41.
- [5] 廖雪娟, 钟华标. 龙船花及其品种介绍 [J]. 海南农业科技, 2005, 9(4): 34-35.
- [6] 解 勤. 我国南部特产名贵花木——龙船花 [J]. 中国花卉盆景, 1987(6): 12-13.
- [7] 曾宋君. 花团锦簇龙船花 [J]. 园林, 2002(9): 14-15.
- [8] 周祖富, 程仕品. 龙船花的组织培养和快速繁殖 [J]. 广西农学院学报, 1988, 7(4): 88-89.
- [9] 曾宋君, 郭少聪, 彭晓明, 等. 矮生龙船花的组织培养和快速繁殖 [J]. 植物资源与环境, 1999, 8(4): 37-41.
- [10] 沈夏淦. 龙船花的栽培与管理 [J]. 花木盆景: 花卉园艺版, 2002(11): 27.
- [11] 张玄兵, 夏春华, 黄碧兰, 等. 水杨酸对龙船花抗低温胁迫的影响 [J]. 热带作物学报, 2004, 25(3): 85-88.
- [12] 唐玉贵. 龙船花新品种及其栽培技术 [J]. 广西林业科学, 2002, 31(2): 101-102.
- [13] 廖雪娟, 温敬华. 热带娇娃——龙船花的栽培与园林应用 [J]. 海南农业科技, 2005(3): 33-35.
- [14] 黄民权, 卢应京. 龙船花种子发育和成熟过程中脂肪酸组成的变化 [J]. 云南植物研究, 1999, 21(2): 249-252.
- [15] 蒋海强, 王建平, 刘玉红, 等. 鬼针草化学成分的分离和鉴定 [J]. 食品与药品, 2008, 10(9): 17.
- [16] 杨中林, 韦英杰, 叶文才. 东北南星的化学成分研究 [J]. 中医药学报, 2003, 31(2): 36-37.
- [17] 李婷婷, 王德智, 钟惠民. 植物狮子尾的化学成分 [J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2007, 28(4): 295.
- [18] 陶婷婷, 赖井康雄, 王天志, 等. 窄叶鲜卑花的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(4): 257-258.
- [19] Suemune H, Hayashi N, Funakoshi K, et al. Synthesis by microbial reduction of (*S*)-13-hydroxy-9Z, 11E-octadecadienoic acid, a defensive substance in rice [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(5): 2168-2170.
- [20] 史春薇. 壬二酸合成的研究 [D]. 上海: 上海大学, 2007.
- [21] Barton D H R, Seoane E. Triterpenoids. Part XXII. The constitution and stereo-chemistry of masticadienonic acid [J]. *J Chem Soc*, 1956: 4150-4157.
- [22] 李国锋, 曾 抗. 壬二酸在皮肤病治疗中的作用 [J]. 中国医院药学杂志, 1994, 14(11): 516-517.