

紫薇茎叶的化学成分研究

张迪¹, 倪刚², 唐源江^{1*}

1. 华侨大学化工学院, 福建 厦门 361021

2. 中国医学科学院药物研究所, 天然药物活性物质与功能国家重点实验室, 北京 100050

摘要: 目的 研究紫薇 *Lagerstroemia indica* 茎叶的化学成分。方法 通过硅胶、凝胶等柱色谱及高效液相色谱分离, 根据理化性质和核磁共振波谱对化合物进行结构鉴定。结果 从紫薇茎叶乙醇提取物中分离得到 5 个化合物, 分别鉴定为 1,2-二 (3-羟基-4-甲氧基苯基)-3-氧代丙醇乙酸酯 (1)、morusinol (2)、neocyclomorusin (3)、(+)-表丁香树脂醇-4- β -D-吡喃葡萄糖苷 (4)、yunnanensin A (5)。结论 化合物 1 为 1 个新化合物, 命名为紫薇乙酸酯 A, 化合物 2~5 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 紫薇; 紫薇乙酸酯 A; morusinol; neocyclomorusin; (+)-表丁香树脂醇-4- β -D-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)15-2209-03

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.15.005

Chemical constituents in stem-leaves of *Lagerstroemia indica*

ZHANG Di¹, NI Gang², TANG Yuan-jiang¹

1. College of Chemical Engineering, HuaQiao University, Xiamen 361021, China

2. State Key Laboratory of Bioactive Substance and Function of Natural Medicines, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100050, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the stems-leaves of *Lagerstroemia indica*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography, and HPLC. The structures of the compound were identified on the basis of chemical and spectral methods. **Results** Five compounds were isolated from the ethanol extract of the stems-leaves of *L. indica* and identified as 1,2-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)-3-oxopropyl acetate (1), morusinol (2), neocyclomorusin (3), (+)-episyring-4- β -D-glucopyranoside (4), and yunnanensin A (5). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named lagerstroemiate A, and compounds 2~5 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Lagerstroemia indica* L.; lagerstroemiate A; morusinol; neocyclomorusin; (+)-episyring-4- β -D-glucopyranoside

紫薇 *Lagerstroemia indica* L. 为千屈菜科 (Lythraceae) 紫薇属 *Lagerstroemia* L. 植物, 又名痒痒花、紫金花、蚊子花、西洋水杨梅、百日红等。紫薇主产于我国广西、广东、福建、台湾等省^[1]。其药性微苦、涩、寒, 具有清热解毒、利湿止血的功效。用于治疗痈疮肿毒、痢疾、湿疹、外伤出血等^[2]。国内外关于紫薇的化学成分报道较少, 而紫薇属植物的特征化学成分包括生物碱、萜类和黄酮类等化合物^[3-4]。本实验从紫薇茎叶 95%乙醇提取物中分离得到 5 个化合物, 分别鉴定为 1,2-二 (3-羟基-4-甲氧基苯基)-3-氧代丙醇乙酸酯 [1,2-(3-hydroxy-

4-methoxyphenyl)-3-oxopropyl acetate, 1], morusinol (2)、neocyclomorusin (3)、(+)-表丁香树脂醇-4- β -D-吡喃葡萄糖苷 [(+)-episyring-4- β -D-glucopyranoside, 4]、yunnanensin A (5)。其中化合物 1 为新化合物, 命名为紫薇乙酸酯 A; 化合物 2~5 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

JASCO V650 型分光光度仪 (JASCO 公司), JASCO P2000 型旋光仪 (JASCO 公司), Agilent1100 系列 LC/MSD 离子阱质谱仪 (Agilent 公司), Nicolet IMPACT 5700 型红外光谱仪 (美国 Thermo Nicolet

收稿日期: 2015-04-14

作者简介: 张迪, 女, 硕士研究生在读, 研究方向为天然产物化学。

*通信作者 唐源江 男, 博士, 副研究员, 研究方向为植物学。Tel: 13850001134 E-mail: yjtang2009@hqu.edu.cn

公司), Bruker-600 MHz 核磁共振谱仪(Bruker 公司), Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品, 柱色谱硅胶(100~200、200~300 目)为青岛海洋化工厂产品, 所有试剂均为分析纯, 为北京化学试剂厂产品。

紫薇于 2013 年 7 月采自云南省, 由中国医学科学院药物研究所马林副研究员鉴定为千屈菜科紫薇属植物紫薇 *Lagerstroemia indica* L. 的干燥茎叶, 标本(2015071501)收藏于中国医学科学院药物研究所标本室。

2 提取与分离

取紫薇干燥药材 10 kg, 95%乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h。浓缩得浸膏 1.5 kg。将浸膏分散于水中, 依次以三氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取。醋酸乙酯部位(428 g)经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮(100:0→0:100)梯度洗脱, 分为 6 个部分, Fr. 1~Fr. 6。Fr. 4(72 g)反复经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 100:0→0:100)、Sephadex LH-20、RP₁₈ 柱色谱分离, 最后经过制备型 HPLC 纯化(流动相为乙腈-水 60:40), 得到化合物 1(3.8 mg)。Fr. 5(68 g)经硅胶分离, 三氯甲烷-甲醇(100:1→10:1)梯度洗脱, 得到 4 个部分 subFr. 1~4。subFr. 3 再反复经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、RP-C₁₈ 柱色谱, 最后经制备型 HPLC 纯化(乙腈-水 60:40), 得到化合物 2(11 mg)、3(13.2 mg)、4(9.5 mg)、5(7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色固体, $[\alpha]_D^{20} +53^\circ$ (c 0.02, MeOH), HR-ESI-MS m/z : 383.109 8 $[M+H]^+$ (计算值 383.109 2)。分子式确定为 C₁₉H₂₀O₇, 不饱和度为 10。紫外光谱(UV)在 208 nm 处有最大吸收。红外光谱(IR)显示含有羟基(3 441 cm⁻¹)和羰基(1 703 cm⁻¹)。¹H-NMR(600 MHz, CD₃COCD₃)显示该化合物存在 1 个甲基信号 δ 1.95 (3H, s, 2'''-CH₃); 2 个甲氧基信号 δ 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.92 (3H, s, 4''-OCH₃); 1 个次甲基信号 δ 4.83 (1H, m); 1 个亚甲基信号 δ 4.36, 4.73 (1H, dd, J = 5.4, 10.8 Hz); 6 个芳烃信号 δ 7.55~7.56 (2H, m), 6.77~6.89 (3H, m), 6.76 (1H, s)。¹³C-NMR(150 MHz, CD₃COCD₃)中可观测到 1 个羰基信号 δ 195.9, 1 个乙酰基信号 δ 171.0, 1 个亚甲基信号 δ 65.7, 1 个次甲基信号 δ 51.5, 2 个甲氧基信号 δ 56.0, 56.0, 1 个甲基信号 δ 21.0。在 HMQC 谱中显示 δ 4.83 (1H, m) 氢归属于 δ 51.5 碳, δ 4.36 (1H, dd, J = 5.4, 10.8

Hz), 4.73 (1H, dd, J = 5.4, 10.8 Hz) 氢归属于 δ 65.7 碳。在 HMBC 谱(图 1)中, H-3a 和 H-3b 都与 C-1''' 相关, 说明 C-3 与乙酰基相连; H-3a 和 H-3b 与 C-1 相关, H-2 与 C-1 相关, H-2' 和 H-6' 与 C-1 相关, 说明 -COCHCH₂- 片段存在, C-1 与苯环相连; H-3a 和 H-3b 与 C-1'' 相关, 说明 C-2 与苯环相连; H-2' 和 H-6' 与 C-4' 相关, 4'-OCH₃ 与 C-4' 相关, H-2'' 和 H-6'' 与 C-4'' 相关, 4''-OCH₃ 与 C-4'' 相关, 确认甲氧基和羟基在 2 个苯环上的取代位置。碳氢的连接位置通过 HMBC 与 HMQC 证实。化合物的核磁数据见表 1。综上所述确定化合物 1 为 1,2-二(3-羟基-4-甲氧基苯基)-3-氧代丙醇乙酸酯, 为 1 个新化合物, 命名为紫薇乙酸酯 A。

化合物 2: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 418 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR(600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.3 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-2'), 6.61

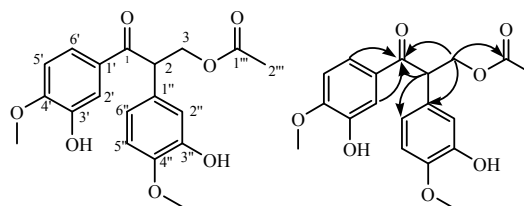


图 1 化合物 1 的结构及重要 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

表 1 化合物 1 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据

Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR Data for compound 1

碳位	δ_H	δ_C
1		195.9
2	4.83 (m)	51.5
3	4.36 (dd, J = 5.4, 10.8 Hz)	65.7
	4.73 (dd, J = 3.0, 10.8 Hz)	
1'		129.2
2'	7.55~7.56 (m)	110.1
3'		150.1
4'		147.0
5'	6.77~6.89 (m)	146.6
6'	7.55~7.56 (m)	124.2
1''		127.6
2''	6.76 (s)	110.0
3''		113.8
4''		145.3
5''	6.77~6.89 (m)	114.9
6''	6.77~6.89 (m)	121.8
1'''		171.0
2'''	1.95 (s)	21.0
4'-OCH ₃	3.86 (s)	56.0
4''-OCH ₃	3.92 (s)	56.0

(1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-1'''), 6.58 (1H, s, H-5'), 6.54 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.16 (1H, s, H-6), 5.66 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-2'''), 2.51 (2H, m, H-1''), 1.66 (2H, m, H-2''), 1.46 (6H, m, H-4''', 5'''), 1.01 (6H, s, H-4'', 5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 183.9 (C-4), 163.2 (C-2), 162.7 (C-1'), 161.9 (C-8a), 160.3 (C-5'), 108.6 (C-6'), 106.0 (C-4a), 104.5 (C-3'), 101.9 (C-8), 100.1 (C-6), 79.2 (C-3'''), 70.6 (C-3''), 43.4 (C-2''), 31.0 (C-4'', 5''), 28.7 (C-4''', 5'''), 21.5 (C-1''). 以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **2** 为 morusinol。

化合物 **3**: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z : 436 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.78 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6'), 6.68 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-1'''), 6.65 (1H, dd, $J = 8.8, 2.1$ Hz, H-3'), 6.52 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-3'), 6.19 (1H, s, H-6), 5.52 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-2'''), 3.22 (1H, dd, $J = 16.6, 2.5$ Hz, H-1''a), 2.61 (1H, dd, $J = 16.6, 9.3$ Hz, H-1''b), 1.40 (3H, s, H-4''', 5'''), 1.30 (3H, s, H-4''), 1.29 (3H, s, H-5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 181.5 (C-4), 161.5 (C-5), 160.2 (C-2'), 159.8 (C-7), 158.7 (C-2), 152.1 (C-8a), 137.9 (C-3''), 130.2 (C-6'), 127.7 (C-2'''), 116.6 (C-1'), 115.2 (C-1'''), 114.7 (C-3), 112.0 (C-3'), 108.3 (C-5'), 104.4 (C-4a), 101.4 (C-8), 100.2 (C-6), 90.9 (C-2''), 78.4 (C-3'''), 73.1 (C-3''), 28.5 (C-4''', 5'''), 25.9 (C-4'', 5''), 25.4 (C-1''a, 1''b), 25.1 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 neocyclomorusin。

化合物 **4**: 无色固体 (甲醇), ESI-MS m/z : 603 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.72 (2H, s, H-2, 6), 6.67 (2H, s, H-2', 6'), 4.85 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.74 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-7'), 4.50 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7), 4.18 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-9a), 3.88 (2H, m, H-9'a, 9b), 3.86 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.85 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.78 (1H, dd, $J = 12.0, 2.4$ Hz, H-6''a), 3.67 (1H, dd, $J = 12.0, 5.2$ Hz, H-6''b), 3.47 (1H, m, H-2''), 3.41 (2H, m, H-3'', 4''), 3.35 (1H, m, H-8'), 3.20 (1H, m, H-5''), 3.17 (1H, m, H-9'b), 2.94 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 154.4 (C-3, 5), 149.2 (C-3', 5'), 139.7 (C-1), 135.7 (C-4'), 134.8 (C-4), 132.2 (C-1'), 105.4 (C-1''), 105.0 (C-2, 6), 104.2 (C-2', 6'), 89.1 (C-7), 83.6 (C-7'), 78.4 (C-5''), 77.8 (C-3''), 75.7 (C-2''), 72.1 (C-9), 71.4 (C-4''), 70.8 (C-9'), 62.6 (C-6''), 57.1 (3, 5-OCH₃), 56.8 (3', 5'-

OCH₃), 55.9 (C-8), 51.3 (C-8')。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 (+)-表丁香树脂醇-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **5**: 黄色油状物, ESI-MS m/z : 563 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.84 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.62 (1H, m, H-6), 6.61 (1H, s, H-6'), 6.56 (1H, s, H-2), 6.31 (1H, s, H-3'), 4.22 (1H, dd, $J = 11.2, 4.5$ Hz, H-9'), 4.08 (1H, dd, $J = 11.2, 2.9$ Hz, H-9'), 4.06 (1H, dd, $J = 11.6, 3.8$ Hz, H-9 α), 3.95 (1H, dd, $J = 11.6, 4.5$ Hz, H-9 β), 3.86 (3H, s, 5'-OCH₃), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃), 3.8 (1H, m, H-7), 2.81 (2H, m, H-7'), 2.26 (1H, m, H-8'), 2.07 (3H, s, H-11'), 2.05 (3H, s, H-11), 1.99 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 171.1 (C-10), 171.0 (C-10'), 146.6 (C-4), 144.9 (C-5'), 143.7 (C-3, 4'), 135.9 (C-1), 132.2 (C-2'), 126.9 (C-1'), 122.2 (C-6), 115.3 (C-3'), 114.4 (C-5), 111.3 (C-2), 110.1 (C-6'), 66.6 (C-9'), 63.5 (C-9), 55.9 (3, 5'-OCH₃), 47.2 (C-7), 43.5 (C-8), 35.5 (C-8'), 32.7 (C-7'), 20.9 (C-11, 11')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为 yunnanensin A。

4 讨论

本实验从紫薇中分离得到的化合物与目前紫薇属中分离得到的化合物有较大差异, 推测可能紫薇中含有一定的特征化合物, 可对紫薇化学成分及药理活性进行进一步研究。

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52卷) [M]. 北京: 科技出版社, 1983.
- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006.
- [3] Kim H J, Lee I S, Youn U J, *et al.* Biphenylquinolizidine from *Lagerstroemia indica* [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(4): 749-752.
- [4] Wang Y, Zhan Q, Xi Z X, *et al.* Research progress on chemical constituents and pharmacological activities of *Lagerstroemia* plants [J]. *J Pharm Pract*, 2010, 28(2): 88-93.
- [5] Ji Y K, Woo S L, Young S K, *et al.* Isolation of cholinesterase-inhibiting flavonoids from *Morus lhou* [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(9): 4589-4596.
- [6] 王 威, 刘小红, 高 华, 等. 东北铁线莲地上部分化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(17): 2440-2446.
- [7] Shang S Z, Chen H, Liang C Q, *et al.* Phenolic constituents from *Parakmeria yunnanensis* and their anti-HIV-1 activity [J]. *Arch Pharm Res*, 2013, 36(10): 1223-1230.