

# 剑叶木姜子的化学成分研究\*

李来伟<sup>1</sup>, 杨 姝<sup>2</sup>, 羊晓东<sup>1</sup>, 赵静峰<sup>1</sup>, 李 良<sup>1</sup>

(1. 云南大学 教育部自然资源药物化学重点实验室, 云南 昆明 650091;

2. 云南农业大学 基础与信息工程学院, 云南 昆明 650201)

**摘要:**对剑叶木姜子(*Litsea lancifolia*)的化学成分进行研究. 采用硅胶柱层析、重结晶等分离手段从中分离纯化得到8个化合物, 通过现代波谱技术和理化常数测定鉴定了它们的结构, 其中3个为异喹啉生物碱: litseglutine A(1), phanostenine(2), juziphin(3); 同时还得到(E)-6-hydroxy-4,6-dimethyl-3-heptene-2-one(4), 香草醛(vanillin, 5), 香草酸(vanillic acid, 6),  $\beta$ -谷甾醇(7)及 $\beta$ -胡萝卜苷(8). 以上化合物均为首次从该植物中分离得到.

**关键词:**剑叶木姜子; 化学成分; 异喹啉生物碱

**中图分类号:**Q 946.88; Q 949   **文献标识码:**A   **文章编号:**0258-7971(2008)02-0187-04

剑叶木姜子(*Litsea lancifolia*)系樟科(Lauraceae)木姜子属植物. 该属植物主要分布在热带及亚热带地区<sup>[1]</sup>. 我国约有72种, 其中有17种可入药. 本属植物味辛性温, 对抗过敏、抗心律失常、平喘、镇痛、消化不良, 均有很好疗效<sup>[2,3]</sup>. 文献报道该属植物的化学成分主要有生物碱、黄酮、木脂素、丁内酯、黄酮、倍半萜、三萜、脂肪酸、挥发油等类型的化合物<sup>[4]</sup>. 剑叶木姜子产于云南省南部地区海拔1500~2500 m山地, 为滇南地区民族民间常用的药用植物, 其化学成分研究至今未见报道. 我们对采自云南临沧地区的剑叶木姜子进行了化学成分研究, 从中分离鉴定了8个化合物, 其中3个为异喹啉生物碱: litseglutine A(1)、phanostenine(2)、juziphin(3), 同时还得到了(E)-6-hydroxy-4,6-dimethyl-3-heptene-2-one(4)、香草醛(vanillin, 5)、香草酸(vanillic acid, 6)、 $\beta$ -谷甾醇(7)及 $\beta$ -胡萝卜苷(8). 以上化合物均为首次从该植物中分离得到.

## 1 实验部分

**1.1 仪器和材料** 熔点用XT-4显微熔点测定仪测定(温度计未校正), MS用VG Autospec-3000型质谱仪测定, NMR用Bruker AV-300型超导核磁共振仪测定(TMS内标, CDCl<sub>3</sub>或CD<sub>3</sub>OD作溶剂), 柱层析硅胶为青岛海洋化工厂出产, TLC亦采用该厂生产的GF254高效硅胶板, 显色剂用5%硫酸-乙醇溶液和碘化铋钾生物碱显色试剂, 其它试剂为化学纯或分析纯. 剑叶木姜子(*Litsea lancifolia*)于2004年10月采于云南临沧市, 经中科院昆明植物所陈渝研究员鉴定, 现存放于云南大学教育部植物资源药物化学重点实验室天然药物化学课题组.

**1.2 提取分离** 36 kg剑叶木姜子枝叶粗粉, 用95%的工业乙醇冷浸提取4次(每次5 d), 合并提取液, 减压浓缩得粗提物. 将粗提物悬溶于水中, 分别以石油醚、乙醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚部分105 g, 乙醚部分120 g, 乙酸乙酯部分165 g, 正丁醇部分200 g. 然后分别用硅胶柱反复层析得到8个化合物. 其

\* 收稿日期: 2007-10-25

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(2005B0001Q); 云南省教育厅科学研究基金资助项目(06Z018A).

作者简介: 李来伟(1979-), 男, 云南人, 硕士生, 主要从事天然药物化学方面的研究.

通讯作者: 李 良(1965-), 男, 云南人, 教授, 主要从事天然药物化学方面的研究.

中乙醚部分经硅胶柱反复层析,用石油醚/乙酸乙酯溶剂体系梯度洗脱得到化合物 5(11 mg)、6(10 mg)、7(53 mg)、8(15 mg). 乙酸乙酯部分经硅胶柱反复层析,用石油醚/乙酸乙酯和氯仿/甲醇溶剂体系梯度洗脱得到化合物 3(13 mg)、4(14 mg). 正丁醇部分经硅胶柱反复层析,用氯仿/甲醇/三乙胺溶剂体系梯度洗脱得到化合物 1(66 mg)、2(11 mg).

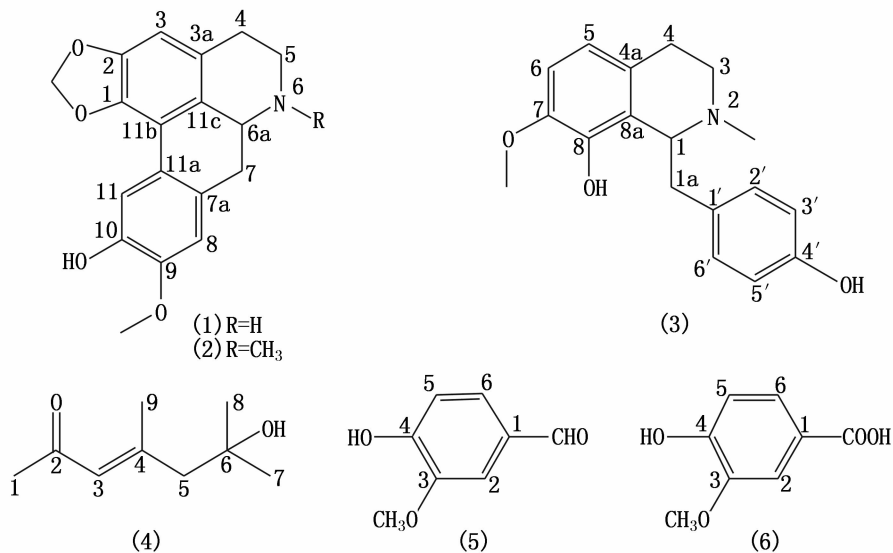


图 1 剑叶木姜子中的异喹啉生物碱和非异喹啉生物碱的结构

Fig. 1 The structures of isoquinoline alkaloids and non-isoquinoline alkaloids from *Litsea lancifolia*

## 2 结构鉴定

**2.1 化合物 1** 棕色粉末,分子式为: $C_{18}H_{17}NO_4$ , EI-MS: 311(40,  $M^+$ ), 310(100,  $[M-1]^+$ ), 295(5), 282(15), 279(25), 267(9), 251(10), 237(3).  $^1H$  NMR(300 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.54(1H, s, H-11), 6.59(1H, s, H-8), 6.42(s, H-3), 5.95, 5.81(br. s, each 1H, —O—CH<sub>2</sub>—O—), 3.80(1H, dd,  $J = 14.1, 4.6$  Hz, H-6a), 3.74(s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.26(m, 1H, H-5), 2.91(m, 1H, H-4), 2.89(m, 1H, H-5), 2.70(1H, dd,  $J = 14.1, 4.6$  Hz, H-7 $\alpha$ ), 2.58(m, 1H, H-4), 2.52(1H, dd,  $J = 14.1, 14.1$  Hz, H-7 $\beta$ );  $^{13}C$  NMR(75 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 143.7(C-1), 148.7(C-2), 107.8(C-3), 127.3(C-3a), 28.9(C-4), 43.8(C-5), 49.5(C-6a), 36.1(C-7), 129.1(C-7a), 116.1(C-8), 147.9(C-9), 147.5(C-10), 112.3(C-11), 123.7(C-11a), 117.8(C-11b), 126.4(C-11c), 56.6(CH<sub>3</sub>O), 102.1(—O—CH<sub>2</sub>—O—). 以上波谱数据与 litseglutine A<sup>[5]</sup>一致,故化合物 1 确定为 litseglutine A.

**2.2 化合物 2** 棕色粉末,分子式为: $C_{19}H_{19}NO_4$ , m. p. 209~210  $^{\circ}C$ ,  $^1H$  NMR(300 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.64(1H, s, H-11), 6.70(1H, s, H-8), 6.50(s, H-3), 5.95, 5.81(br. s, each 1H, —O—CH<sub>2</sub>—O—), 3.82(1H, dd,  $J = 14.0, 4.6$  Hz, H-6a), 3.75(s, CH<sub>3</sub>O), 3.30(m, 1H, H-5), 2.97(m, 1H, H-4), 2.94(m, 1H, H-5), 2.75(1H, dd,  $J = 14.0, 4.6$  Hz, H-7 $\alpha$ ), 2.62(m, 1H, H-4), 2.56(1H, dd,  $J = 14.0, 14.0$  Hz, H-7 $\beta$ ), 2.46(s, 3H, N—CH<sub>3</sub>);  $^{13}C$  NMR(75 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 143.1(C-1), 148.5(C-2), 107.8(C-3), 127.6(C-3a), 29.3(C-4), 43.9(C-5), 49.0(C-6a), 36.4(C-7), 129.4(C-7a), 116.0(C-8), 147.8(C-9), 147.4(C-10), 112.3(C-11), 123.8(C-11a), 117.7(C-11b), 127.2(C-11c), 56.5(CH<sub>3</sub>O), 40.5(N—CH<sub>3</sub>), 102.5(—O—CH<sub>2</sub>—O—). 以上波谱数据与 phanostenine<sup>[6]</sup>一致,故化合物 2 确定为 phanostenine.

**2.3 化合物 3** 棕色粉末,分子式为: $C_{18}H_{21}NO_3$ , m. p. 158~159 °C,  $^1H$  NMR(300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.06 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2', H-6'), 6.75 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-6), 6.63 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5), 6.48 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3', H-5'), 4.22 (1H, dd,  $J = 9.9, 2.9$  Hz, H-1), 3.80 (s,  $CH_3O$ ), 3.37 (1H, m, H-3), 3.09 (1H, dd,  $J = 14.6, 2.9$  Hz, H-1a), 2.92 (1H, m, H-4), 2.90 (1H, m, H-3), 2.78 (1H, m, H-1a), 2.52 (1H, m, H-4), 2.42 (s, 3H, N- $CH_3$ );  $^{13}C$  NMR(75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 60.5 (C-1), 44.0 (C-3), 22.2 (C-4), 124.1 (C-4a), 119.5 (C-5), 109.1 (C-6), 144.3 (C-7), 142.6 (C-8), 126.8 (C-8a), 38.8 (C-1a), 131.4 (C-1'), 129.8 (2C, C-2', C-6'), 115.6 (2C, C-3', C-5'), 154.5 (C-4'), 41.9 (N- $CH_3$ ), 56.1 ( $OCH_3$ ). 以上波谱数据与 juziphin<sup>[7]</sup>一致,故化合物 3 确定为 juziphin.

**2.4 化合物 4** 无色液体,分子式为: $C_9H_{16}O_2$ ,  $^1H$  NMR(300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 6.01 (s, 1H, H-3), 4.25 (br. s, 1H, -OH), 2.56 (s, 2H, H-5), 2.14 (s, 3H, H-1), 1.88 (s, 3H, H-8), 1.23 (s, 6H, H-7, H-9);  $^{13}C$  NMR(75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 27.8 (C-1), 202.3 (C-2), 124.5 (C-3), 157.4 (C-4), 53.8 (C-5), 69.8 (C-6), 21.0 (C-8), 29.3 (C-7, C-9). 以上波谱数据与 (E)-6-hydroxy-4,6-dimethyl-3-heptene-2-one<sup>[8]</sup>一致,故确定化合物 4 为: (E)-6-hydroxy-4,6-dimethyl-3-heptene-2-one.

**2.5 化合物 5** 无色针状晶体,分子式为: $C_8H_8O_3$ , m. p. 147~148 °C, EI-MS: 152 [ $M^+$ ], 137, 135, 123, 109, 91, 81, 77.  $^1H$  NMR(300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 9.81 (1H, s, CHO), 7.41 (2H, m, H-2, H-6), 7.03 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-5), 6.20 (1H, br. s, OH), 3.85 (3H, s,  $CH_3O$ );  $^{13}C$  NMR(75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 129.9 (C-1), 108.7 (C-2), 147.1 (C-3), 151.7 (C-4), 114.4 (C-5), 127.5 (C-6), 190.8 (CHO), 56.1 ( $CH_3O$ ). 以上波谱数据与香草醛 (Vanillin)<sup>[9]</sup>一致,故化合物 5 确定为香草醛 (Vanillin).

**2.6 化合物 6** 无色针状晶体,分子式为: $C_8H_8O_4$ , m. p. 213~215 °C, EI-MS: 168 [ $M^+$ ],  $^1H$  NMR(300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.47 (2H, m, H-2, H-6), 6.78 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5), 3.77 (3H, s,  $CH_3O$ );  $^{13}C$  NMR(75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 123.1 (C-1), 113.6 (C-2), 152.2 (C-3), 148.2 (C-4), 115.6 (C-5), 124.9 (C-6), 167.6 (COOH), 56.4 ( $CH_3O$ ). 以上波谱数据与香草酸 (vanillic acid)<sup>[10]</sup>一致,故化合物 6 确定为香草酸 (vanillic acid).

**2.7 化合物 7** 白色针状晶体,与  $\beta$ -谷甾醇标准品进行 TLC 对照,在多种溶剂系统中  $R_f$  值一致,且混合熔点不下降, m. p. 136~137 °C. 所以确定化合物 7 为  $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol).

**2.8 化合物 8** 白色粉末,与  $\beta$ -胡萝卜素标准品进行对照,在多种溶剂系统中  $R_f$  值一致,且显色过程相同,故确定化合物 8 为  $\beta$ -胡萝卜素 ( $\beta$ -daucosterol).

### 3 结果与讨论

生物碱是木姜子属植物的主要化学成分之一,而异喹啉生物碱广泛存在于该属植物中<sup>[11,12]</sup>. 本文所分到的化合物 1 (litseglutine A)、3 (juziphin) 都是异喹啉生物碱,化合物 2 (phanostenine) 是首次从木姜子属植物中分到的异喹啉生物碱. 据文献报道,木姜子属植物中的生物碱有抗菌、抗炎、抗过敏、抗肿瘤、镇痛、镇静、强心、降血压等生物活性<sup>[11]</sup>. 此外,本文所分离到的化合物 4 ((E)-6-hydroxy-4,6-dimethyl-3-heptene-2-one) 具有杀蚊活性<sup>[8]</sup>. 因此,我们将对剑叶木姜子的化学成分做生物活性研究,从而为该植物的应用提供科学依据.

### 参考文献:

- [1] 中国科学院植物志编辑委员会. 中国植物志, 32 卷[M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [2] 云南省药材公司. 云南中药资源名录[M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [3] 中国科学院昆明植物所. 云南种子植物名录[M]. 昆明: 云南人民出版社, 1984.
- [4] 严小红, 张凤仙, 谢海辉, 等. 木姜子属化学成分研究概况[J]. 热带亚热带植物学报, 2000, 8(2): 171-176.

- [5] YANG J H, LI L, WANG Y S, et al. Two new aporphine alkaloids from *Litsea glutinosa* [J]. *Helv Chim Acta*, 2005, 88(4): 2 523-2 526.
- [6] KUNITOMO J, OKAMOTO, YASUKO, et al. Alkaloids of menispermaceous plants and alkaloids of *Stephania sasakii* [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1969, 89(12): 1 691-1 895.
- [7] ISRAILOV I A, IRGASHEV T, YUNUSOV M S. Alkaloids of *Corydalis pseudoadunca* [J]. *Chem Nat Compd*, 1985, 21(6): 807-810.
- [8] MARK A K, MURALEEDHARAN G N. Mosquitocidal compounds and a triglyceride, 1, 3-dilinolenoyl-2-palmitin, from *Ocimum sanctum* [J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46(8): 3 092-3 094.
- [9] ITO J, CHANG F R, WANG H K, et al. Anti-HIV activity of moronic acid derivatives and the new melliferone related triterpenoid isolated from Brazilian Propolis [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(10): 1 278-1 281.
- [10] BETTINA S, BERND S. Abnormal metabolites produced by *Daucus carota* roots stored under conditions of stress [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52: 45-54.
- [11] 谢海辉, 张凤仙, 魏孝义, 等. 木姜子属生物碱的研究概况(综述) [J]. *热带亚热带植物学报*, 1999, 7(1): 87-92.
- [12] 肖 勇, 羊晓东, 李 良, 等. 清香木姜子中的异喹啉生物碱 [J]. *云南大学学报: 自然科学版*, 2004, 26(增刊): 192-193.

## Chemical constituents of *Litsea lancifolia*

LI Lai-wei<sup>1</sup>, YANG Shu<sup>1,2</sup>, YANG Xiao-dong<sup>1</sup>, ZHAO Jing-feng<sup>1</sup>, LI Liang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resources (Yunnan University), Ministry of Education, School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. College of Fundamental and Information Engineering, Yunnan Agriculture University, Kunming 650201, China)

**Abstract:** The chemical constituents of *Litsea lancifolia* were studied and eight compounds were isolated by silica column chromatography. The structures of these compounds were elucidated as litseglutinine A (1), phanostenine (2), juziphin (3), (E)-6-hydroxy-4,6-dimethyl-3-heptene-2-one (4), vanillin (5), vanillic acid (6),  $\beta$ -sitosterol (7),  $\beta$ -daucosterol (8) by spectral methods. All compounds above were isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *Litsea lancifolia*; chemical constituents; isoquinoline alkaloids