

棒柄花的化学成分研究*

李翠红, 羊晓东, 赵静峰, 陈伟, 杨金, 李良
(云南大学药学院, 生物制药创新人才培养基地, 云南昆明 650091)

摘要: 对产于云南西双版纳的棒柄花(*Cleidion brevipetiolatum*)化学成分进行了研究, 利用反复硅胶柱层析进行分离和纯化, 从中得到8个化合物, 并通过波谱学技术确定其结构, 分别为2个三萜类化合物, 2个维生素, 2个芳香族化合物以及 β -谷甾醇和 β -胡萝卜素。

关键词: 大戟科; 棒柄花; 化学成分

中图分类号: Q 946.88; Q 946

文献标识码: A

文章编号: 0258-7971(2005)03-0249-03

棒柄花(*Cleidion brevipetiolatum* Pax et Hoffm.)系大戟科(Euphorbiaceae)棒柄花属植物, 为小乔木, 我国产3种, 分别为棒柄花, 长棒柄花与灰岩棒柄花。它们主要分布于云南东南部、广东、海南、广西、贵州西南部, 生于海拔200~1500 m山地潮湿带绿林中^[1]。该属植物有消炎、解毒、通便的作用, 可用于感冒、急慢性肝炎、痢疾、膀胱炎、脱肛、子宫脱垂、月经过多、产后流血、疝气、便秘等^[2]。我国棒柄花属的3种植物的化学成分的研究至今未见报道, 为研究其活性成分, 我们对采自云南西双版纳的棒柄花的化学成分进行了研究, 从中分离鉴定了8个已知化合物, 其中包括2个三萜, 2个维生素, 2个芳香族化合物, 分别鉴定为: maslinic acid(1); α -amyrin(2); vitamin E_a(3); vitamin K₁(4); methyl 4-dihydroxy benzoate(5); 4-hydroxy-benzoaldehyde(6); 同时, 还分离得到 β -谷甾醇(7)和 β -胡萝卜素(8)。以上化合物均系首次从该属植物分得。

1 实验部分

1.1 仪器和材料 NMR实验在Bruker AV300MHz超导核磁共振仪上测定(TMS内标)。MS用Autospec-3000型质谱仪测定。熔点用XT-4显微熔点测定仪测定(温度未校正)。柱层析硅胶均为0.15~0.075 mm或0.075~0.48 mm(青

岛海洋化工厂出产)。TLC亦采用该厂生产的GF254高效硅胶板, 所用试剂均为化学纯或分析纯。样品采自云南西双版纳, 由云南大学生物系胡志浩教授鉴定。

1.2 提取分离 8.5 kg棒柄花全草粉末用95%乙醇冷浸提取(4×30 L), 合并提取液后, 减压回收提取液, 得粗提物。将粗提物悬浮于水中, 分别用石油醚, 乙酸乙酯和正丁醇萃取, 得石油醚部分(16.19 g), 乙酸乙酯部分(65.48 g)和正丁醇部分(38.23 g), 其中乙酸乙酯部分经反复硅胶柱层析进行分离和纯化得化合物1~8, 经过各种波谱数据与标准品对照的方法鉴定其结构。

2 结构鉴定

2.1 化合物1 白色粉末(甲醇), 分子式为C₃₀H₄₈O₄, m. p. 259~260 °C. EIMS m/z : 472 (M^+), 426, 248, 203. ¹HNMR(300 MHz, C₅D₅N₅): δ 5.46(1H, s, H-12), 4.10(1H, m, H-2), 3.39(1H, J = 5.6 Hz, H-3). ¹³CNMR(75 MHz, C₅D₅N₅): δ 48.2(t, C-1), 68.6(d, C-2), 83.8(d, C-3), 39.9(s, C-4), 55.9(d, C-5), 18.9(t, C-6), 33.2(t, C-7), 39.8(s, C-8), 47.8(d, C-9), 38.6(s, C-10), 23.7(t, C-11), 122.5(d, C-12), 144.9(s, C-13), 42.0(s, C-14), 28.3(t, C-15), 24.0(t, C-16), 46.5(s, C-17), 42.2(d, C-

* 收稿日期: 2004-09-17

基金项目: 云南省教育厅科学研究基金资助项目(02Y018); 云南大学自然科学基金资助项目(2003Q010A)。

作者简介: 李翠红(1980-), 女, 江苏人, 硕士生, 主要从事天然产物化学方面的研究。

18), 46.7(t, C- 19), 31.0(s, C- 20), 34.2(d, C- 21), 33.2(t, C- 22), 29.4(q, C- 23), 17.7(q, C- 24), 16.9(q, C- 25), 17.5(q, C- 26), 26.2(q, C-

27), 180.2(s, C- 28), 33.3(q, C- 29), 23.8(q, C- 30). 谱图数据与 maslinic acid^[3] 相吻合, 故确定该化合物为 maslinic acid.

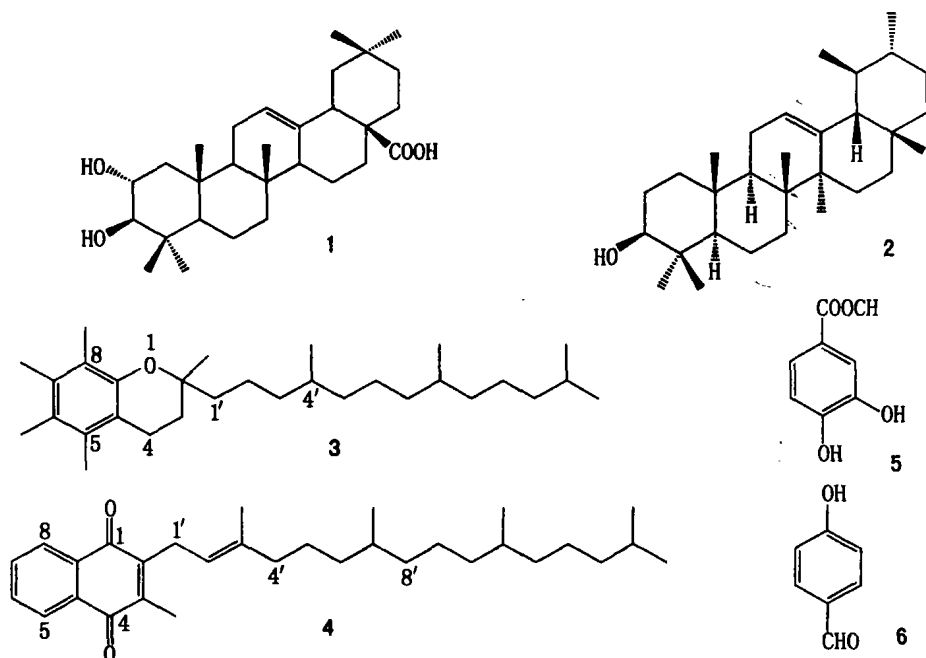


图 1 化合物 1~ 8 结构

Fig. 1 The structure of compounds 1—8

2.2 化合物 2 白色粉末(甲醇), 分子式为 $C_{30}H_{50}O$. EIMS m/z : 426 (M^+), 411, 218, 203, 189, 161, 149, 135, 81, 69, 55. 1H NMR (300 MHz, C_5D_5N): δ 5.21(1H, brs, H- 12), 3.47(1H, m, H- 3a), 1.26, 1.15, 1.07, 1.04, 0.94, 0.91 and 0.89 (each 3H, s, $8 \times OH_3$). ^{13}C NMR (75 MHz, C_5D_5N): δ 38.7(d, C- 1), 27.2(t, C- 2), 78.1(d, C- 3), 38.7(s, C- 4), 55.8(d, C- 5), 18.3(t, C- 6), 32.9(t, C- 7), 40.0(s, C- 8), 48.1(d, C- 9), 36.9(s, C- 10), 23.3(t, C- 11), 125.0(d, C- 12), 139.9(s, C- 13), 42.0(s, C- 14), 28.7(t, C- 15), 26.6(t, C- 16), 33.7(s, C- 17), 59.3(d, C- 18), 39.6(d, C- 19), 39.6(d, C- 20), 31.2(t, C- 21), 41.5(t, C- 22), 28.1(q, C- 23), 5.6(q, C- 24), 15.6(q, C- 25), 16.8(q, C- 26), 23.3(q, C- 27), 28.1(t, C- 28), 17.4(q, C- 29), 21.3(q, C- 30). 谱图数据与 α - amyrin^[4] 基本一致, 故确定该化合物为 α - amyrin.

2.3 化合物 3 黄色油状物(氯仿), 分子式为 $C_{29}H_{50}O_2$. EIMS m/z : 430 (M^+), 387, 219, 205,

165, 91. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 2.60(2H, t, $J= 6.8$ Hz, H- 4), 2.15(9H, s, 5- CH_3 , 7- CH_3 , 8- CH_3), 1.81(1H, m, H- 12'), 1.70(2H, t, $J= 6.8$ Hz, H- 3), 1.68(3H, s, 2- CH_3), 1.54~ 1.26 (20H, m), 1.06~ 1.02(12H, m). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 74.9(s, C- 2), 32.0(t, C- 3), 21.2(t, C- 4), 119.0(s, C- 5), 145.0(s, C- 6), 123.0(s, C- 7), 121.5(s, C- 8), 146.0(s, C- 9), 117.7(s, C- 10), 12.2(s, 5- CH_3 , 7- CH_3 , 8- CH_3), 20.2(s, 2- CH_3), 40.3(t, C- 1'), 21.5(t, C- 2'), 37.9(t, C- 3'), 33.2(d, C- 4, 8'), 20.1(q, 4', 8'- CH_3), 37.7(t, C- 5', 7', 9'), 24.9(t, C- 6') 25.3(t, C- 10'), 39.8(t, C- 11'), 28.4(d, C- 12'), 23.0(q, 12'- CH_3). 谱图数据与 vitamin E_a ^[5] 基本一致, 故鉴定该化合物为 vitamin E_a .

2.4 化合物 4 无色油状物(氯仿), 分子式为 $C_{31}H_{46}O_2$. EIMS m/z : 450 (M^+), 407, 229. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.73(2H, d, $J= 8.6$ Hz, H- 5, 8), 6.79(2H, dd, $J= 8.6$ Hz, 9.2

Hz, H-6, 7), 5.20 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-2'), 2.53 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 2.13 (3H, s, 3-CH₃), 2.10 (3H, s, 3'-CH₃), 2.01 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-4'), 1.80~1.25 (19H, m), 1.05~1.01 (12H, m). ¹³CNMR (75 MHz, CDCl₃): δ 180.1 (s, C-1, 4), 139.2 (s, C-2, 3), 17.7 (q, 3-CH₃), 130.9 (d, C-5, 8), 132.1 (d, C-6, 7), 129.5 (s, C-9, 10), 22.6 (t, C-1'), 119.1 (d, C-2'), 136.9 (s, C-3'), 17.5 (q, 3'-CH₃), 39.8 (t, C-4'), 22.0 (t, C-5'), 37.8 (t, C-6', 8', 10', 12'), 33.3 (d, C-7', 11'), 21.0 (q, 7, 11-CH₃), 24.7 (t, C-9', 13'), 38.8 (t, C-14'), 39.9 (d, C-15'), 23.2 (q, 15'-CH₃). 其波谱数据与 vitamin K₁^[6] 相吻合, 故确定此化合物为 vitamin K₁.

2.5 化合物 5 白色晶体(丙酮), 分子式为 C₈H₈O₄. EIMS m/z : 168 (M⁺). ¹HNMR (300 MHz, CD₃COCD₃): δ 7.54 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.53 (1H, dd, $J = 8.3, 1.8$ Hz, H-6), 6.92 (1H, d, $J = 8.3$, H-5), 3.35 (3H, s, OCH₃). ¹³CNMR (75 MHz, CD₃COCD₃): δ 125.1 (s, C-1), 119.6 (d, C-2), 147.2 (s, C-3), 153.5 (s, C-4), 115.6 (d, C-5), 123.9 (d, C-6), 172.5 (s, C=O), 47.8 (q, OCH₃). 其波谱数据与 methyl 3, 4-dihydroxybenzoate^[7] 相吻合, 故确定此化合物为 methyl 3, 4-dihydroxybenzoate.

2.6 化合物 6 白色粉末(丙酮), 分子式为 C₇H₆O₂. EIMS m/z : 122 (M⁺), 106. ¹HNMR (300 MHz, CD₃COCD₃): δ 9.40 (1H, s, CHO), 9.50 (1H, s, OH), 7.69 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 7.10 (2H, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5). 其波谱数据与 4-hydroxy-benzoaldehyde^[8] 相吻合, 故确定此化合

物为 4-hydroxy-benzoaldehyde.

2.7 化合物 7 无色针状晶体(氯仿), m. p. 136.5~137 °C, 与 β-谷甾醇标准品进行对照, 混合熔点不下降; 在多种溶剂体系中进行薄层层析(TLC)检测, R_f 值一致, 且显色相同, 故确定为 β-谷甾醇(β-sitosterol).

2.8 化合物 8 白色粉末, 与 β-胡萝卜素标准品进行对照, 在多种溶剂体系中进行薄层层析(TLC)检测, R_f 值一致, 且显色相同, 故确定为 β-胡萝卜素(β-daucosterol).

参考文献:

- [1] 中国科学院植物志编委会. 中国植物志[M]. 44卷, 第2分册. 北京: 科学出版社, 1996.
- [2] 谢宗万, 余友琴. 全国中草药名录[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1989.
- [3] KOJIMA H, OGURA H. Configurational studies on hydroxy groups at C-2, 3 and 23 or 24 of oleanene and ursene type triterpenes by NMR spectroscopy[J]. Phytochemistry, 1989, 28: 1703-1710.
- [4] ZHONG Haijun, LUO Shide, WANG Huiying, et al. Chemical constituents of crepisphoenix [J]. Acta Botanica Yunnanica, 1999, 21(4): 531-534.
- [5] BROWNSTEIN S, BURTON G W, HUGHES L. Chiral effects on the ¹³C resonances of α-Tocopherol and related compounds: A novel illustration of Newman's "Rule of Six" [J]. J Org Chem, 1989, 54: 560-569.
- [6] SRIRAM N, ROGER H. The active site of vitamin K and the role of the vitamin K-dependent carboxylase [J]. J Am Chem Soc, 1994, 116: 9831-9839.
- [7] TAKANORI T, MIE W. Antioxidative components isolated from the seed of tamarind (*Tamarindus indica* L) [J]. J Agric Food Chem, 1994, 42: 2671-2674.
- [8] CHEN Yongxian, ZHOU Jun, DING Zhongtao. Phenolic Constituent from Manglietia crassipes [J]. Acta Botanica Yunnanica, 2000, 22(3): 365-367.

Studies on chemical constituents of *Cleidion brevipetiolatum*

LI Cuihong, YANG Xiaodong, ZHAO Jingfeng, CHEN Wei, YANG Jin, LI Liang

(School of Pharmacy, Center for Advanced Studies of Medical and Organic Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: The chemical constituents of *Cleidion brevipetiolatum* were studied and eight compounds were isolated. The structures of these compounds were elucidated as maslinic acid (1), α-amyrin (2), vitamin E_α (3), vitamin K₁ (4), methyl 3, 4-dihydroxybenzoate (5), 4-hydroxy-benzoaldehyde (6), β-sitosterol (7) and β-daucosterol (8), respectively, based on the spectral data and comparison with the literatures reported.

Key words: Euphorbiaceae; *Cleidion brevipetiolatum*; chemical constituents