

文章编号:1001-6880(2014)1-0047-03

红背桂花化学成分研究

王业玲*,黎平,郭凯静,陈丽宇,童庆

中央民族大学生命与环境科学学院,北京 100081

摘要:为了对红背桂花(*Excoecaria cochinchinensis* Lour.)的化学成分进行研究,采用了硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、反相 ODS 柱色谱等色谱方法,对红背桂花的 80% 乙醇提取物进行系统的分离,得到了 10 个单体化合物,通过理化性质与波谱数据分析,分别鉴定为:齐墩果酸(oleanolic acid,1)、 $2\alpha,3\beta,23$ -三羟基齐墩果-12-烯-28-酸(arjunolic acid,2)、山奈酚(kaempferol,3)、槲皮素(quercetin,4)、高山黄芩(isoscutellarein,5)、6-甲氧基-7-羟基香豆素(scopoletin,6)、3,4,5-三羟基苯甲酸(3,4,5-trihydroxybenzoic acid,7)、间苯三酚(phloroglucinol,8)、 β -谷甾醇(β -sitosterol,9)和胡萝卜苷(daucosterol,10)。化合物 2,5 和 8 为首次从海漆属植物中分离得到,化合物 1,4 和 6 为首次从红背桂花植物中分离得到。

关键词:红背桂花;化学成分;提取;分离;结构鉴定

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

Isolation and Identification of Chemical Constituents of *Excoecaria cochinchinensis* Lour.

WANG Ye-ling*, LI Ping, GUO Kai-jing, CHEN Li-yu, TONG Qing

College of Life and Environment Sciences, Minzu University of China, Beijing 100081, China

Abstract: To study the chemical constituents of *Excoecaria cochinchinensis* Lour. The constituents were isolated by silica gel column chromatography, Chromatorex ODS chromatography, and sephadex LH-20 chromatography. Ten compounds were obtained from 80% ethanol extract of *Excoecaria cochinchinensis* Lour and their structures were identified as oleanolic acid (1), arjunolic acid (2), kaempferol (3), quercetin (4), isoscutellarein (5), scopoletin (6), 3,4,5-trihydroxybenzoic acid (7), phloroglucinol (8), β -sitosterol (9) and daucosterol (10). Compounds 2,5 and 8 were isolated from the genus *Excoecaria* for the first time, compounds 1,4 and 6 were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Excoecaria cochinchinensis* Lour.; chemical constituent; extraction; isolation; structural identification

红背桂花(*Excoecaria cochinchinensis* Lour.)为大戟科(Euphorbiaceae)海漆属(*Excoecaria*)植物,又名金锁玉、叶背红、红叶桂花、东洋桂花。具有通经活络、止痛的功效。民间用于治疗麻疹、腮腺炎、扁桃体炎、心绞痛、肾绞痛、腰肌劳损^[1]。文献报道该植物所含化学成分主要包括黄酮类、萜类以及酚酸类化合物^[2,3]。本文采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、反相 ODS 柱色谱等色谱方法,从红背桂花的 80% 乙醇提取物中分离得到 10 个单体化合物,通过理化性质与波谱分析鉴定其结构分别为齐墩果酸(1)、 $2\alpha,3\beta,23$ -三羟基齐墩果-12-烯-28-酸(2)、山奈酚(3)、槲皮素(4)、异高山黄芩(5)、

6-甲氧基-7-羟基香豆素(6)、3,4,5-三羟基苯甲酸(7)、间苯三酚(8)、 β -谷甾醇(9)与胡萝卜苷(10)。其中化合物 2,5 和 8 为首次从海漆属植物中分离得到,化合物 1,4 和 6 为首次从红背桂花植物中分离得到。

1 仪器与材料

AV-400 核磁共振波谱仪(TMS 内标,瑞士 Bruker 公司);旋转蒸发仪(EYELA 东京理化器械株式会社);紫外灯(上海顾村电光仪器厂);超声清洗器(昆山市超声仪器有限公司);柱色谱硅胶(50~71 μm)与薄层色谱硅胶 GF₂₅₄(10~40 μm 青岛海洋化工有限公司);羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20,美国 Pharmacia 公司);反相 C₁₈(50 μm ,日本 YMC 公司);实验所用试剂(分析纯,北京化工厂);红背桂花采于海南省海口市郊外,经中央民族

收稿日期:2013-06-25 接受日期:2013-09-05

基金项目:国家外专局、教育部“111 工程”项目(No. B08044);中央民族大学自主科研项目(0910KYQN52)

* 通讯作者 Tel:86-10-68930381; E-mail:yelwang@muc.edu.cn

大学生命与环境科学学院龙春林教授鉴定为大戟科红背桂花(*Excoecaria cochinchinensis* Lour.)的全草。

2 提取与分离

红背桂花全草5 kg,以体积分数80%乙醇加热回流提取3次(每次2 h),提取液合并减压浓缩得到乙醇提取物。依次用等体积的石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,经浓缩得到石油醚萃取物(22.4 g),乙酸乙酯萃取物(33.8 g),正丁醇萃取物(46.5 g)。乙酸乙酯萃取物经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20柱色谱、反相ODS柱色谱等色谱方法得到化合物**1**(11 mg)、**2**(9.7 mg)、**3**(13.2 mg)、**4**(25 mg)、**5**(12.1 mg)、**6**(11.6 mg)、**7**(15 mg)、**8**(16.2 mg)、**9**(20 mg)和**10**(18 mg)。

3 结构鉴定

化合物1 白色粉末,Liebermann-Burchard反应呈阳性。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 5.28(1H, brs, H-12), 3.22(1H, dd, J = 10.2, 4.5 Hz, H-3)。¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 183.0(C-28), 143.6(C-13), 122.6(C-12), 79.0(C-3), 55.2(C-5), 47.6(C-9), 46.5(C-17), 45.9(C-19), 41.5(C-14), 40.9(C-18), 39.2(C-8), 38.8(C-4), 38.4(C-1), 37.1(C-10), 33.8(C-21), 33.1(C-7), 32.4(C-22), 32.3(C-29), 30.7(C-20), 28.1(C-23), 27.7(C-15), 27.2(C-2), 25.9(C-27), 23.6(C-30), 23.4(C-16), 22.9(C-11), 18.3(C-6), 17.1(C-26), 15.5(C-24), 15.3(C-25)。上述理化性质、波谱数据与文献^[4]报道的齐墩果酸基本一致,故鉴定该化合物为齐墩果酸(oleanolic acid)。

化合物2 白色粉末,Liebermann-Burchard反应呈阳性。¹H NMR(400 MHz, pyridine-d₅) δ : 5.45(1H, brs, H-12), 4.22(1H, m, H-2), 4.20(1H, m, H-3), 4.19(1H, d, J = 10.5 Hz, H-23a), 3.71(1H, d, J = 10.5 Hz, H-23b)。¹³C NMR(100 MHz, pyridine-d₅) δ : 180.2(C-28), 144.9(C-13), 122.5(C-12), 78.2(C-3), 68.9(C-2), 66.5(C-23), 48.2(C-9), 48.0(C-5), 47.7(C-1), 46.6(C-17), 46.4(C-19), 43.7(C-4), 42.2(C-18), 42.0(C-14), 39.8(C-8), 38.4(C-10), 34.2(C-21), 33.2(C-7, C-22), 32.9(C-20), 30.9(C-29), 28.3(C-15), 26.2(C-27), 24.1(C-16), 23.8(C-11), 23.7(C-30), 18.5(C-6), 17.5(C-25), 17.4(C-26), 14.4(C-24)。上

述理化性质、波谱数据与文献^[5]报道的2 α ,3 β ,23-三羟基齐墩果-12-烯-28-酸基本一致,故鉴定该化合物为2 α ,3 β ,23-三羟基齐墩果-12-烯-28-酸(arjunolic acid)。

化合物3 黄色粉末,盐酸-镁粉反应呈阳性。¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ : 12.47(1H, s, 5-OH), 10.77(1H, s, 7-OH), 10.09(1H, s, 4'-OH), 9.38(1H, s, 3-OH), 8.04(2H, d, J = 8.6 Hz, 2', 6'-H), 6.92(2H, d, J = 8.6 Hz, 3', 5'-H), 6.43(1H, s, 8-H), 6.18(1H, s, 6-H)。上述理化性质、波谱数据与文献^[6]报道的山奈酚基本一致,故鉴定该化合物为山奈酚(kaempferol)。

化合物4 黄色粉末,盐酸-镁粉反应呈阳性。¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ : 12.51(1H, s, 5-OH), 10.91(1H, s, 7-OH), 9.35(3H, brs, 3, 3', 4'-OH), 7.67(1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 7.53(1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 6.87(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.40(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.17(1H, d, J = 1.8 Hz, H-6)。上述理化性质、波谱数据与文献^[7]报道的槲皮素基本一致,故鉴定该化合物为槲皮素(quercetin)。

化合物5 黄色粉末,盐酸-镁粉反应呈阳性。¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ : 12.47(1H, s, 5-OH), 10.81(1H, s, 7-OH), 10.13(1H, s, 4'-OH), 8.43(1H, s, 8-OH), 8.05(2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.92(2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.44(1H, s, H-3), 6.20(1H, s, H-6)。¹³C NMR(100 MHz, DMSO-d₆) δ : 176.0(C-4), 164.0(C-2), 160.8(C-4'), 159.3(C-7), 156.3(C-9), 147.0(C-5), 135.8(C-8), 129.7(C-2', 6'), 121.8(C-1'), 115.2(C-3', 5'), 115.1(C-10), 103.2(C-3), 98.4(C-6)。上述理化性质、波谱数据与文献^[8]报道的5,7,8,4(-四羟基黄酮,即异高山黄芩素基本一致,故鉴定该化合物为异高山黄芩(isoscutellarein)。

化合物6 淡黄色针晶,三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性。¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ : 10.31(1H, s, 7-OH), 7.91(1H, d, J = 9.4 Hz, H-4), 7.22(1H, s, H-5), 6.79(1H, s, H-8), 6.22(1H, d, J = 9.4 Hz, H-3), 3.82(3H, s, 6-OCH₃)。上述理化性质、波谱数据与文献^[9]报道的6-甲氧基-7-羟基香豆素基本一致,故确定该化合物为6-甲氧基-7-羟基香豆素(scopoletin)。

化合物7 无色针晶,三氯化铁-铁氰化钾反应

呈阳性。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 12.21 (1H, s, 1-COOH), 9.16 (2H, s, 3, 5-OH), 8.82 (1H, s, 4-OH), 6.91 (2H, s, 2, 6-H)。上述理化性质、波谱数据与文献^[10]报道的3,4,5-三羟基苯甲酸基本一致,故鉴定该化合物为3,4,5-三羟基苯甲酸。

化合物8 无色针晶,三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 9.15 (3H, s, 1, 3, 5-OH), 6.92 (3H, s, 2, 4, 6-H)。上述理化性质、波谱数据与文献^[11]报道的间苯三酚基本一致,故鉴定该化合物为间苯三酚(phloroglucinol)。

化合物9 白色针状结晶,Liebermann-Burchard反应阳性。与对照品β-谷甾醇共TLC,三种溶剂系统展开R_f一致,混合后测定熔点不下降。故该化合物鉴定为β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物10 白色粉末,Liebermann-Burchard反应及Molish反应均为阳性。与胡萝卜苷对照品共TLC,三种溶剂系统展开R_f都一致,混合后测定熔点不下降。故该化合物鉴定为胡萝卜苷(daucosterol)。

参考文献

- Li ZY(李子燕), Yang JH(杨靖华), Wang YS(汪云松), et al. Studies on the chemical constituents of *Excoecaria cochinchinensis* Lour. *Chin Tradit Herb Drug*(中草药), 2006, 37:826-829.
- Yang JH(杨靖华), Li ZY(李子燕), Zhao JF(赵静峰), et al. Flavonoids from *Excoecaria cochinchinensis* Lour. *Chin J Organic Chem*(有机化学), 2004, 24:137.
- Su XF(苏秀芳), Lin Q(林强), Huang QC(黄秋婵). Re-

search advance in the pharmacological action of the diterpenoids of *Euphorbiaceae* species. *J Anhui Agric Sci*(安徽农业科学), 2008, 36:3740-3741.

- Kizu H, Shimana H, Tomimori T. Studies on the constituents of *Clematis* Species. VI. The constituents of *Clematis stans* Sieb. et Zucc. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43:2187-2194.
- Kundu AP, Mahato SB. Triterpenoids and their glycosides from *Terminalia chebula*. *Phytochemistry*, 1993, 32: 999-1002.
- La XQ(喇晓琴), Zeng Y(曾阳), Xu M(许敏), et al. Flavonoids from the Twigs of the Tibetan Medicine *Myricaria germanica*. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2011, 23:596-599.
- Yang SH(杨书慧), Tian X(田瑄). Chemical components of *Rhododendron concinnum*. *Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica*(西北植物学报), 2007, 27:364-370.
- Wang JH(王景华), Wang YL(王亚琳), Lou FC(楼凤昌). Study on the chemical constituents from seeds of *Sophora japonica* L. . *J China Pharm Univer*(中国药科大学学报), 2001, 32:471-473.
- Zheng GH(郑国华), Zhang QG(张琼光), Huang ZJ(黄志军), et al. Studies on the chemical constituents of *Melilotus suaveolens* Ledeb. *Chin Tradit Paten Med*(中成药), 2009, 31:638-640.
- Nie YY(聂远洋), Cao M(曹玫), Liu SJ(刘素君), et al. Structural identification and biological activity of *Rhodiola crenulata* extract. *Lishizhen Med Mater Medica Res*(时珍国医国药), 2011, 22:1961-1965.
- Yao ZL(姚转乐), Wang RB(王融冰), Liu HL(刘红利). Synthesis and characterization of phloroglucinol. *Applied Chem Industry*(应用化工), 2009, 38:1153-1155.

(上接第14页)

- Moon PD, Choi IY, Na HJ, et al. *Rubus croceacanthus* Leveille inhibits mast cell-mediated anaphylactic-like reaction and tumor necrosis factor-α secretion. *Biol Pharm Bull*, 2004, 27: 1359-1363.
- Beekwilder J, Jonker H, Meesters P, et al. Antioxidants in raspberry: on-line analysis links antioxidant activity to a diversity of individual metabolites. *Agric Food Chem*, 2005, 53: 3313-3320.
- Ju HK, Cho EJ, Jang MH, et al. Characterization of increased phenolic compounds from fermented Bokbunja (*Rubus coreanus* Miq.) and related antioxidant activity. *J Pharm Biomed Anal*, 2009, 49:820-827.

- Badr AM, Ebtehal EI-D, Khalifa AE, et al. *Rubus sanctus* protects against carbon tetrachloride-induced toxicity in rat isolated hepatocytes; isolation and characterization of its galloylated flavonoids. *Pharm Pharmacol*, 2009, 61:1511-1520.
- Márcia K, Danúbia S, Eliza SB, et al. Phytochemical and analgesic activity of extract, fractions and a 19-hydroxyursane-type triterpenoid obtained from *Rubus rosaefolius* (Rosaceae). *Biol Pharm Bull*, 2007, 30:999-1002.
- Morimoto C, Satoh Y, Hara M, et al. Anti-obese action of raspberry ketone. *Life Sci*, 2005, 77:194-204.