

## 滑叶跌打的化学成分研究

武正才, 周敏, 黄春球, 腾利兵, 谢忠浪\*

云南植物药业有限公司, 昆明 650500

**摘要:** 对滑叶跌打(*Pseudostreblus indica* Bur.) 乙醇提取物进行化学成分研究。从中分离得到 7 个化合物。依据理化性质及波谱数据对化合物结构进行鉴定, 分别确定其结构为伞形花内酯(1)、茵芋苷(2)、东莨菪素(3)、东莨菪苷(4)、佛手内酯(5)、4-[[3-(4,5-二氢-5,5-二甲基-4-氧-2-呋喃)-丁基]氧]-7H-呋喃[3,2-g][1]苯唑吡喃-7-酮, 大麻药昔 A(7), 其中化合物 2, 4, 6, 7 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 滑叶跌打; 桑科; 化学成分

**中图分类号:** R284.2

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.16333/j.1001-6880.2016.S.004

Chemical Constituents of Medicinal Plants of *Pseudostreblus indica*

WU Zheng-cai, ZHOU Min, HUANG Chun-qiu, TEN Li-bing, XIE Zhong-lang

Yunnan Phytopharmaceutical co., Ltd., Kunming, 650500, China

**Abstract:** Phytochemical investigation of the ethanolic extract of *Pseudostreblus indica*. Shih led to the isolation of seven compounds. Their structures were identified as umbelliferone (1), skimmion (2), scopoletin (3), scopolin (4), bergapten (5), 4-[[3-(4,5-dihydro-5,5-dimethyl-4-oxo-2-furanyl)-butyl]oxy]-7H-furo[3,2-g][1]benzopyran-7-one (6), and 3-β-D-glucopyranoside of medicagenic acid (7), on the basis of spectroscopic methods and physicochemical properties. Among them, compounds 2, 4, 6 and 7 were isolated from the plants for the first time.

**Key words:** *Pseudostreblus indica*; Gentianaceous; chemical constituents

滑叶跌打(*Pseudostreblus indica* Bur.) 是桑科(Gentianaceous)假鹊肾树(*Pseudostr eblus indica* Bur.)的树皮, 被用于治疗外伤出血、跌打损伤, 消化道出血<sup>[1]</sup>。70年代初期, 云南省药物所曾从假鹊肾树树皮中提取出混合香豆素制成片剂, 经昆明军区总医院、昆明医学院第二附属医院试用于胃及十二指肠溃疡出血、肝硬化、尿毒症、肺心病引起的上消化道出血, 效果较好<sup>[2]</sup>。通过文献检索, 对滑叶跌打的化学成分报道甚少, 因此我们对滑叶跌打成分作一定的研究, 从中分离得到 7 个化合物。其结构根据图谱特征和理化性质鉴定为伞形花内酯(1)、茵芋苷(2)、东莨菪素(3)、东莨菪苷(4)、佛手内酯(5)、4-[[3-(4,5-dihydro-5,5-dimethyl-4-oxo-2-furanyl)-butyl]oxy]-7H-furo[3,2-g][1]benzopyran-7-one(6)、大麻药昔 A(7), 其中化合物 2, 4, 6, 7 为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

NMR 测试使用 Bruker DRX-500 和 AV-400 核

磁共振波谱仪, TMS 作为内标; ESI-MS 用 Bruker HCT Esquire 3000 离子阱质谱仪; 柱层析用硅胶(200~300目)和凝胶 Sephadex LH-20, 旋转蒸发仪为 Buchi R210; 样品检测使用 GF<sub>254</sub> TLC 板(青岛海洋化工)和 Waters 600 高效液相色谱仪; 石油醚、丙酮、氯仿、甲醇、乙醇等均为工业纯试剂。

滑叶跌打由云南植物药业有限公司采购部采购自云南省红河州弥勒县药材市场, 由中国科学院昆明植物研究所邓德山鉴定, 标本收藏于云南植物药业有限公司质量部。

## 2 提取与分离

滑叶跌打 10 kg, 粉成粗粉后用 70% 的乙醇热回流提取三次, 浓缩得浸膏 1000 g。将粗提物进行硅胶柱层析, 以石油醚/丙酮和氯仿/甲醇两种体系分别进行梯度洗脱, 收集各组分, 经 TCL 分析合并, 得到 5 个不同片段, 片段 1、2、3、4 经反复硅胶柱层析, Sephadex LH-20 凝胶柱层析得到化合物 1~6; 片段 5 经吸附树脂, 以 20%、30%、50% 进行洗脱, 50% 部分浓缩静置析出结晶, 重结晶得到化合 7。

表1 化合物1~4的氢谱和碳谱数据

Table 1  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR Data of Compounds 1-4 ( $J$  in Hz)

No.	1 <sup>a</sup>		2 <sup>a</sup>		3 <sup>b</sup>		4 <sup>c</sup>	
	$\delta_{\text{H}}^{\text{d}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{e}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{d}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{e}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{d}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{e}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{d}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{e}}$
2		162.9		161.3 s		161.4 s		160.6
3	6.25 (d,9.4)	112.1	6.29 (d,9.5)	113.8 d	6.27 (d,9.5)	113.4 d	6.32 (d,9.5)	113.3
4	7.64 (d,9.4)	144.2	7.60 (d,9.5)	143.7 d	7.60 (d,9.5)	143.3 d	7.96 (d,9.5)	144.3
5	7.01 (d,8.0)	129.9	7.34 (d,8.6)	129.5 d	6.85 (s)	107.4 d	7.28 (s)	109.6
6	7.39 (d,8.0)	114.0	7.16 (dd,8.6,2.2)	113.9 d		150.2 s		146.0
7		161.2		160.8 s		149.6 s		149.9
8	7.00 (s)	103.3	7.25 (d,2.2)	104.2 d	6.92 (s)	103.1 d	7.15 (s)	103.0
9		156.8		156.0 s		144.0 s		148.9
10		112.0		113.9 s		111.4 s		112.3
1'			5.73 (d,7.4)	101.9 d			5.07 (overlap)	99.6
2'			4.18 (m)	74.8 d			3.15 (m)	73.0
3'			4.38 (overlap)	79.2 d			3.27 (overlap)	77.1
4'			4.35 (overlap)	71.1 d			3.42 (overlap)	69.6
5'			4.38 (overlap)	78.5 d			3.27 (overlap)	76.7
6a			4.56 (d,11.3)	62.3 t			3.68 (m)	60.6
6b			4.42 (overlap)				3.44 (overlap)	
OMe					3.96 (3H,s)	56.4 q	3.80 (3H,s)	56.0
OH-7	13.0 (br s)				6.17 (s)			
OH-2'			7.86 (br s) <sup>f</sup>				5.07 (overlap)	
OH-3'			7.48 (br s) <sup>f</sup>				5.14 (br s)	
OH-4'			6.76 (br s) <sup>f</sup>				5.36 (br s)	
OH-6'			5.03 (br s) <sup>f</sup>				4.60 (br s)	

<sup>a</sup>Recorded in pyridine-*d*<sub>6</sub>; <sup>b</sup>Recorded in CDCl<sub>3</sub>; <sup>c</sup>Recorded in DMSO-*d*<sub>6</sub>; <sup>d</sup>Recorded at 400 MHz; <sup>e</sup>Recorded at 100 MHz; <sup>f</sup>Assignments may be interchanged.

表2 化合物5和6的氢谱和碳谱数据

Table 2  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR Data of Compounds 5 and 6 ( $J$  in Hz)

No.	1 <sup>a</sup>		2 <sup>a</sup>		HMBC	$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY
	$\delta_{\text{H}}^{\text{b}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{c}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{b}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{c}}$		
2		161.2		161.0 s		
3	6.27 (d,9.8)	112.5	6.30 (d,9.8)	112.9 d	C-2,10	H-4
4	8.15 (d,9.8)	139.3	8.12 (d,9.8)	138.9 d	C-2,5,8,9,10	H-3
5		149.5		148.4 s		
6		112.6		113.4 s		
7		158.3		158.2 s		
8	7.12 (s)	93.8	7.16 (s)	94.4 d	C-5,6,7,9,10	
9		152.6		152.6 s		
10		106.3		106.8 s		
11	7.02 (d,2.4)	105.0	6.89 (d,2.2)	104.7 d	C-7,12	H-12
12	7.59 (d,2.4)	144.8	7.60 (d,2.2)	145.1 d	C-6,7,11	H-11

1'	4.48 (m)	70.2 t	C-5,2';3'	H-2a,2b
2a	2.25 (m)	34.2 t	C-1',3',4',10'	H-1',2b,3'
2b	2.11 (m)		C-1',3',4',10'	H-1',2a,3'
3'	3.01 (2H,m)	32.4 d	C-1',2',4',5',10'	H-2a,2b,10'
4'		194.0 s		
5'	5.42 (s)	100.2 d	C-3',4',6',7'	
6'		207.1 s		
7'		88.6 s		
8'	1.36 (3H,s) <sup>d</sup>	22.8 q	C-6',7',9'	
9'	1.35 (3H,s) <sup>d</sup>	22.8 q	C-6',7',8'	
10'	1.36 (3H,d,6.9)	17.9 q	C-2',3',4'	
OMe	4.27 (3H,s)	60.0		

<sup>a</sup>Recorded in CDCl<sub>3</sub>; <sup>b</sup>Recorded at 400 MHz; <sup>c</sup>Recorded at 100 MHz; <sup>d</sup>Assignments may be interchanged.

### 3 结构鉴定

**化合物 1** 白色针晶,紫外灯下有较强荧光,溶于氯仿,微溶于甲醇;详细 NMR 数据见表 1,通过与文献数据仔细比对,最终确定该化合物为伞形花内酯<sup>[3]</sup>。

**化合物 2** 白色粉末,紫外灯下有荧光,溶于甲醇;详细 NMR 数据见表 1,通过与文献数据仔细比对,最终确定该化合物为茵芋苷<sup>[4]</sup>。

**化合物 3** 黄色粉末,有较强荧光,溶于氯仿溶于甲醇;ESI<sup>+</sup>-MS:  $m/z$  215 [M + Na]<sup>+</sup>;详细 NMR 数据见表 1,通过与文献数据仔细比对,最终确定该化合物为东莨菪素<sup>[5]</sup>。

**化合物 4** 白色粉末,紫外灯下有较强荧光,溶于甲醇,ESI<sup>+</sup>-MS:  $m/z$  377 [M + Na]<sup>+</sup>;详细 NMR 数据见表 1,通过与文献数据仔细对比,最终确定该化合物为东莨菪苷<sup>[6]</sup>。

**化合物 5** 白色针晶,紫外灯下有较强荧光,溶于氯仿;详细 NMR 数据见表 2,与文献数据仔细对比,最终确定该化合物为佛手内酯<sup>[7,8]</sup>。

**化合物 6** 白色方晶,紫外灯下有较强荧光,溶于氯仿;详细 NMR 数据见表 2,与文献数据仔细对比,最终确定该化合物为 4-[[3-(4,5-二氢-5,5-二甲基-4-氧-2-咪唑)-丁基]氧]-7H-咪唑[3,2-g][1]苯唑吡喃-7-酮<sup>[9]</sup>。

**化合物 7** 白色方晶,溶于甲醇;<sup>1</sup>H NMR (pyridine-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 0.90, 0.96, 0.99, 1.24, 1.48, 1.95 (3H, s, 6 × CH<sub>3</sub>), 5.10 (1H, d, J = 7.66 Hz, H-1'), 5.46 (1H, m, H-12); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, in pyridine-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 44.6 (t, C-1), 70.4 (d, C-2), 86.1 (d, C-3), 53.2 (s, C-4), 52.8 (d, C-5), 21.4 (t, C-6), 33.3

(t, C-7), 40.5 (s, C-8), 49.0 (d, C-9), 37.2 (s, C-10), 24.3 (t, C-11), 122.9 (d, C-12), 145.2 (s, C-13), 42.6 (s, C-14), 28.5 (t, C-15), 23.9 (t, C-16), 47.0 (s, C-17), 42.3 (d, C-18), 46.7 (t, C-19), 31.3 (s, C-20), 34.5 (t, C-21), 33.5 (t, C-22), 181.2 (s, C-23), 14.5 (q, C-24), 17.1 (q, C-25), 17.7 (q, C-26), 26.6 (q, C-27), 180.6 (s, C-28), 33.6 (q, C-29), 24.1 (q, C-30), 105.6 (d, C-1'), 75.4 (d, C-2'), 78.6 (d, C-3'), 71.6 (d, C-4'), 78.4 (d, C-5'), 62.6 (t, C-6') 与文献数据仔细对比,最终确定该化合物为大麻药苷 A<sup>[10,11]</sup>。

### 参考文献

- Xishuangbanna Dai National Minority Autonomous Prefecture National Pharmaceutical Research Office (西双版纳傣族自治州民族医药调研办公室). Xishuangbanna Dai Medicine (西双版纳傣药志) (3). Xishuangbanna: Xishuangbanna health bureau, 1981. Vol 3, 230.
- Kunming Pharmaceutical Corporation (昆明制药厂). Studies on the chemical and pharmacological on the barks of *Pseudostreblus indica*. *Zhongcaoyao Tongxun* (中草药通讯), 1975, 6: 18.
- Gong YH (龚运淮), Ding LS (丁立生). <sup>13</sup>C NMR Analysis of Natural Products. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2005. 590.
- Cussans NJ, Huckerby TN. Carbon-13 NMR spectroscopy of heterocyclic compounds—IV: A 20 MHz study of chemical shifts and carbon-proton coupling constants in a series of hydroxy, methoxy and glucosyl coumarins. *Tetrahedron*, 1975, 31: 2719-2726.

(下转第 17 页)