

广南天料木茎的化学成分研究

宋小平, 韩长日*, 虞俊, 尹奇伟, 许建芳, 宋煌旺, 宋鑫明

(热带药用植物化学教育部重点实验室, 海南师范大学化学与工业学院, 海口 571158)

[摘要] **目的:**研究广南天料木 *Homalium paniculiflorum* 茎的化学成分。**方法:**应用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、反相柱色谱及重结晶等分离纯化,根据理化性质和光谱数据鉴定化合物结构。**结果:**从广南天料木茎的乙酸乙酯部位分离鉴定了 13 个化合物,它们的结构分别鉴定为:4-羟基-3-甲氧基苯甲醛(1),2,4-二羟基苯甲醛(2),3-苯基异香豆素(3),4-羟基苯丙烯醛(4),4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸(5),kaempferol(6),aromadendrin(7),4-羟基-3,5-二甲氧基苯丙烯醛(8),2-羟基-苯甲酸(9),28-O-acetylbetulin(10),胆固醇(11),苯甲酸(12),木栓酮(13)。**结论:**化合物 3,5,7-11,13 为首次从该科植物中发现,所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

[关键词] 广南天料木; 化学成分; 大风子科

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)22-0085-04

[doi] 10.11653/syfy2013220085

Chemical Constituents from Stems of *Homalium paniculiflorum*

SONG Xiao-ping, HAN Chang-ri*, YU Jun, YIN Qi-wei, XU Jian-fang, SONG Huang-wang, SONG Xin-ming
(Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of the stems of *Homalium paniculiflorum*. **Method:** The compounds were isolated by many kinds of chromatography methods and identified on the basis of physico-chemical characters and spectroscopic analysis. **Result:** Thirteen compounds were obtained from the EtoAc extracts of the stems of *H. paniculiflorum*, and their structures were identified as 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (1), 2, 4-dihydroxybenzaldehyde (2), 3-(phenyl) isocoumarin (3), 4-hydroxy styrene aldehyde (4), 4-hydroxy-3, 5-dimethoxy-benzoic acid (5), kaempferol (6), aromadendrin (7), 4-hydroxy-3, 5-dimethoxy styrene aldehyde (8), 2-hydroxy-benzoic acid (9), 28-O-acetylbetulin (10), cholesterol (11), benzoic acid (12) and 5a-cholestan-3-one (13). **Conclusion:** Compounds 3, 5, 7-11, 13 were isolated from the family Flacourtiaceae for the first time. All compounds are firstly isolated from the genus *H. paniculiflorum*.

[Key words] *Homalium paniculiflorum*; chemical constituents; Flacourtiaceae

广南天料木 *Homalium paniculiflorum* 为大风子科 Flacourtiaceae 天料木属 *H. Jacq.* 植物。大风子科植物约 86 属 850 余种,主要分布于热带和亚热

带,极少数延至温带。中国有 12 属 40 种 5 变种,主产于华南,华西南,少数延伸至秦岭南坡和淮河以南^[1]。研究表明该科植物主要含有芳香醇苷、木脂素苷、二萜、环戊烯萜醇苷等主要成分,其生物活性包括抗菌、抗病毒、抗肿瘤、降血脂、降血糖等作用,其中芳香醇苷和二萜类化合物表现出较好的生物活性^[2]。广南天料木作为我国特有植物,目前还未对其进行过任何化学成分或生物活性的研究。为了研究广南天料木茎的有效成分,本课题组对其茎的化学成分进行了研究,从乙酸乙酯部位分离得到 13 个化合物:4-羟基-3-甲氧基苯甲醛(1),2,4-二羟基苯

[收稿日期] 20130201(017)

[基金项目] 国际科技合作项目(S2013ZR0211);国家自然科学基金项目(81160391)

[第一作者] 宋小平,教授,硕士,从事天然药物化学研究, Tel:0898-65889822

[通讯作者] *韩长日,教授,博导,从事天然药物化学研究, Tel/Fax:0898-65884995,E-mail:hchr116@126.com

甲醛(2), 3-苯基异香豆素(3), 4-羟基苯丙烯醛(4), 4-羟基-3, 5-二甲氧基苯甲酸(5), kaempferol(6), arimadendrin(7), 4-羟基-3, 5-二甲氧基苯丙烯醛(8), 2-羟基-苯甲酸(9), 28-O-acetylbetulin(10), 胆固醇(11), 苯甲酸(12) 和木栓酮(13)。化合物 1~13 均为首次从该属植物中分离得到, 其中化合物 3, 5, 7~11, 13 为首次从该科植物中发现。

1 材料

DPX-400 型超导核磁共振波谱仪(瑞典 Bruker 公司), N-1001 型旋转蒸发器(东京理化器械独资工厂), ODS 反相柱(德国 Waters 公司), 柱色谱硅胶 200~300 目(青岛海洋化工厂), 薄层色谱硅胶 GF254(青岛海洋化工厂), Sephadex LH-20(上海医药工业研究院), 实验所用有机溶剂均为分析纯。药材采于海南省霸王岭自然保护区, 由海南师范大学生命科学院钟琼蕊副教授鉴定为大风子科天料木属植物广南天料木 *H. paniculiflorum*, 标本保存于海南师范大学省部共建热带药用植物化学教育部重点实验室。

2 提取和分离

取干燥的广南天料木茎 17.1 kg, 用 75% 乙醇回流提取 3 次(每次 3 h), 减压浓缩至无醇味, 得到广南天料木茎总浸膏 1 567.4 g, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。乙酸乙酯部位(356.1 g)通过硅胶色谱柱(200~300 目)色谱, 以石油醚-乙酸乙酯-甲醇梯度[石油醚-乙酸乙酯(100:0~0:100), 然后乙酸乙酯-甲醇(100:0~0:100)]洗脱, 根据 TLC 检测结果, 合并成 4 份(A, B, C, D)。A(24.6 g)经过反复硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(100:0~0:100)得化合物 1(8.61 mg), 11(26.5 mg), 12(115.06 mg), 13(8.58 mg); B(96.8 g)经过反复硅胶柱色谱, 石油醚-乙酸乙酯(20:1~0:20), 然后利用 Sephadex LH-20 色谱柱进行纯化, 得到化合物 2(7.81 mg), 3(3.03 mg), 4(23.48 mg), 5(2.89 mg), 6(7.31 mg), 7(3.87 mg), 8(2.14 mg), 9(3.36 mg), 10(4.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄绿色针状晶体(丙酮), mp 79~81 °C, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Acetone- d_6) δ : 9.82(1H, s, 1-CHO), 7.46(1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-2), 7.44(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 7.01(1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 3.93(3H, s, 3-OCH₃)。以上数据与文献[3]报道的数据一致, 确定化合物 1 为 4-羟基-3-甲氧基苯甲酸。

化合物 2 白色粉末, mp 131~134 °C, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃) δ : 10.59(1H, d, J = 0.8 Hz, 4-OH), 9.82(1H, s, 1-CHO), 7.07(1H, dd, J = 2.8, 8.8 Hz, H-5), 7.00(1H, d, J = 2.8 Hz, H-3), 6.90(1H, d, J = 8.8 Hz, H-6)。以上数据与文献[4]报道的数据一致, 确定化合物 2 为 2, 4-二羟基苯甲酸。

化合物 3 黄色针状晶体(丙酮), mp 91~93 °C, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.32(1H, dd, J = 8.0, 1.2 Hz, H-8), 7.89(2H, dd, J = 1.6, 8.4 Hz, H-2', 6'), 7.73(1H, td, J = 1.2, 7.6 Hz, H-6), 7.49~7.53(3H, m, H-3', 5', 4'), 7.45~7.47(2H, m, H-5, 7), 6.97(1H, s, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl₃) δ : 101.8(C-4), 120.6(C-9), 125.3(C-2', 6'), 126.0(C-7), 128.2(C-4'), 128.8(C-3', 5'), 129.7(C-5), 130.0(C-8), 132.1(C-1'), 134.8(C-6), 137.6(C-10), 153.7(C-3), 162.3(C=O)。以上数据与文献[5]报道的数据一致, 确定化合物 3 为 3-苯基异香豆素。

化合物 4 浅黄色针状晶体(丙酮), mp 139~140 °C, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Acetone- d_6) δ : 9.64(1H, d, J = 8.0 Hz, H-3'), 7.61(2H, d, J = 8.8 Hz, H-2, 6), 7.59(1H, d, J = 16.0 Hz, H-1'), 6.93(2H, d, J = 8.8 Hz, H-3, 5), 6.60(1H, dd, J = 8.0, 16.0 Hz, H-2')。以上数据与文献[6]报道的数据一致, 确定化合物 4 被鉴定为对羟基苯丙烯醛。

化合物 5 白色粉末, mp 203~204 °C, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Acetone- d_6) δ : 9.81(1H, s, 1-COOH), 8.28(1H, s, 4-OH), 7.23(2H, s, H-2, 6), 3.91(6H, s, 3-OCH₃, 5-OCH₃)。以上数据与文献[7]报道的数据一致, 确定化合物 5 为 4-羟基-3, 5-二甲氧基苯甲酸。

化合物 6 黄色粉末, mp 277~280 °C, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Acetone- d_6) δ : 8.14(2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 7.01(2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.53(1H, d, J = 1.6 Hz, H-8), 6.27(1H, d, J = 1.6 Hz, H-6)。以上数据与文献[8]报道的数据一致, 确定化合物 6 为 kaempferol。

化合物 7 白色粉末, mp 205~207 °C, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Acetone- d_6) δ : 7.40(2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.88(2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 5.98(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.94(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.07(1H, d, J = 11.6 Hz, H-2), 4.64(1H, d, J = 11.6 Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Acetone- d_6) δ : 198.2(C-4), 168.1(C-7), 165.0(C-5), 164.2(C-9),

159.0(C-4'),130.2(C-2',6'),129.1(C-1'),116.0(C-3',5'),101.5(C-10),97.1(C-6),96.1(C-8),84.4(C-2),73.2(C-3)。以上数据与文献[9]报道的数据一致,确定化合物**7**为 arimadendrin。

化合物**8** 土黄色粉末,mp 108 ~ 109 °C,¹H-NMR(400 MHz,CD₃OD)δ:9.46(1H,d,J=8.0 Hz,3'-CHO),7.55(1H,d,J=15.2 Hz,H-1'),6.93(2H,s,H-2,6),6.54(1H,dd,J=8.0,15.2 Hz,H-2'),3.85(6H,s,3-OCH₃,5-OCH₃)。以上数据与文献[10]报道的数据一致,确定化合物**8**为4-羟基-3,5-二甲氧基苯丙烯醛。

化合物**9** 白色针状晶体(氯仿),mp 159 ~ 161 °C,¹H-NMR(400 MHz,CDCl₃)δ:7.94(1H,dd,J=1.6,8.0 Hz,H-3),7.53(1H,td,J=1.6,8.8 Hz,H-4),7.02(1H,dd,J=0.8,8.4 Hz,H-6),6.94(1H,td,J=1.2,8.0 Hz,H-5)。以上光谱数据与文献[11]一致,故确定化合物**9**为2-羟基-苯甲酸。

化合物**10** 白色粉末,mp 274 ~ 276 °C,¹H-NMR(400 MHz,CDCl₃)δ:4.68(1H,d,J=2.4 Hz,H-29),4.58(1H,m,H-29),3.80(1H,d,J=10.4 Hz,H-28),3.18(1H,dd,J=4.4,10.8 Hz,H-3),2.38(1H,ddd,J=6,10.8,10.8 Hz,H-19),1.68(s,3H,H-30),1.02(s,3H),0.98(s,3H),0.97(s,3H),0.82(s,3H),0.76(s,3H);¹³C-NMR(100 MHz,CDCl₃)δ:171.1(C-28),150.5(C-20),109.7(C-29),79.0(C-3),55.4(C-5),50.5(C-9),48.9(C-18),47.9(C-19),42.8(C-14),41.0(C-8),38.9(C-4),38.8(C-1),37.4(C-13),37.3(C-10),34.3(C-7),34.0(C-22),29.9(C-21),29.3(C-16),28.0(C-2),27.5(C-23),27.2(C-24),25.3(C-12),21.0(C-30),20.9(C-11),19.2(C-31),18.4(C-26),16.2(C-6),16.1(C-25),15.4(C-15),14.8(C-27)。以上数据与文献[12]报道的一致,因此鉴定化合物**10**为28-O-acetylbetulin。

化合物**11** 白色晶体(氯仿),mp 148 ~ 150 °C,¹H-NMR(400 MHz,CDCl₃)δ:5.35(1H,d,J=5.2 Hz,H-6),3.52(1H,m,H-3),1.00(3H,s,CH₃),0.92(3H,d,J=6.8 Hz,CH₃),0.83(3H,d,J=8.8 Hz,CH₃),0.81(3H,d,J=6.8 Hz,CH₃),0.68(3H,s,CH₃);IR ν_{\max} cm⁻¹:3 430,1 462,1 376,1 056。薄层色谱与胆固醇标准品 Rf 值一致,以上数据与文献[13]报道的数据一致,确定化合物**11**为胆固醇。

化合物**12** 块状白色晶体(氯仿),mp 120 ~

122 °C,¹H-NMR(400 MHz,CDCl₃)δ:8.16(2H,dd,J=0.8,8.0 Hz,H-2,6),7.63(1H,m,H-4),7.49(2H,t,J=7.6 Hz,H-3,5);IR ν_{\max} cm⁻¹:1 711,2 921。薄层色谱与苯甲酸对照品 Rf 值一致,以上数据与文献报道[14]的苯甲酸数据一致,因此鉴定化合物**12**为苯甲酸。

化合物**13** 白色固体,mp 260 ~ 262 °C,¹H-NMR(400 MHz,CDCl₃)δ:1.18(3H,s,H-28),1.05(3H,s,H-27),1.01(3H,s,H-26),1.00(3H,s,H-29),0.95(3H,s,H-30),0.88(3H,d,J=6.4 Hz,H-23),0.87(3H,s,H-25),0.72(3H,s,H-24)。薄层色谱与木栓酮对照品 Rf 值一致,氢谱数据与文献[15]报道的木栓酮数据一致,因此鉴定化合物**13**为木栓酮。

[参考文献]

- [1] 樊国盛. 中国大风子科的初步研究[J]. 武汉植物学研究, 1990, 8(2):131.
- [2] 柴兴云, 陆亚男, 任宏燕, 等. 大风子科植物的化学和生物活性研究进展[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(4):269.
- [3] Erkki K, Katri L, Juha K, et al. ¹H, ¹³C and ¹⁷O NMR study of chlorovanillins and some related compounds [J]. Magn Reson Chem, 1992, 30:253.
- [4] Lee C K, Lee P H, Kuo Y H. The chemical constituents from the aril of *Cassia fistula* L[J]. J Chin Chem Soc, 2001, 48(6A):1053.
- [5] Shahzad S A, Venin C, Wirth T. Diselenide-and disulfide-mediated synthesis of isocoumarins[J]. Eur J Org Chem, 2010, 18:3465.
- [6] Naidoo L A C, Drewes S E, Staden J V, et al. Exocarpic acid and other compounds from tubers and inflorescences of *sarcophyte sanguinea* [J]. Phytochemistry, 1992, 31(11):3929.
- [7] Zapesochayna G G, Kurkin V A, Pervykh L N. A study of the herb *aerva lanata* II. Feruloylamines [J]. Chem Nat Compd, 1990, 26(5):590.
- [8] Xiao Z P, Wu H K, Wu T, et al. Kaempferol and quercetin flavonoids from *Rosa rugosa* [J]. Chem Nat Compd, 2006, 42(6):736.
- [9] Jin H Z, Yan S K, Zhang L, et al. Flavonoids from *Rhododendron decorum* [J]. Chem Nat Compd, 2009, 45(1):85.
- [10] Yahara S, Nishiyori T, Kohda A, et al. Isolation and characterization of phenolic compounds from *Magnoliae Cortex* Produced in China Yahara, Shoji [J]. Chem Pharm Bull, 1991, 39(8):2024.

苦瓜子非皂苷类成分研究

余爱花^{1,2}, 吉腾飞^{1*}, 苏亚伦¹, 刘华^{2*}

(1. 天然药物活性物质与功能国家重点实验室, 中国医学科学院 & 北京协和医学院
药物研究所, 北京 100050; 2. 江西中医学院药学院, 南昌 330004)

[摘要] 目的:研究苦瓜 *Momordica charantia* 子中的化学成分。方法:利用各种色谱方法进行分离纯化,根据理化性质和 NMR, MS 等波谱技术鉴定化合物的结构。结果:从苦瓜子乙醇提取物中分离鉴定了 10 个化合物,包括 5 个生物碱,2 个异戊二烯,2 个木脂素,1 个胆甾醇,分别为 24 β -乙基-5 α -胆甾-7-反式-22E, 25(27)-三烯-3 β -羟基-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(1), 1-甲基-1,2,3,4-四氢- β -咪啉-3-羧酸 (MTCA) (2), 烟酰胺 (3), 尿嘧啶 (uracil, 4), (6S, 7E, 9S)-6, 9, 10-trihydroxy-4, 7-megastigmadien-3-one (5), 表松脂酚-4,4'-二-O- β -D-吡喃吡喃葡萄糖苷 (6), lectin (7), 长寿花糖苷(8), 蚕豆苷(9), 6-(2,3-二羟基-4-羟甲基-四氢咪喃)-环戊烯[c]吡咯-1,3-二醇(10)。结论:化合物 2,3,5,6,7,9,10 均为首次从苦瓜子中分离得到。

[关键词] 苦瓜子; 化学成分; 生物碱; 木脂素; 异戊二烯

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)22-0088-04

[doi] 10.11653/syjf2013220088

Chemical Constituents of Seed of *Momordica charantia*

YU Ai-hua^{1,2}, JI Teng-fei^{1*}, SU Ya-lun¹, LIU Hua^{2*}

(1. State Key Laboratory of Bioactive Substance and Function of Natural Medicines, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China;
2. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents from the seeds of *Momordica charantia*. **Method:** The compounds were separated and purified from the title by using a various chromatographic techniques including column chromatography over silica gel, ODS and preparative HPLC. Their structures were elucidated by spectroscopic techniques including ¹H-NMR, ¹³C-NMR, 2D-NMR, ESI-MS and HRESI-MS. **Result:** Ten

[收稿日期] 20130426(017)

[基金项目] 科技部“十一五”支撑项目(2008AI55B02); 国家科技攻关计划项目(2009ZX09311-004)

[第一作者] 余爱花,在读硕士,从事天然药物化学研究, Tel:18810714594, E-mail:501392671@qq.com

[通讯作者] * 吉腾飞,副研究员,硕士生导师, Tel:010-60212117, E-mail:jitf@imm.ac.cn;

* 刘华,副教授,硕士生导师, Tel:13870970900, E-mail:winner616@163.com

[11] Anupam S, Ajay K S, Nand K M. Correlation of the mutual viscosity and the NMR spin-lattice relaxation time in several substituted benzoic acids [J]. Bull Chem Soc Jpn, 2004, 77(4):661.

[12] Yonghong Dend, Snyder J K. Preparation of a 24-Nor-1, 4-dien-3-one triterpene derivative from betulin: A new route to 24-nortriterpene analogues, deng, yonghong [J]. J Org Chem, 2002, 67(9):2864.

[13] Wu Tian Shung, Leu Yann Lii, Chan Yu Yi.

Aristolochic acids as a defensive substance for the aristolochiaceae plant-feeding swallowtail butterfly, *Pachliopta aristolochiae interpositus* [J]. J Chin Chem Soc, 2000, 47(1):221.

[14] 王峰, 方振峰. 安息香化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(17):89.

[15] 黄钟碧, 张前军, 康文艺, 等. 假地豆的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(17):93.

[责任编辑 邹晓翠]