

尖尾枫化学成分研究

高微^{1,2}, 刘布鸣^{1,2*}, 黄艳^{1,2}, 饶伟源¹, 柴玲^{1,2}, 邱宏聪^{1,2}

(1. 广西中医药研究院, 南宁 530022; 2. 广西中药质量标准研究重点实验室, 南宁 530022)

[摘要] 目的: 研究马鞭草科植物尖尾枫的化学成分。方法: 应用溶剂萃取及柱色谱方法分离尖尾枫的化学成分, 通过波谱技术鉴定化合物的结构。结果: 从尖尾枫中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为乌苏酸(1)、齐墩果酸(2)、seco-hinokiol(3)、乌发醇(4)、高根二醇(5)、野鸦椿酸(6)、山楂酸(7)、金合欢素(8)、 β -谷甾醇(9)、胡萝卜苷(10)。结论: 化合物 2~10 均首次从该植物中分离得到。

[关键词] 尖尾枫; 化学成分; 萜类化合物; seco-hinokiol

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)19-0153-03

[doi] 10.11653/syjf2013190153

Chemical Constituents of *Callicarpa longissima*

GAO Wei^{1,2}, LIU Bu-ming^{1,2*}, HUANG Yan^{1,2}, RAO Wei-yuan¹, CHAI Ling^{1,2}, QIU Hong-cong^{1,2}

(1. Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Science, Nanning 530022, China;
2. Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Nanning 530022, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Callicarpa longissima*. **Method:** Column chromatography was used to isolate and purify the constituents, whose structures were identified on the basis of spectral data analyses. **Result:** Ten compounds were isolated and identified as ursolic acid (1), oleanolic acid (2), seco-hinokiol (3), uvaol (4), erythrodiol (5), euscaphic acid (6), maslinic acid (7), acacetin (8), β -sitosterol (9), daucosterol (10). **Conclusion:** Compounds 2-10 are isolated from *C. longissima* for the first time.

[Key words] *Callicarpa longissima*; chemical constituents; terpenoids; seco-hinokiol

尖尾枫为马鞭草科紫珠属植物, 系广西特色瑶药“虎牛钻风”中七十二风的粘手风, 作为一种民族特色药在广西壮、瑶族地区使用具有悠久历史^[1]。尖尾枫味辛微苦, 性温, 入肺、肝二经, 常用于治疗风湿骨痛, 关节痛, 跌打损伤, 风寒咳嗽, 腹痛, 风湿性腰腿痛, 瘫痪, 小儿麻痹后遗症, 产后风, 骨折, 毒蛇咬伤^[2]。国内外报道尖尾枫中含有萜类、黄酮类、

脂肪酸类等化学成分^[3,4], 本试验对尖尾枫化学成分进行深入研究, 从其 95% 乙醇提取物的氯仿萃取部位中分离得到了 10 个化合物, 经理化常数和波谱分析, 并与文献对照, 鉴定结构分别为乌苏酸(ursolic acid 1)、齐墩果酸(oleanolic acid 2)、seco-hinokiol(3)、乌发醇(uvaol 4)、高根二醇(erythrodiol 5)、野鸦椿酸(euscaphic acid 6)、山楂酸(maslinic acid 7)、金合欢素(acacetin 8)、 β -谷甾醇(β -sitosterol 9)、胡萝卜苷(daucosterol 10), 其中为 7 个萜类, 1 个黄酮类, 2 个甾醇类化合物, 化合物 2~10 均首次从该植物分离得到。

1 仪器与试剂

国产 X-4 型熔点仪测定(上海精科物理光学仪器厂), Finnigan LC-Deca 型质谱仪(美国 ThermoFisher scientific 有限公司), Bruker Dre-600 MHz 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司), Sephadex LH-

[收稿日期] 20121210(017)

[基金项目] 广西自然科学基金项目(0991039)

[第一作者] 高微, 硕士生, 助理研究员, 从事中药、天然药化学成分研究, Tel:0771-5883405, E-mail: gao. w1236@aliyun.com

[通讯作者] * 刘布鸣, 研究员, 硕士生导师, 从事中药、天然药化学成分与质量标准研究, Tel:0771-5883405, E-mail: liubuming@aliyun.com

20(Pharmacia 公司),柱色谱和薄层色谱用硅胶由青岛海洋化工厂生产,所用试剂均为分析纯。药材采自广西桂平县,经广西中医药研究院何开家主任药师鉴定为马鞭草科紫珠属植物尖尾枫 *Callicarpa longissima* (Hemsl.) Merr.。

2 提取与分离

尖尾枫药材,阴干,粉碎,取 14 kg,95% 乙醇回流提取 3 次,过滤,合并提取液,滤过减压回收乙醇,得浸膏 1 320 g,将浸膏分散于水中,依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯萃取,氯仿部位挥去溶剂得浸膏 259 g。

取氯仿部位(110 g)拌样上 200~300 目硅胶吸附,用石油醚-乙酸乙酯(50:1~1:1)梯度洗脱,共得 167 个组分。经反复硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、高效液相制备和重结晶等手段对组分进行进一步分离,分得化合物 **1** (211 mg),**2** (67 mg),**3** (326 mg),**4** (6 mg),**5** (3 mg),**6** (14 mg),**7** (6 mg),**8** (6 mg),**9** (16 mg),**10** (34 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色无定型粉末,mp 283~285 °C。¹H-NMR (600 Hz, CDCl₃) δ: 1.22, 1.19, 1.00, 0.99, 0.98 (each 3H, s), 0.93 (3H, d, *J* = 6.0 Hz), 1.02 (3H, d, *J* = 5.8 Hz), 5.31 (1H, m)。¹³C-NMR (150 Hz, CDCl₃) δ: 38.5 (C₁), 28.2 (C₂), 78.8 (C₃), 39.0 (C₄), 55.0 (C₅), 18.5 (C₆), 33.1 (C₇), 39.5 (C₈), 47.9 (C₉), 37.0 (C₁₀), 23.6 (C₁₁), 125.5 (C₁₂), 138.1 (C₁₃), 41.9 (C₁₄), 29.4 (C₁₅), 23.8 (C₁₆), 48.0 (C₁₇), 53.9 (C₁₈), 39.8 (C₁₉), 39.9 (C₂₀), 30.8 (C₂₁), 37.0 (C₂₂), 28.5 (C₂₃), 15.2 (C₂₄), 16.0 (C₂₅), 17.2 (C₂₆), 23.3 (C₂₇), 180.5 (C₂₈), 16.8 (C₂₉), 20.9 (C₃₀)。上述数据与文献报道一致^[5],故鉴定化合物 **1** 为乌苏酸(ursolic acid)。

化合物 **2** 白色针晶,mp 308~310 °C。¹H-NMR (600 Hz, CDCl₃) δ: 0.75, 0.77, 0.90, 0.91, 0.93, 0.98, 1.13 (each 3H, s), 5.29 (1H, m)。¹³C-NMR (150 Hz, CDCl₃) δ: 39.4 (C₁), 27.8 (C₂), 77.4 (C₃), 41.1 (C₄), 55.4 (C₅), 17.3 (C₆), 33.2 (C₇), 39.4 (C₈), 47.8 (C₉), 37.2 (C₁₀), 23.6 (C₁₁), 122.8 (C₁₂), 143.8 (C₁₃), 41.8 (C₁₄), 27.3 (C₁₅), 23.7 (C₁₆), 46.0 (C₁₇), 41.8 (C₁₈), 46.7 (C₁₉), 30.8 (C₂₀), 33.9 (C₂₁), 32.2 (C₂₂), 28.2 (C₂₃), 15.7 (C₂₄), 15.5 (C₂₅), 17.3 (C₂₆), 26.1 (C₂₇), 183.5 (C₂₈), 32.8 (C₂₉), 23.7 (C₃₀)。上述数据与文献报道一致^[6],故鉴定化合物 **2** 为齐墩果酸(oleanolic

acid)。

化合物 **3** 微黄色粉末。EI-MS *m/z*: 316 [M]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.19 (1H, s), 1.22 (3H, d, *J* = 2.4 Hz), 1.23 (3H, d, *J* = 2.4 Hz), 1.79 (1H, s), 1.88 (1H, m), 1.89 (1H, m), 1.99 (1H, m), 2.01 (1H, m), 3.16 (1H, spet), 4.94 (1H, br s), 6.64 (1H, s), 6.82 (1H, s)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 34.4 (C₁), 29.7 (C₂), 180.2 (C₃), 146.8 (C₄), 47.2 (C₅), 25.1 (C₆), 29.9 (C₇), 129.2 (C₈), 141.2 (C₉), 40.9 (C₁₀), 112.9 (C₁₁), 151.4 (C₁₂), 132.6 (C₁₃), 126.9 (C₁₄), 26.9 (C₁₅), 22.7 (C₁₆), 22.8 (C₁₇), 114.5 (C₁₈), 22.9 (C₁₉), 28.2 (C₂₀)。上述数据与文献报道一致^[7],故鉴定化合物 **3** 为 secohinokiol。

化合物 **4** 白色粉末,mp 223~225 °C。¹H-NMR (600 Hz, CDCl₃) δ: 0.78 (3H, s), 0.86 (3H, d, *J* = 6 Hz), 0.93 (3H, s), 0.95 (3H, s), 1.02 (3H, s), 5.21 (1H, t, *J* = 3.6 Hz)。¹³C-NMR (150 Hz, CDCl₃) δ: 38.4 (C₁), 28.1 (C₂), 79.1 (C₃), 38.5 (C₄), 51.9 (C₅), 18.2 (C₆), 32.9 (C₇), 39.0 (C₈), 47.4 (C₉), 36.9 (C₁₀), 23.4 (C₁₁), 125.8 (C₁₂), 138.2 (C₁₃), 42.3 (C₁₄), 30.8 (C₁₅), 22.0 (C₁₆), 36.9 (C₁₇), 51.9 (C₁₈), 39.2 (C₁₉), 39.9 (C₂₀), 30.8 (C₂₁), 32.2 (C₂₂), 28.6 (C₂₃), 16.6 (C₂₄), 16.6 (C₂₅), 17.3 (C₂₆), 23.4 (C₂₇), 66.7 (C₂₈), 17.1 (C₂₉), 21.3 (C₃₀)。上述数据与文献报道一致^[8],故鉴定化合物 **4** 为乌发醇(uvaol)。

化合物 **5** 白色粉末,mp 230~231 °C。¹H-NMR (600 Hz, CDCl₃) δ: 0.86, 0.91, 0.93, 0.96, 1.02, 1.07, 1.21 (each 3H, s), 5.30 (1H, t, *J* = 3.6 Hz)。¹³C-NMR (150 Hz, CDCl₃) δ: 38.6 (C₁), 27.8 (C₂), 79.1 (C₃), 38.4 (C₄), 54.8 (C₅), 18.3 (C₆), 32.9 (C₇), 39.6 (C₈), 47.5 (C₉), 36.2 (C₁₀), 23.6 (C₁₁), 122.6 (C₁₂), 143.5 (C₁₃), 41.9 (C₁₄), 26.1 (C₁₅), 22.0 (C₁₆), 36.2 (C₁₇), 42.0 (C₁₈), 46.6 (C₁₉), 30.8 (C₂₀), 34.0 (C₂₁), 30.8 (C₂₂), 28.6 (C₂₃), 16.5 (C₂₄), 15.8 (C₂₅), 17.3 (C₂₆), 26.2 (C₂₇), 66.7 (C₂₈), 33.2 (C₂₉), 23.7 (C₃₀)。上述数据与文献报道一致^[9],故鉴定化合物 **5** 为高根二醇(erythrodiol)。

化合物 **6** 白色针晶,mp 264~266 °C。¹H-NMR (600 Hz, CDCl₃) δ: 0.88, 0.96, 1.09, 1.20, 1.34, 1.37 (each 3H, s), 3.03 (1H, s), 3.75 (1H, brs), 4.38 (1H, m), 5.57 (1H, brs)。¹³C-NMR (150 Hz,

CDCl₃) δ : 42.9 (C₁), 66.1 (C₂), 79.4 (C₃), 38.7 (C₄), 48.8 (C₅), 18.6 (C₆), 33.6 (C₇), 42.4 (C₈), 47.7 (C₉), 38.8 (C₁₀), 24.1 (C₁₁), 128.1 (C₁₂), 140.0 (C₁₃), 42.9 (C₁₄), 29.4 (C₁₅), 27.0 (C₁₆), 48.3 (C₁₇), 54.6 (C₁₈), 72.8 (C₁₉), 42.9 (C₂₀), 24.7 (C₂₁), 38.5 (C₂₂), 29.4 (C₂₃), 22.3 (C₂₄), 16.6 (C₂₅), 17.3 (C₂₆), 26.4 (C₂₇), 180.6 (C₂₈), 27.1 (C₂₉), 16.8 (C₃₀)。上述数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为野鸦椿酸(euscaphic acid)。

化合物 **7** 白色针晶, mp 269 ~ 271 °C。¹H-NMR (600 Hz, CDCl₃) δ : 0.93, 0.97, 0.99, 1.03, 1.07, 1.25, 1.26 (each 3H, s), 3.29 (1H, d, $J = 12.3$ Hz), 3.39 (1H, d, $J = 11.2$ Hz), 4.08 (1H, td, $J = 8.25$ Hz, 5.09 Hz), 5.45 (1H, brs)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 46.7 (C₁), 68.6 (C₂), 83.9 (C₃), 39.9 (C₄), 56.0 (C₅), 18.9 (C₆), 33.3 (C₇), 47.8 (C₈), 48.2 (C₉), 38.6 (C₁₀), 23.8 (C₁₁), 122.4 (C₁₂), 145.0 (C₁₃), 42.3 (C₁₄), 28.4 (C₁₅), 24.0 (C₁₆), 46.6 (C₁₇), 24.0 (C₁₈), 42.1 (C₁₉), 31.0 (C₂₀), 34.3 (C₂₁), 33.4 (C₂₂), 29.4 (C₂₃), 16.9 (C₂₄), 17.6 (C₂₅), 17.6 (C₂₆), 26.2 (C₂₇), 180.6 (C₂₈), 33.3 (C₂₉), 24.0 (C₃₀)。上述数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为山楂酸(maslinic acid)。

化合物 **8** 黄色针晶, mp 258 ~ 260 °C。¹H-NMR (600 Hz, CDCl₃) δ : 3.68 (3H, s), 6.35 (1H, d, $J = 2.34$ Hz), 6.74 (1H, d, $J = 2.4$ Hz), 6.82 (1H, s), 6.92 (2H, d, $J = 10.5$ Hz), 7.94 (2H, d, $J = 10.5$ Hz), 10.4 (1H, s), 12.9 (1H, s)。¹³C-NMR (150 Hz, CDCl₃) δ : 154.1 (C₂), 103.0 (C₃), 181.9 (C₄), 157.3 (C₅), 98.0 (C₆), 165.2 (C₇), 92.7 (C₈), 161.2 (C₉), 104.7 (C₁₀), 56.0 (OCH₃), 121.1 (C_{1'}), 128.5 (C_{2'}), 116.0 (C_{3'}), 161.3 (C_{4'}), 116.0 (C_{5'}), 128.5 (C_{6'})。上述数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为金合欢素(acacetin)。

化合物 **9** 白色针状结晶, mp 128 ~ 129 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 与 β -谷甾醇对照品

共薄层 Rf 值相同, 故鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物 **10** 白色颗粒状, mp 289 ~ 291 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。Molish 反应阳性, 与胡萝卜苷对照品共薄层 Rf 值相同, 且二者混合熔点不下降, 故鉴定为胡萝卜苷(daucosterol)。

[参考文献]

- [1] 戴斌, 李钊东. “虎牛钻风”类传统瑶药的调查研究[J]. 中国民族民间医药杂志, 1998(2):28.
- [2] 江苏新医药学院. 中药大辞典. 上册[M]. 上海: 上海科技出版社, 1986:875.
- [3] Yuan W L, Yuan B C, Liaw C C, et al. Bioactive diterpenes from *Callicarpa longissima* [J]. J Nat Prod, 2012, 75:689.
- [4] 高微, 刘布鸣, 冯军, 等. 尖尾枫脂溶性成分分析[J]. 广西科学, 2012, 19(2):147.
- [5] 潘萍, 孙启时. 大叶紫珠的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(9):565.
- [6] 卢汝梅, 廖彭莹, 陆桂枝, 等. 茶茱萸化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(18):104.
- [7] Cantrell C L, Richheimer S L, Nicholas G M, et al. seco-Hinokiol, a new abietane diterpenoid from *Rosmarinus officinalis* [J]. J Nat Prod, 2005, 68(1):98.
- [8] Siddiqui S, Hafeez F, Begum S, et al. Kaneric acid, a new triterpene from the leaves of *Nerium oleander* [J]. J Nat Prod, 1986, 49(6):1086.
- [9] 周凌云. 紫珠地上部分的化学成分[J]. 中草药, 2011, 42(3):454.
- [10] Cheng D L, Cao X P. Pomolic acid derivatives from the root of *Sanguisorba officinalis* [J]. Photochemistry, 1992, 31(4):1317.
- [11] 张援虎, 胡峻, 石任兵, 等. 荆芥化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(13):1118.
- [12] 张健, 钱大玮, 李友宾, 等. 菊花的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(1):71.

[责任编辑 邹晓翠]