

太白山地区木姜子枝叶的化学成分

王媛¹,马养民^{1*},刘建军²,康永祥²,季志平²

(1. 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室,陕西科技大学化学与化工学院,西安 710021;
2. 西北农林科技大学林学院,陕西 杨凌 712100)

[摘要] 目的:研究太白山地区木姜子 *Litsea pungens* 枝叶的化学成分。方法:采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离,结合重结晶等方法分离纯品化合物,并根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定其化学结构。结果:从木姜子枝叶中分离得到 5 个化合物,分别为 β -谷甾醇(1),棕榈酸(2),松属素(3),芹菜素(4),异槲皮苷(5)。结论:化合物 1,2,4 和 5 为首次从该植物中分离得到。其中化合物 2,4 和 5 为首次从该属植物中分离得到。

[关键词] 木姜子; 化学成分; 结构鉴定

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2012)18-0124-03

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20120711.1205.020.html>

[网络出版时间] 2012-7-11 12:05

Chemical Constituents of Stems and Leaves
of *Litsea pungens* in Taibai Mountain

WANG Yuan¹, MA Yang-min^{1*}, LIU Jian-jun², KANG Yong-xiang², JI Zhi-ping²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, College of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2. College of Forestry, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

[Abstract] **Objective:** Constituents of stems and leaves of *Litsea pungens* in Taibai Mountain were studied. **Method:** Compounds were isolated by silica gel column chromatography, and purified by recrystallization. Their structures were identified by physicochemical properties and spectra analysis. **Result:** Five chemical compounds were obtained and identified as β -sitosterol (1), palmitic acid (2), pinocembrin (3), apigenin (4), isoquercitrin (5). **Conclusion:** Compounds 1, 2, 4 and 5 were isolated from this plant for the first time. Compounds 2, 4 and 5 were isolated from the genus for the first time

[Key words] *Litsea pungens*; chemical constituents; structure identification

木姜子系樟科木姜子属植物,又名山胡椒、香桂子(云南)、辣姜子(陕西),为落叶灌木或小乔木,生于溪旁和山地阳坡杂木林中或林缘^[1]。该属植物全世界有 200 余种,我国有 72 种 18 变种和 3 变

型^[2],主要分布于云南、四川、贵州和陕西;陕西产 3 种,分别为木姜子、卵叶木姜子和四川木姜子,主要分布在大巴山、米仓山。木姜子属植物根、叶、果均可入药,用于治疗肠胃炎、胃寒腹痛、水肿、风湿关节痛及跌打损伤等;同时具有解热、抗菌、抗肿瘤等活性^[3-5]。目前关于该属植物的化学成分研究较多^[3,6],而木姜子的研究国内外仅有成分分析和初步分离方面的报道。为了更好的开发利用这一丰富的药用植物资源,我们对采自太白山的木姜子进行了系统的化学成分研究。

[收稿日期] 20120412(003)

[基金项目] 国家公益性行业(林业)科研专项(200904004)

[第一作者] 王媛,硕士,从事天然产物化学, Tel: 13679131168, E-mail: wangyuan0002@163.com

[通讯作者] * 马养民,博士后,教授,从事天然产物化学和有机合成研究, Tel: 029-86172822, E-mail: mym63@sina.com

1 仪器和材料

旋转薄膜蒸发仪(R502B型),上海申生科技有限公司;Bruker avance III-400 Hz 超导核磁共振仪,瑞士布鲁克公司;显微熔点测定仪 XT5,北京市科仪电光仪器厂;柱色谱硅胶(200~300目)和薄层色谱硅胶 G,青岛海洋化工有限公司;柱色谱凝胶 Sephadex LH-20,上海浩然生物技术有限公司。

实验所用植物于2011年7月采自陕西省秦岭主峰太白山,经西北农林科技大学林学院康永祥副教授鉴定为木姜子 *Litsea pungens* Hemsl.。

2 提取和分离

木姜子干燥的枝叶粉末 7.27 kg,室温下用 95% 工业乙醇浸提 3 次,合并提取液,经减压蒸馏得到乙醇提取物 383.22 g。将其悬浮于水中,分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,减压回收溶剂,得到石油醚萃取物 7.93 g、乙酸乙酯萃取物 142.86 g、正丁醇萃取物 74.05 g。对以上提取物进行初步的生物活性测试,结果表明乙酸乙酯部位具有很强的抗菌活性,因此我们对乙酸乙酯部位进行了化学成分的分离和鉴定。

将乙酸乙酯部位在 400 g 硅胶柱上进行分离,分别用石油醚-乙酸乙酯(1:0, 20:1, 10:1, 5:1, 10:3, 2:1, 1:1)及乙酸乙酯-甲醇(1:0, 20:1, 10:1, 0:1)进行梯度洗脱,得到 11 个组分(Fr. A-Fr. K),对所得组分反复用硅胶、凝胶柱色谱分离,经 TLC 检识和多次重结晶后,从 Fr. B 组分中得到化合物 **1**(71 mg),从 Fr. C 组分中得到化合物 **2**(34 mg)和化合物 **3**(123 mg),从 Fr. G 中分离的到化合物 **4**(19 mg),从 Fr. I 中分离的到化合物 **5**(45 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色晶体(甲醇),mp 136~137℃。Lieberman-Burchard 反应呈阳性,Molish 反应呈阴性,用 5% 浓硫酸-乙醇显色,TLC 上呈现紫红色斑点。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.49~3.59 (1H, m, H-3), 5.37 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, H-6), 0.69 (3H, s, H-18), 1.03 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-21), 0.85 (3H, *J* = 6.9 Hz, H-26), 0.83 (3H, *J* = 7.1 Hz, H-27), 0.87 (3H, d, *J* = 7.6 Hz, H-29); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 37.2 (C-1), 31.6 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.7 (C-12), 42.3 (C-13), 56.7 (C-14), 26.0

(C-15), 28.3 (C-16), 56.0 (C-17), 11.9 (C-18), 19.4 (C-19), 36.1 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 24.3 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献[7-9]报道一致,故鉴定为 β-谷甾醇。

化合物 **2** 黄色粉末(甲醇),mp 60~62℃; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.35 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-2), 1.68~1.58 (2H, m, H-3), 1.30~1.25 (24H, 长链饱和亚甲基), 0.88 (3H, t, *J* = 6.8 Hz, H-16); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 179.5 (C-1), 34.0 (C-2), 32.0 (C-3), 29.7-29.1 (C-4~C-13), 24.7 (C-14), 22.7 (C-15), 14.2 (C-16)。经与文献[10]数据对照,鉴定为棕榈酸。

化合物 **3** 白色针状结晶(甲醇),mp 193~195℃;盐酸-镁粉试验反应呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.15 (s, 5-OH), 10.89 (brs, 7-OH), 5.59 (2H, dd, *J* = 2.8, 12.6 Hz, H-2), 3.27 (1H, dd, *J* = 12.7, 17.1 Hz, H-3a), 2.79 (1H, dd, *J* = 3.0, 17.1 Hz, H-3β), 5.91 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-6), 5.94 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 7.53~7.37 (5H, m, H-2'~6'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 78.3 (C-2), 42.0 (C-3), 195.9 (C-4), 163.4 (C-5), 95.8 (C-6), 166.6 (C-7), 94.9 (C-8), 162.6 (C-9), 101.7 (C-10), 138.6 (C-1'), 126.5 (C-2', 6'), 128.5 (C-3', 4', 5')。经与文献[11-12]数据对照,鉴定为松属素(pinocembrin)。

化合物 **4** 淡黄色粉末(甲醇)分子式为 C₁₅H₁₀O₅, mp > 300℃;盐酸-镁粉试验反应呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s, 7-OH), 10.35 (1H, s, 4'-OH), 6.79 (1H, s, H-3), 6.20 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 6.49 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 7.93 (2H, d, *J* = 9.3 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 165.0 (C-2), 103.8 (C-3), 182.7 (C-4), 162.4 (C-5), 94.9 (C-6), 164.7 (C-7), 99.7 (C-8), 158.2 (C-9), 104.6 (C-10), 122.1 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 116.9 (C-3', 5), 162.1 (C-4')。经与文献[13-15]数据对照,鉴定为芹菜素(apigenin)。

化合物 **5** 黄色粉末(甲醇),mp 180~182℃。盐酸-镁粉和 Molish 反应均阳性。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.65 (1H, s, OH), 10.91

(1H, s, OH), 9.78 (1H, s, OH), 9.21 (1H, s, OH), 6.21 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-8), 7.53 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 6.82 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.67 (1H, dd, $J=2.1, 8.5$ Hz, H-6'), 5.39 (1H, d, $J=7.7$ Hz, Glu, H-1''), 3.32 ~ 3.65 (多重峰), 4.48 (2H, s, H-6''), 5.17 (1H, d, $J=4.5$ Hz, OH), 4.90 (1H, d, $J=5.1$ Hz, OH)。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.7 (C-2), 133.9 (C-3), 177.9 (C-4), 161.7 (C-5), 99.1 (C-6), 164.6 (C-7), 94.0 (C-8), 156.7 (C-9), 104.4 (C-10), 121.5 (C-1'), 115.6 (C-2'), 145.3 (C-3'), 148.9 (C-4'), 116.4 (C-5'), 122.5 (C-6'), 102.2 (C-1''), 71.6 (C-2''), 73.6 (C-3''), 68.4 (C-4''), 76.3 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献[16-18]报道基本一致,故鉴定为异槲皮苷。

[参考文献]

[1] 中国植物志编委会. 中国植物志. 第 31 卷[M]. 北京:科学出版社, 1982:282.

[2] 李锡文. 樟科木姜子属群的起源与演化[J]. 云南植物研究, 1995, 17(3):251.

[3] 严小红, 张凤仙, 谢海辉, 等. 木姜子属化学成分研究概况[J]. 热带亚热带植物学报, 2000, 8(2):171.

[4] 王丽, 罗艺萍, 羊晓东, 等. 红皮木姜子的化学成分研究[J]. 云南大学学报:自然科学版, 2010, 32(5):568.

[5] Jiang Z, Akhtar Y, Bradbury R, et al. Comparative toxicity of essential oils of *Litsea pungens* and *Litsea cubeba* and blends of their major constituents against the cabbage looper, *Trichoplusiani*[J]. J Agric Food Chem,

2009, 57(11):4833.

[6] 陈湛娟, 范超君, 鲍长余, 等. 木姜子属植物的化学成分和生物活性研究综述[J]. 海南师范大学学报:自然科学版, 2011, 24(2):187.

[7] 汤海峰, 许强芝, 吕泰省, 等. 褐藻铁钉菜中的甾醇成分[J]. 中国海洋药物, 2002, 1:1.

[8] 李泓波, 胡军, 陈剑超, 等. 江西青牛胆的化学成分[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(2):125.

[9] 沈丽, 马琳, 朱海燕, 等. 大果木姜子的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(15):108.

[10] 陈曼, 张枚, 孙视, 等. 赤芝子实体的化学成分研究(II)[J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(6):1018, 1044.

[11] 杨欢, 王栋, 童丽, 等. 镰形棘豆的化学成分研究(I)[J]. 中国药学杂志, 2008, 43(5):338.

[12] Laskar R A, Sk I, Roy N, et al. Antioxidant activity of Indian propolis and its chemical constituents[J]. Food Chemistry, 2010, 122(1):233.

[13] 杨念云, 段金殿, 李萍, 等. 连钱草中德黄酮类化学成分[J]. 中国药科大学学报, 2005, 36(3):210.

[14] Zhang B B, Dai Y, Liao Z X. Chemical constituents of *Saussurea eopygmaea*[J]. Chin J Nat Med, 2011, 9(1):33.

[15] 徐燕, 梁敬钰. 苦苣菜的化学成分[J]. 中国药科大学学报, 2005, 36(5):411.

[16] 易醒, 石建功, 周光雄, 等. 青钱柳化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(1):43.

[17] 王洪庆, 赵春阳, 陈若云. 乌柏叶化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(12):1179.

[18] 杨志欣, 孟永海, 王秋红, 等. 吴茱萸苦味拆分组分物质基础研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(21):74.

[责任编辑 邹晓翠]