

## 海南九节叶的化学成分

李洪福, 黄剑\*, 刘明生, 张小坡  
(海南医学院药学院, 海口 571101)

**[摘要]** 目的: 研究海南九节叶氯仿萃取部分和乙酸乙酯萃取部分的化学成分。方法: 海南九节叶用 95% 乙醇提取后, 依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 对氯仿萃取部分和乙酸乙酯萃取部分采用各种色谱方法进行分离、纯化, 通过理化性质和波谱分析对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果: 从九节叶中分离得到了 7 个化合物, 分别鉴定为  $\beta$ -谷甾醇(1), 十八碳酸(2), 槲皮素(3), 芦丁(4), 山奈酚-7-O-葡萄糖苷(5), 山奈酚-3-O-芸香糖苷(6),  $\beta$ -胡萝卜苷(7)。结论: 化合物 3~7 均为首次从该植物中分离得到。

**[关键词]** 海南九节; 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(2011)19-0125-03

**[DOI]** CNKI:11-3495/R.20110809.1704.005 **[网络出版时间]** 2011-08-09 17:04

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20110809.1704.005.html>

## Studies on Chemical Constituents from Leaves of *Psychotria hainanensis*

LI Hong-fu, HUANG Jian\*, LIU Ming-sheng, ZHANG Xiao-po

(School of Pharmaceutical Science, Hainan Medical University, Haikou 571101, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents in the leaves of *Psychotria hainanensis*. **Method:** The chemical constituents were isolated by using various column chromatography and their structures were elucidated on basis of physicochemical constants and spectral data analysis. **Result:** Seven compounds were obtained and determined to be  $\beta$ -sitosterol(1), stearic acid(2), quercetin(3), rutin(4), kaempferol-7-O-glucopyranoside(5), kaempferol-3-O-rutinoside(6) and daucosterol(7). **Conclusion:** Compounds 3-7 were obtained from this genus for the first time.

**[Key words]** *Psychotria hainanensis*; chemical constituents; structure elucidate

海南九节 *Psychotria hainanensis* 为茜草科植物, 又名山大刀、青龙吐珠, 为长绿性灌木, 耐阴性极强, 喜温暖多湿阳光的环境。根叶药用, 有清热解毒、消肿拔毒、祛风除湿之效, 治感冒、白喉、痢疾、跌打损伤和无名肿痛等<sup>[1]</sup>。国外的学者从茜草科九节属植

物 *P. forstcriana* A. Gray. 中分离出了多聚假吡啶生物碱<sup>[2]</sup>, 而在我国对九节属植物化学成分的研究并不多见。为进一步开发利用九节属植物资源, 阐明其有效成分, 本研究对采自海南岛的九节叶进行了化学成分研究, 通过硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 等色谱分离手段, 共分离得到 7 个单体化合物, 其中化合物 3~7 为首次从该植物中分离得到。

### 1 材料

XT-5 型显微熔点测定仪(未校正), 核磁共振用 BRUKER-ARX-300/600 型核磁共振仪, 薄层色谱和柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂), ODS 反相填料(40~60  $\mu$ m, 江苏汉邦科技有限公司, Sephadex LH-20(Pharmacia biotech Sweden), 普通色谱用试剂均

**[收稿日期]** 20110324(004)

**[基金项目]** 海南省科技项目(081012)

**[第一作者]** 李洪福, 硕士, 助理实验师, 研究方向: 天然产物分离与活性物质的筛选, Tel: 0898-31350773, E-mail: lihongfu6688@163.com

**[通讯作者]** \* 黄剑, 副教授, 研究方向: 有机产物的合成与天然产物的结构修饰, Tel: 0898-66894429, E-mail: huangjian852@hotmail.com

为分析纯(天津科密欧化学试剂公司)。氘代试剂(中国科学院武汉波谱公司)。

药材由中国医学科学院药用植物研究所海南分所提供,经陈伟平研究员鉴定为茜草科植物海南九节 *P. hainanensis*。

## 2 提取与分离

九节叶 5.0 kg 阴干,粉碎后用 95% 乙醇回流提取 3 次,合并提取液减压浓缩至膏状,得到浸膏 1.5 kg。蒸馏水混悬后分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取,得到氯仿萃取部分浸膏(20 g),乙酸乙酯萃取部分浸膏(53 g)。将得到的氯仿萃取物和乙酸乙酯萃取物溶解拌样,利用硅胶柱色谱进行化学成分分离。其中从氯仿萃取部分分离得到化合物(1)和化合物(2)。乙酸乙酯萃取部分以氯仿-甲醇系统为洗脱溶剂进行梯度洗脱,共得到 6 个馏份(Fr. I ~ Fr. VI)。经反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 柱色谱,从 Fr. II 中分离得到化合物(3),Fr. III 中分离得到化合物(4)和化合物(5)。

## 3 结构鉴定

化合物 1 白色晶体粉末, mp 138 ~ 140 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应呈阴性, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-乙醇溶液加热显紫红色。IR (KBr)  $\nu/cm^{-1}$ : 3 418 (OH), 2 958, 2 869 (CH<sub>2</sub>), 1 637 (C = C), 1 466, 1 040 (C-O)。将其与  $\beta$ -谷甾醇对照品比较,薄层层析显色行为一致,与对照品混合后熔点不下降,故化合物 1 鉴定为  $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

化合物 2 白色蜡状物, mp 68 ~ 69 °C, 易溶于石油醚、氯仿、乙醚。0.05% 溴甲酚绿-乙醇溶液显黄色。MS  $m/z$ : 分子离子峰 [M<sup>+</sup>] 284, [M<sup>+</sup> + H] 285。IR (KBr)  $\nu/cm^{-1}$ , <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 与十八碳酸的标准光谱对照均一致,故化合物 2 鉴定为十八碳酸(stearic acid)。

化合物 3 黄色无定形粉末(甲醇)。盐酸-镁粉反应呈阳性,示为黄酮类化合物。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.50(1H, s, 5-OH), 10.86(1H, s, 7-OH), 9.72(1H, s, 4'-OH), 9.58(1H, s, 3-OH), 9.13(1H, s, 3'-OH), 6.16(1H, s, H-6), 6.38(1H, s, H-8), 6.87(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 7.53(1H, dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, H-6'), 7.66(1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2')。 <sup>13</sup>C-NMR(125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 176.0(C-4), 163.8(C-7), 156.2(C-5), 160.8(C-9), 148.0(C-4'), 147.1(C-2), 145.1(C-3'), 135.8(C-3), 122.0

(C-1'), 121.0(C-6'), 116.0(C-5'), 115.3(C-2'), 103.9(C-10), 98.2(C-6), 93.5(C-8)。以上数据与文献[3]比较,故化合物 3 鉴定为槲皮素(quercetin)。

化合物 4 淡黄色粉末,盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 20% 硫酸水解,薄层检出葡萄糖和鼠李糖。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.61(1H, s, 5-OH), 10.72(1H, s, 7-OH), 9.56(1H, s, 3-OH), 9.34(1H, s, 4'-OH), 7.55(1H, dd, *J* = 2.1 Hz, 8.0 Hz, H-6'), 7.53(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2'), 6.84(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.38(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.19(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.35(1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-1''), 4.39(1H, s, H-1'''), 3.90 ~ 3.04(10H, m), 1.00(3H, d, *J* = 6.2 Hz, 6''-H)。 <sup>13</sup>C-NMR(125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 179.2(C-4), 163.6(C-7), 161.3(C-5), 157.2(C-2), 155.9(C-9), 148.8(C-4'), 144.8(C-3'), 133.8(C-3), 122.0(C-1'), 121.6(C-6'), 116.7(C-5'), 115.7(C-2'), 104.4(C-10), 101.7(C-1''), 101.2(C-1'''), 99.2(C-6), 94.0(C-8), 76.7(C-3''), 76.3(C-5''), 74.5(C-2''), 72.3(C-4'''), 71.0(C-4''), 70.8(C-2''), 70.5(C-3'''), 68.7(C-5'''), 67.5(C-6''), 18.2(C-6''')。以上数据与文献[4]比较,故化合物 4 鉴定为芦丁(rutin)。

化合物 5 黄色粉末,三氯化铝显色后荧光加强。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.50(1H, s, 5-OH), 10.09(1H, s, 7-OH), 9.59(1H, s, 3-OH), 8.12(2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.96(2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.80(1H, brs, H-8), 6.40(1H, brs, H-6), 5.13(1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1''), 3.69 ~ 3.15(6H, m, H-Glc)。 <sup>13</sup>C-NMR(125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 176.3(C-4), 162.9(C-7), 161.5(C-5), 160.3(C-4'), 156.0(C-9), 147.7(C-2), 135.9(C-3) 129.7(C-2', 6'), 121.6(C-1'), 115.6(C-3', 5'), 104.8(C-1''), 100.5(C-10), 99.1(C-6), 95.0(C-8), 77.0 ~ 60.9(C-2'' ~ 6''), 56.5(-OMe), 44.8(C-3)。以上数据与文献[5]比较,故化合物 5 鉴定为山奈酚-7-*O*-葡萄糖苷(kaempferol-7-*O*-glucopyranoside)。

化合物 6 黄色针晶,盐酸镁粉反应阳性。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.63(1H, s, 5-OH), 10.79(1H, s, 7-OH), 10.21(1H, s, 4'-OH), 7.89(2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.89(2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.42(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.21

## 小叶丁香苷类化学成分研究

刘普<sup>1,2</sup>, 杨友亮<sup>1</sup>, 邓瑞雪<sup>1</sup>, 赵天增<sup>2</sup>, 尹卫平<sup>1\*</sup>

(1. 河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471003;

2. 河南省科学院天然产物重点实验室, 郑州 450002)

**[摘要]** 目的:研究药用植物小叶丁香的苷类化学成分。方法:采用硅胶柱色谱, Toyopearl HW-40C, Sephadex LH-20 等多种柱色谱分离, 制备高效液相色谱对有效部位进行分离、纯化, 根据波谱数据分析鉴定化合物结构。结果:从小叶丁香的乙酸乙酯和正丁醇层分离得到 8 个糖苷类化合物, 分别鉴定为橄榄苦苷(oleuropein, 1), (8Z)-ligstroside(2), 10-hydroxyoleoside dimethyl ester(3), grandifloroside(4), 松果菊苷(echinacoside, 5), 类叶升麻苷(verbascoside, 6), 异类叶升麻苷(isoverbascoside, 7), 连翘酯苷 B(forsythoside B, 8)。结论:化合物 2~8 为首次从小叶丁香中分离得到的化合物, 其中化合物 3~4 为首次从丁香属中分离得到的化合物。

**[关键词]** 小叶丁香; 化学成分; 糖苷类化合物

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)19-0127-05

**[收稿日期]** 20110326(002)

**[基金项目]** 河南科技大学博士科研启动基金(09001244)

**[第一作者]** 刘普, 博士, 副教授, 从事天然产物的研究与开发, E-mail: liuputju@163.com

**[通讯作者]** \* 尹卫平, 博士, 教授, 从事天然产物的研究与开发, E-mail: yinwp@mail.haust.edu.cn

(1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6), 5.31(1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1''), 4.38(1H, brs, H-1'''), 0.96(3H, d,  $J = 6.0$  Hz, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125M Hz, *d*<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$ : 177.6(C-4), 165.3(C-7), 161.0(C-5), 160.0(C-4'), 156.9(C-9), 156.6(C-2), 133.3(C-3), 131.0(C-2', 6'), 121.0(C-1'), 115.2(C-3', 5'), 104.1(C-10), 101.5(C-1''), 100.9(C-1'''), 98.9(C-6), 93.9(C-8), 76.5(C-3'), 75.9(C-5'), 74.9(C-2'), 71.9(C-4'''), 71.7(C-3'''), 70.5(C-2'''), 70.1(C-4'), 68.5(C-5'''), 66.9(C-6'), 17.8(C-6'''). 以上数据与文献[6]比较, 故化合物 6 鉴定为山奈酚-3-O-芸香(kaempferol-3-O-rutinoside)。

化合物 7 白色粉末, Libermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性。将其与  $\beta$ -胡萝卜苷对照品比较, 薄层层析显色行为一致, 与对照品混合后熔点不下降, 故化合物 7 鉴定为  $\beta$ -胡萝卜苷。

### [参考文献]

- [1] 刘明生. 黎药学概论[M]. 北京:人民卫生出版社, 2008:8.
- [2] 冯建林, 刘昌孝. 九节属植物中多聚假吡啶生物碱与核苷酸之间的相互作用[J]. 国外医药·植物药分册, 1990, 5(5):230.
- [3] 曾海波, 曾荣今, 姚飞. 中药枸骨根中槲皮素的提取分离与鉴定[J]. 湖南工程学院学报, 2010, 20(2):60.
- [4] 郇皆秀, 李进, 徐丽珍, 等. 西藏产冬虫夏草化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2003, 38(7):499.
- [5] 张小坡, 裴月湖, 刘明生, 等. 海芒果叶中黄酮类成分的研究[J]. 世界科学技术——中医药现代化, 2010, 12(3):423.
- [6] 付伟, 雷永芳, 周道年, 等. 中日金星蕨黄酮类成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2010, 45(3):166.

[责任编辑 邹晓翠]