

傣药铁刀木叶的化学成分研究*

薛咏梅^{1,2}, 王文静², 饶高雄², 陈业高^{1△}

(1. 云南师范大学化学化工学院, 云南昆明 650092; 2. 云南中医学院中药学院, 云南昆明 650500)

[摘要] 目的: 研究云南傣药铁刀木 (*Cassia siamea* Lam.) 叶的化学成分。方法: 用色谱法分离, 根据理化性质和波谱测定鉴定化学结构。结果: 分离并鉴定了 2-甲基-5-丙酮基-7-羟基-色原酮 (1)、4-顺式-乙酰基-3, 6, 8-羟基-3-甲基-二氢萘酮 (2)、大黄素 (3)、大黄素甲醚 (4)、 β -香树脂醇 (5)、 β -谷甾醇 (6) 等 6 个化合物。结论: 其中化合物 3~6 为首次从傣药铁刀木叶中分离得到。

[关键词] 傣药; 铁刀木叶; 化学成分

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-2723(2010)02-0017-03

铁刀木 (*Cassia siamea* Lam.) 系豆科决明属木本植物, 分布于我国广东、广西、福建、云南、台湾等省, 以生长快速, 木质坚硬著称。铁刀木是和云南傣族人民传统生活密切相关的植物, 傣语称其为“埋习列”(意为黑心树), 因生长快速而作为薪碳树广泛种植; 其心材(傣语“更习列”)和叶(傣语“摆习列”)均为傣医药传统使用的民族药物, 为《中华本草》(傣药卷) 记载, 味苦、性寒, 入水、风塔, 具有祛风除湿、消肿止痛、杀虫止痒等功效^[1]。心材已为《云南省中药材标准》(傣药分册) 记载^[2]。

国内外学者已从铁刀木中分离得到过葱醌、三萜、甾体和生物碱等, 其中白桦酸 (Betulic acid) 具有抗病毒活性, 齐墩果酸 (Oleanolic acid) 具有抗肿瘤活性, Barakol 具有抗焦虑作用^[3-5]。为了全面了解铁刀木叶这一云南傣药的化学成分, 为其药材质量控制理化基础, 进一步探索其可能的有效成分, 我们对云南省南部地区的铁刀木叶(摆习列) 的化学成分进行了研究。

1 实验仪器与材料

熔点用 YANACO 显微熔点仪测定, 温度未校正; NMR 用 Bruker AM-400 核磁共振仪测定, TMS 内标。柱色谱和薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司

产品, 乙醇等溶剂用工业溶剂或化学纯溶剂。铁刀木叶采于云南省红河县 (2007 年 9 月), 由云南中医学院生药教研室游春高级实验师鉴定为豆科植物铁刀木 *Cassia siamea* Lam. 的干燥叶。

2 提取分离

干燥的铁刀木叶 10kg 粉碎后以 0.5% 稀硫酸室温浸泡提取 3 次, 第一次用 5 倍量溶剂 (体积/重量), 第二、第三次用 2 倍量溶剂, 各浸泡 3d。合并 3 次提取液 (约 75L), 加饱和 NaOH 溶液调节 pH 9.5 后用 40L 氯仿分 4 次萃取, 回收溶剂得浸膏 17g。氯仿浸膏以 40g 硅藻土拌样, 经氧化铝柱色谱分离 (用氯仿-丙酮系统梯度洗脱) 划分为不同部位; 各部位再经反复的氧化铝或硅胶柱色谱分离 (用环己烷-乙酸乙酯、氯仿-丙酮系统洗脱), 部分组分还经 LH-20 色谱 (丙酮或甲醇洗脱) 纯化, 结合重结晶等方法得到化合物 1 (267mg)、2 (107mg)、3 (8mg)、4 (12mg)、5 (106.8mg) 及 6 (45mg)。

3 结构鉴定

分离得到的化合物经过理化数据测定及光谱测试分析, 分别鉴定为 2-甲基-5-丙酮基-7-羟基-色原酮 (2-Methyl-5-acetyl-7-hydroxy-chromone, 1)、4-顺式-乙酰基-3, 6, 8-羟基-3-甲基-二氢萘酮 (4-cis-Acetyl-3, 6, 8-trihydroxy-3-methyl-dihydronaph-

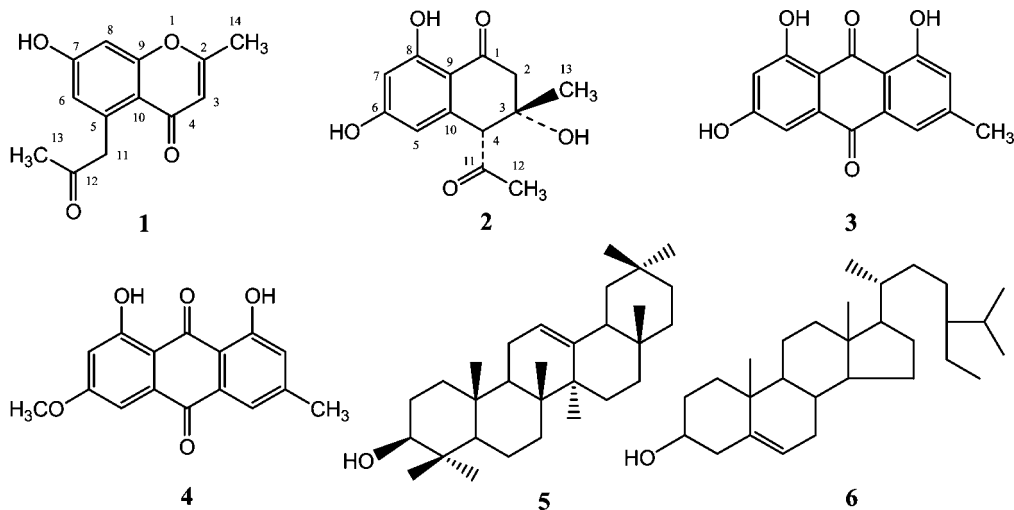
* 收稿日期: 2010-03-04 修回日期: 2010-03-19

作者简介: 薛咏梅 (1978~), 女, 云南红河人, 实验师, 在职攻读硕士研究生, 主要从事分析化学、中药化学工作。

△ 通讯作者: 陈业高, 云南师范大学化工学院教授, ygchen48@126.com

thalenone, 2)、大黄素 (Emodin, 3)、大黄素甲醚 (Physcion, 4)、 β -香树脂醇 (β -Amyrin, 5)

及 β -谷甾醇 (β -Sitosterol, 6)。



化合物 1: 无色块晶 (甲醇), mp. 210°C。¹H NMR (CD₃OD) δ : 2.33 (3H, d, J=0.3 Hz, H-14), 6.00 (1H, d, J = 0.6 Hz, H-3), 6.63 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 6.77 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 4.17 (2H, s, H-11), 2.30 (H, s, H-13); ¹³C NMR (CD₃OD) δ : 167.9 (s, C-2), 110.9 (d, C-3), 181.3 (s, C-4), 139.2 (d, C-5), 119.7 (d, C-6), 163.0 (s, C-7), 102.9 (d, C-8), 161.3 (s, C-9), 115.1 (s, C-10), 50.5 (t, C-11), 209.7 (s, C-12), 30.1 (q, C-13), 20.1 (q, C-14)。以上波谱数据与文献报道^[6-7]一致, 故确定为 2-甲基-5-丙酮基-7-羟基-色原酮。

化合物 2: 无色块晶 (丙酮), mp. 315 - 317°C。¹H NMR (CD₃COCD₃) δ : 3.10 (1H, dd, J = 17.3、0.6 Hz, H-2 α), 2.51 (1H, dd, J = 17.3、1.2 Hz, H-2 β), 4.29 (1H, s, H-4), 6.32 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 6.22 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-8), 2.36 (3H, s, H-12), 1.32 (3H, d, J = 0.6 Hz, H-13); ¹³C NMR (CD₃OD) δ : 202.7 (s, C-1), 48.90 (t, C-2), 72.4 (s, C-3), 63.2 (d, C-4), 144.5 (s, C-5), 109.5 (d, C-6), 165.3 (s, C-7), 102.3 (d, C-8), 166.4 (s, C-9), 110.5 (s, C-10), 207.5 (s, C-11), 33.6 (q, C-12), 29.2 (q, C-13)。上述波谱数据与文献报道^[8]一致, 故确定为 4-顺式-乙

酰基-3, 6, 8-羟基-3-甲基-二氢萘酮。

化合物 3: 橘红色针晶 (丙酮), mp. 256 - 257°C, 与大黄素 (Emodin) 标准品^[9]对照, TLC 的 R_f 值和显色一致, 故鉴定为大黄素。

化合物 4: 黄色针晶 (丙酮), mp. 202 - 204°C。与大黄素甲醚 (Physcion) 标准品^[9]对照, TLC 的 R_f 值和显色一致, 确定为大黄素甲醚。

化合物 5: 白色粉末 (丙酮), mp. 141 - 142°C。浓硫酸-醋酐反应呈紫红色, 与 β -香树脂醇 (β -Amyrin) 标准品^[10]对照, TLC 的 R_f 值和显色一致, 故确定为 β -香树脂醇。

化合物 6: 白色鳞片晶体 (丙酮), mp. 138 - 139°C。浓硫酸-醋酐反应显紫红色并渐变为污绿色。与 β -谷甾醇 (β -Sitosterol) 标准品^[10]对照, TLC 的 R_f 值和显色一致, 确定为 β -谷甾醇。

4 结果与讨论

日本学者 2007 年从印尼产铁刀木叶中分离得到具有抗疟活性的新颖生物碱 Cassiarins A 和 B, 我们期望对滇南产铁刀木叶的生物碱研究能有更多发现, 故采取了生物碱的提取方法, 提取物也对生物碱检查试剂改良碘化铋钾呈阳性反应。但随后分离工作并未得到生物碱, 而是得到了 6 个非生物碱成分。理化性质检查证明, 其中化合物 1 (2-甲基-5-丙酮基-7-羟基-色原酮) 等内酯成分和改良碘化铋钾试剂反应显橙红色, 呈现生物碱假阳性反应, 这是诱导我们采用生物碱提取方法的主要原

因。化合物 1~4 并非生物碱类成分, 但因为结构中存在羟基、羰基等大极性官能团, 性质上具有一定的水溶性, 故以 0.5% 稀硫酸为溶剂提取时也一并提出并分离得到。

生物碱属于植物次生代谢成分, 其生物合成易受产地、环境等诸多因素的较大影响, 我们从滇南产铁刀木叶中未分得生物碱, 有可能是因为产地不同而导致次生代谢产物也不同的原因, 也不排除是采收季节不同等原因。但文献报道大多产地的铁刀木亦不含生物碱类, 因此, 我们认为生物碱不是铁刀木叶的代表性成分, 而其分离得到较多的 2-甲基-5-丙酮基-7-羟基-色原酮在各地产的铁刀木叶中存在, 应是其较有代表性的成分。化学成分研究的结果对其药材质量标准的制定和铁刀木叶的资源开发有一定意义。

[参考文献]

- [1] 国家中医药管理局. 中华本草 (傣药卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005: 244.
- [2] 云南省食品药品监督管理局. 云南省中药材标准: 第三册·傣族药 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 2008: 85-86.
- [3] Yoshiki K, Fumio H L, Mark C, et al. Betulinic Acid and Dihydroxybetulinic Acid Derivatives as Potent anti-HIV Agents [J]. J Med Chem, 1996, 39 (5): 1016-1017.

- [4] 陶朝阳, 易杨华, 林厚文, 等. 雪胆根抗肿瘤活性成分研究 [J]. 第二军医大学学报. 1999, 20 (5): 337.
- [5] Thongsaard W, Deachapunya C. Barakol: A Potential Anxiolytic Extracted from *Cassia siamea* [J]. Pharmacol Biochem Behav, 1996, 53 (3): 753.
- [6] Kshetra M, Biswas and Haimanti Mallik. Cassiadinine, A Chromone Alkaloid and (+)-6-hydroxy-mellein, a Dihydroisocoumarin from *Cassia siamea* [J]. Phytochemistry, 1986, 25 (7): 1727-1730.
- [7] Oshimi S, Tomizawa Y, Hirasawa Y, et al. Chrobisiamone A, a New Bischromone from *Cassia siamea* and a Biomimetic Transformation of 5-acetyl-7-hydroxy-2-Methylchromone into cassiarin A [J]. Bioorg&Med Chem Lett, 2008, 18: 3761-3763.
- [8] Ingkaninan K, Ijzerman A P, Verpoorte R. Lutolion, a Compound with Adenosine A₁ Receptor-binding activity, and Chromone and Dihydronaphthalenone Constituents from *Senna siamea* [J]. J Nat Prod, 2000, 63: 315-317.
- [9] 王文静, 张维明, 董小玲, 等. 滇产何首乌药材的化学成分研究 [J]. 云南中医学院学报, 2005, 28 (1): 10-13.
- [10] 饶高雄, 薛咏梅, 惠婷婷, 等. 首乌叶化学成分研究 [J]. 中药材, 2009, 32 (6): 891.

(编辑: 左媛媛)

Studies on Chemical Constituents of the Leaves of *Cassia siamea* Lam *Cassia siamea* Lam

XUE Yong - mei^{1, 2}, WANG Wen - jing², RAO Gao - xiong², CHEN Ye - gao^{1*}

(1. School of Chemistry, Yunnan Normal University, Kunming yunnan 650092;

2. Department of Pharmacy, Yunnan University of TCM, Kunming Yunnan 650500)

[ABSTRACT] Objective: To study the chemical constituents of the leaves of *Cassia siamea* Lam., an ethno-remedy of Dai People in Yunnan. Method: The chemical constituents were isolated and purified by chromatography. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic evidences and physicochemical properties. Result: Six compounds were isolated and identified as 2-Methyl-5-acetyl-7-hydroxy-chromone (1), 4-cis-Acetyl-3, 6, 8-trihydroxy-3-methyl-dihydronaphthalenone (2), Emodin (3), Physcion (4), β -Amyrin (5), β -Sitosterol (6). Conclusion: Compounds 3-6 were isolated from the leaves of *Cassia siamea* Lam. for the first time.

[KEY WORDS] dai ethno-medicine; leaves of *Cassia siamea* Lam; chemical constituents