

金叶子的化学成分研究^{*}

崔涛¹, 杨和金¹, 吕素珍², 杨新义³, 杨顺利¹, 梅双喜¹, 李晋玉^{1△}

(1. 云南省药物研究所, 云南昆明 650111; 2. 玉溪市动物卫生监督所, 云南玉溪 653100;
3. 澄江县凤麓镇兽医站, 云南澄江 652500)

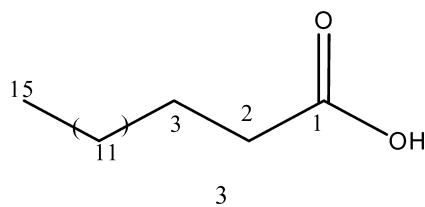
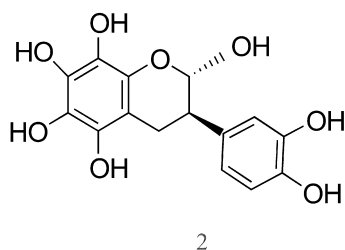
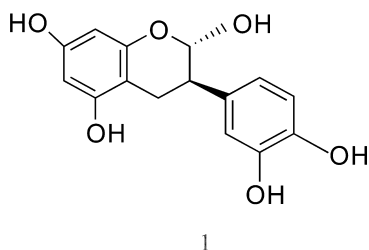
〔摘要〕目的: 研究金叶子 (*Craibiodendron yunnanese* W. W. Smith) 的化学成分。方法: 利用 65% 乙醇提取, 大孔吸附树脂和硅胶柱色谱等方法进行分离纯化, 根据化合物的光谱数据鉴定结构。结果: 从金叶子中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为儿茶素 (catechin) (1), 3,3',4',5,6,7,8 - heptahydroxyflavan (2), 十五碳酸 (3), 槲皮素 (quercetin) (4), 乌苏酸 (3 β - hydroxyurs - 12 - en - 28 - oic - acid) (5), 棕榈酸 (palmitic acid) (6), Benzoic acid, 4 - [2 - (4 - methoxyphenoxy) ethyl] (7)。结论: 化合物 1, 2, 3, 5, 7 为首次从该种植物分离得到。

〔关键词〕金叶子; 化学成分

中图分类号: R284 文献标志码: A 文章编号: 1000-2723(2012)02-0014-04

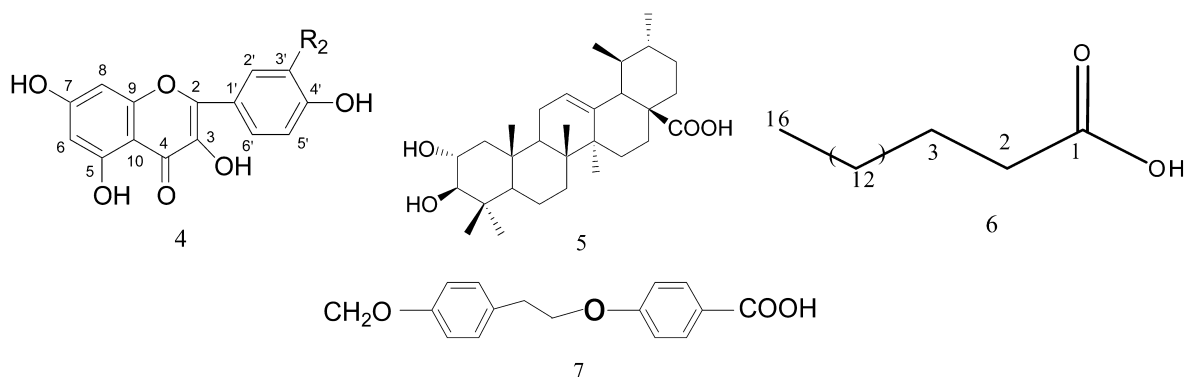
金叶子 (*Craibiodendron yunnanese* W. W. Smith) 为杜鹃花科金叶子属的一种常绿小乔木, 又称云南假木荷、疯姑娘、补骨灵等。金叶子涩, 微辛, 性温, 有毒; 常以叶入药, 有发表温经, 活络止痛之功效, 用于治疗跌打损伤, 风湿麻木, 外感风寒, 也可用于治疗骨折, 瘫痪和胃疼^[1]。李蓉涛等^[2]从金叶子中分离得到了 asebotoxin - III、grayanoyoxin、leucothol、2 α , 3 β - dihydroxyurs - 5, 12 - dien - 28 - oic acid、2 α , 3 β , 23 - trihydroxyurs - 12 - en - 28 - oic acid、槲皮素 - 3 - O - α - 半乳糖吡喃糖苷、槲皮素 - 3 - O - α - 阿拉伯呋喃糖苷、槲皮素 - 3 - O - α - 鼠李吡喃糖苷、山萘酚 - 3 - O - α - 鼠李吡喃糖苷、2, 4 - bis (4 - hydroxyphenyl) - 1, 3 - cyclobutane dicarboxylic acid、proA - 4、 β - 谷甾醇、(Z) - 对羟基桂皮酸、(E) - 对羟基桂皮酸和香草酸; Hua - Ping

Zhang 等^[7]从中分离得到了 craibiotoxins I - VII、craibiosides A and B、grayanotoxin XVIII、lyoniol A、lyoniol B、pieristoxin H 和 grayanoside B; 许宝安等^[3]从金叶子中分离得到 11 α - 羟基 - α - 香树素; 王涛等^[4]从金叶子中分离得槲皮素 - 3 - 木糖 (β - D) 鼠李糖 (α - L) 苷; 许宝安等^[3]从金叶子中分离得槲皮素。为了进一步研究金叶子的化学物质基础, 我们对金叶子化学成分进行研究, 从中分离到 7 个化合物, 经波谱数据及理化常数分析, 7 个化合物分别为化合物儿茶素 (catechin) (1), 3,3',4',5,6,7,8 - heptahydroxyflavan (2), 十五碳酸 (3), 槲皮素 (quercetin) (4), 乌苏酸 (3 β - hydroxyurs - 12 - en - 28 - oic - acid) (5), 棕榈酸 (palmitic acid) (6), Benzoic acid, 4 - [2 - (4 - methoxyphenoxy) ethyl] (7)。



* 收稿日期: 2012-01-13 修回日期: 2012-02-29

作者简介: 崔涛 (1970 ~), 男, 云南宣威人, 高级工程师, 主要从事药物化学及新药筛选研究。△通讯作者: 李晋玉, e-mail: lijinyufish@126.com, Tel: 13888913228。



1 实验仪器与材料

MS 在 VG AUTO spec - 3000 质谱仪上测定, NMR 在 Bruker AM - 400 及 DRX - 500 核磁共振仪上测定, TMS 作为内标, δ 为 ppm, J 为 Hz。HPLC 分析仪器为 HP 1100 型高效液相色谱仪, 色谱柱为 Agilent 公司的 ZORBAX SB - C18 反相柱。拌样用硅胶 (80 - 100 目), 层析用硅胶 (200 - 300 目) 或硅胶 H (10 - 40 μ m) 及薄层层析用硅胶板均为青岛海洋化工厂生产; MCI 填充材料为 MCI - gel CHP - 20P, 大孔吸附树脂为天津化工厂生产的 D101 聚苯乙烯型大孔吸附树脂; 显色剂为 10% H_2SO_4 乙醇液, 加热至斑点显色清晰。

金叶子样品于 2009 年 10 月购于云南省宜良县, 云南省药物研究所资源中心鉴定。

2 提取和分离

干燥金叶子叶 (20kg) 粉碎, 粗粉用 65% 乙醇/水室温浸泡 3 次 (每次 100L 左右), 合并提取液, 回收至无乙醇后, 浓缩成小体积。将金叶子提取溶液加于大孔吸附树脂上, 分别用水, 30%, 60% 和 90% 乙醇洗脱, 收集洗脱液, 蒸干成干浸膏, 分别得样品 1 (30% 乙醇洗脱), 样品 2 (60% 乙醇洗脱) 和样品 3 (90% 乙醇洗脱)。其中样品 2, 还未进行分离工作, 待在下一步的工作中进行。

样品 1 (1323.5g) 2000g 粗硅胶拌样后, 3kg 硅胶进行硅胶柱层析, 氯仿: 甲醇 (1:0 $\rightarrow$ 5:5) 梯度洗脱, TLC 检测合并相同部分, 得 4 个部分: (1-4), 部位 1 为氯仿冲下, 部位 2 为氯仿: 甲醇 (9:1) 洗脱部分, 该部分有大量结晶析出, 经纯化后, 得化合物 1 (365mg), 该部分去除结晶后 (得 4.3g), 6.5g 粗硅胶拌样后, 常压柱层析, 氯仿: 乙酸乙酯 (7:3) 洗脱, 经反复纯化后得化

合物 2 (124mg); 部位 3 为氯仿: 甲醇 (8:2) 洗脱部分, 该部分有大量结晶析出, 经纯化后, 得化合物 4 (274mg); 部位 4 (14.4g) 为氯仿: 甲醇 (7:3) 洗脱部分, 21.6g 粗硅胶拌样后, 常压柱层析, 氯仿: 乙酸乙酯 (5:5) 洗脱, 经反复纯化后得化合物 7 (196mg)。

样品 3 (71g) 140g 粗硅胶拌样后, 1.4kg 硅胶进行硅胶柱层析, 氯仿: 乙酸乙酯 (1:0 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱, TLC 检测合并相同部分, 得 6 个部分: (1-4) 部位 1 为氯仿冲下; 部位 2 (3.5g) 为氯仿: 乙酸乙酯 (9:1) 洗脱部分, 5.0g 粗硅胶拌样后, 常压柱层析, 氯仿: 乙酸乙酯 (10:1) 洗脱, 经反复纯化后得化合物 5 (239mg); 部位 3 为氯仿: 乙酸乙酯 (8:2) 洗脱部分, 该部分有大量结晶析出, 经纯化后, 得化合物 3 (205mg); 部位 4 为氯仿: 乙酸乙酯 (7:3) 洗脱部分, 该部分有大量结晶析出, 经纯化后, 得化合物 6 (187mg)。

3 鉴定

儿茶素 (1):

黄色结晶, mp175 ~ 177 $^{\circ}C$, $FeCl_3$ 试剂反应呈蓝褐色, 分子式为 $C_{15}H_{14}O_6$, EI - MS m/z : 290 $[M]^+$ 。 1H - NMR (500MHz, DMSO) δ : 6.95 (1H, s, H - 2'), 6.77 (1H, d, J = 7.8Hz, H - 6'), 6.73 (1H, d, J = 7.8Hz, H - 5'), 5.92 (1H, d, J = 1.4Hz, H - 6), 5.89 (1H, d, J = 1.4Hz, H - 8), 4.82 (1H, d, J = 7.2Hz, H - 2), 3.30 (1H, m, H - 3), 2.85 (1H, dd, J = 15.6, 4.8Hz, H - 4a) 和 2.71 (1H, dd, J = 15.6, 7.8Hz, H - 4b); ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ : 83.8 (d, C - 2), 71.4 (d, C - 3), 33.2 (t, C - 4), 123.3 (s, C - 5), 161.3 (d, C - 6), 100.3 (s, C - 7), 161.6 (d, C - 8), 99.8 (s, C - 9), 161.9 (s, C - 10), 136.2 (s, C - 1'), 119.2 (d, C - 2'), 149.7 (s, C - 3'), 149.9 (s,

C-4'), 123.3 (d, C-5'), 119.8 (d, C-6'), 根据以上数据鉴定 1 的结构为儿茶素 (catechin)^[5]。

3,3',4',5,6,7,8-heptahydroxyflavan(2):

棕红色固体, mp 260℃, 三氯化铁显深蓝色, 盐酸-镁粉反应阴性。UV (MeOH): 226, 284nm; IR KBr: 3438, 2926, 1620, 1452, 1360cm⁻¹; 分子式为: C₁₅H₁₄O₈, ¹H-NMR(500MHz, CD₃OD) δ: 2.27(1H, brs, H-2), 2.70(2H, dd, H-4), 2.87(2H, dd, H-4), 6.99(1H, s, H-2'), 6.83(1H, d, H-5'), 6.78(1H, d, H-6'); ¹³C-NMR(125MHz, C₅D₅N) δ: 879.8(d, C-2), 67.3(d, C-3), 29.3(t, C-4), 157.6(s, C-5), 132.3(s, C-6), 157.9(s, C-7), 132.3(s, C-8), 157.3(s, C-9), 100.0(s, C-10), 129.8(s, C-1'), 115.3(d, C-2'), 145.7(s, C-3'), 145.9(s, C-4'), 115.9(d, C-5'), 119.4(d, C-6'), 根据以上数据鉴定 2 的结构为 3,3',4',5,6,7,8-heptahydroxyflavan^[6]。

十五碳酸(3):

为白色粉末, mp 55~57℃, 分子式为: C₁₅H₃₀O₂, EI-MS m/z: 242[M⁺], IR_v_{max} (KBr): 3511, 3407(OH), 1713(C=O), 1365(C-O)cm⁻¹; ¹H-NMR(500MHz, DMSO) δ: 2.35(2H, t, J=6.5Hz, H-2), 1.64(2H, m, H-3), 1.25-1.30(22H, m, H-4~H-14), 0.88(3H, t, H-15); ¹³C-NMR(100MHz, DMSO) δ: 80(s, C-1), 34.0(t, C-2), 31.8(t, C-3), 29.7-29.0(m, C-4-C-12), 24.6(C-13), 22.7(t, C-14), 14.1(q, C-15)。根据以上数据鉴定 3 的结构为十五碳酸^[7]。

槲皮素(4):

黄色针状结晶, mp 312~314℃, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 分子式为: C₁₅H₁₀O₇。ESI-MS m/z: 303[M+H]⁺; ¹H-NMR(400MHz, DMSO) δ: 7.72(1H, d, J=2.0Hz, H-2'), 7.61(1H, dd, J=8.5, 2.0Hz, H-6'), 6.87(1H, d, J=8.5Hz, H-5'), 6.37(1H, d, J=2.0Hz, H-8), 6.16(1H, d, J=2.0Hz, H-6); ¹³C-NMR(100MHz, MeOD) δ: 148.0(s, C-2), 137.2(s, C-3), 177.3(s, C-4), 162.5(s, C-5), 99.2(d, C-6), 165.6(s, C-7), 94.4(d, C-8), 158.2(s, C-9), 104.5(s, C-10), 121.6(s, C-1'), 116.0(d, C-2'), 146.2(s, C-3'), 148.8(s, C-4'), 116.2(d, C-5'), 116.3(d, C-6')。根据以上数据鉴定 4 的结构为槲皮素^[8]。

乌苏酸(5):

白色针状晶体, mp 285.6~287.0℃, 硫酸-香兰醛显紫色, 分子式为: C₃₀H₄₈O₃, ESI-MS m/z: 479[M+23]; IR_v_{max} (KBr): 3435, 2964, 2928, 2871, 1688, 1456, 1387, 1032, 998, 951, 875, 850, 821, 660cm⁻¹; ¹H-NMR(500MHz, C₅D₅N) δ: 0.88(br. s, H-30), 0.94(m, H-20), 0.95(d, J=5.9, H-29), 0.98(t, H-7), 1.00(s, H-24), 1.02(m, H-15), 1.05(s, H-25), 1.22(s, H-27), 1.23(s, H-26), 1.24(m, H-21), 1.36-1.45(m, H-7), 1.55(m, H-6), 1.82(m, H-5), 1.93(m, H-9), 1.94(m, H-22), 1.97(m, H-16), 2.11(m, H-11), 2.32(m, H-1), 2.62(m, H-15), 2.64(d, J=11.4, H-18), 3.44(d, J=10.5, H-23), 4.99(m, H-2), 5.48(m, H-3), 5.78(s, H-12), 8.71(br. s, H-28); ¹³C-NMR(125MHz, C₅D₅N) δ: 39.1(t, C-1), 28.2(t, C-2), 78.2(d, C-3), 39.4(s, C-4), 55.9(d, C-5), 18.9(t, C-6), 33.6(t, C-7), 38.6(s, C-8), 48.1(d, C-9), 37.5(s, C-10), 23.7(t, C-11), 125.7(d, C-12), 139.3(s, C-13), 42.6(s, C-14), 28.8(t, C-15), 25.0(t, C-16), 48.1(s, C-17), 53.6(d, C-18), 39.5(d, C-19), 39.1(d, C-20), 33.6(t, C-21), 37.5(t, C-22), 28.9(q, C-23), 15.7(q, C-24), 16.6(q, C-25), 17.5(q, C-26), 24.0(q, C-27), 180.0(s, C-28), 17.6(q, C-29), 21.5(q, C-30)。根据以上数据鉴定 5 的结构为乌苏酸^[9]。

棕榈酸(6):

白色晶体, mp 63~64℃, 分子式为: C₁₆H₃₂O₂, ESI-MS m/z: 257[M⁺+1], 239, 221, 211, 71, 57; ¹H-NMR(500MHz, CDCl₃) δ: 0.88(3H, t, H-16), 1.30(24H, brd, H-(4-15)), 1.63(2H, m, H-3), 2.35(2H, t, H-2), 7.26(1H, s, COOH); ¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃) δ: 179.96(s, C-1), 33.99(t, C-2), 31.90(t, C-3), 30.00-29.00(C-(4-13)), 24.64(t, C-14), 22.67(t, C-15), 14.11(q, C-16)。根据以上数据鉴定 6 的结构为棕榈酸^[10]。

Benzoic acid, 4-[2-(4-methoxyphenoxy)ethyl](7):

白色晶体, 分子式为: C₁₆H₁₆O₄, EI-MS m/z: 272[M⁺], 239, 121, 107, 92, 77; ¹H-NMR(400MHz, C₅D₅N) δ: 7.97(2H, d, J=8.3Hz, H-2,

H-6), 7.13 (2H, d, $J = 8.3\text{ Hz}$, H-3, H-5), 6.91 (2H, d, $J = 8.3\text{ Hz}$, H-2', H-6'), 6.79 (2H, d, $J = 8.3\text{ Hz}$, H-3', H-5'), 3.85 (3H, s, H-7'), 4.46 (2H, t, $J = 8.3\text{ Hz}$, H-1''), 2.99 (1H, t, $J = 15.9\text{ Hz}$, H-2''), $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ (100MHz, MeOD) δ : 129.8 (s, C-1), 113.6 (d, C-2, C-6), 130.1 (d, C-3, C-5), 163.4 (s, C-4), 166.6 (s, C-7), 154.4 (s, C-1'), 131.6 (d, C-2', C-6'), 115.4 (d, C-3', C-5'), 122.5 (s, C-4'), 55.4 (q, C-7'), 65.6 (t, C-1''), 34.4 (t, C-2'')。根据以上数据鉴定7的结构为 Benzoic acid, 4-[2-(4-methoxyphenoxy)ethyl]。

[参考文献]

- [1] 陈冀胜, 郑硕. 中国有毒植物 [M]. 北京: 科学出版社, 1987: 216-229.
- [2] R. T. Li, J. Y. Li, J. K. Wang, Z. Y. Zhu, H. D. Sun. Chemistry constituents from Craibiodendron yunnanense [J]. Acta Botanica Yunnanica, 2005, 27 (5): 565-571.
- [3] 许宝安, 舒晔, 张明哲. 金叶子黄酮类成分的研究 [J]. 北京大学学报 (自然科学版), 1996, 32 (6): 699-702.
- [4] 王涛, 杨嘉, 李宏, 等. 金叶子甙 A 的分离和结构鉴定 [J]. 植物学报, 1997, 39 (1): 82-84.
- [5] Nahrsted A, Proksch P, Conn EE. Dhurrin, (-) - catechin, fla-vonol glycosides and flavones from Chamaebatia foliolosa [J]. Phytochemistry, 1979, 18: 867-869.
- [6] Fortune Moyo, Berhanu A. Gashe, Runner R. T. Majinda, A new flavan from Elephantorrhiza goetzei [J]. Fitoterapia, 1990, 70: 412-416
- [7] Hansen R P, Shorland F B, Cooke N J. The occurrence of n-pentadecanoic acid in hydrogenated mutton fat [J]. Biochem J, 1954, 58 (4): 516-517.
- [8] Beck PD D B, Dijoux M G, Cartier G, et al. 1 Quercintrin 3'-sul-phate from leaves of Leea guinensis [J]. Phytochemistry, 1998, 47 (6): 1171.
- [9] T. N. Misra, R. S. Singh, T. N. Ojha, and J. Upadhyay. Chemical Constituents of Hyptis suaveolens. Part I [J]. Spectral and Biological Studies on a Triterpene Acid. Journal of natural products, 1981, 44 (6): 735-738.
- [10] Sadtler Standard Cabron-13 NMR Spectra [M]. Vols 21-24. 4604.

(编辑: 迟越)

Chemical Constituents of Craibiodendron yunnanese W. W. Smith

CUI Tao, YANG He-jing, LV Su-zheng,

YANG Xin-yi, YANG Shun-li, MEI Suan-xi, LI Jin-yu

(Yunnan Institute of Materia Medica, Kunming Yunnan, 650111)

[**ABSTRACT**] Objective: To study the chemical constituents of the leaves of Craibiodendron Yunnanese W. W. Smith. Method: The chemical constituents of Craibiodendron yunnanese W. W. Smith were extracted by 65% ethanolic. Then the chemical constituents were isolated and purified by Diaion and silica gel. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic evidences and physicochemical properties. Result: seven compounds were isolated and identified as catechin (1), 3,3',4',5,6,7,8-heptahydroxyflavan (2), Pentadecanoic acid (3), quercetin (4), 3 β -hydroxyurs-12-en-28-oic-acid (5), palmitic acid (6), Benzoic acid, 4-[2-(4-methoxyphenoxy)ethyl] (7). Conclusion: Compounds 1,2,3,5,7 were isolated from the leaves of Craibiodendron yunnanese W. W. Smith for the first time.

[**KEY WORDS**] craibiodendron yunnanese W. W. Smith; chemical constituents