

海南大风子叶化学成分研究

李雪晶¹, 谢 洲¹, 王跃虎², 晏永明², 裴 刚¹, 周小江^{1*}

(1. 湖南中医药大学, 湖南 长沙 410208; 2. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

摘要 目的: 研究海南大风子叶的化学成分。方法: 采用硅胶柱层析和 Sephadex LH-20 凝胶柱层析进行分离纯化, 通过理化性质和波谱数据分析进行结构鉴定。结果: 从海南大风子叶的乙酸乙酯浸膏中分离了 9 个化合物, 分别鉴定为: 粘霉烯醇(I)、羊齿烯醇(II)、羽扇豆醇(III)、 α -香树素(IV)、2,9-二甲基-2,8-癸二烯(V)、植烯(VI)、植醇(VII)、3,7,11,15-四甲基-4,2-十六烷二醇(VIII)、3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛(IX)。结论: 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词 海南大风子; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R284.1/R284.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4454(2012)11-1782-03

Study on the Chemical Constituents from the Leaf of *Hydnocarpus hainanensis*

LI Xue-jing¹, XIE Zhou¹, WANG Yue-hu², YAN Yong-ming², PEI Gang¹, ZHOU Xiao-jiang¹

(1. Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract Objective: To study the chemical constituents from the leaf of *Hydnocarpus hainanensis*. Methods: Compounds were isolated and purified by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography, their structures were identified by spectroscopic analysis. Results: Nine compounds were isolated and identified as glutinol(I), fernenol(II), lupeol(III), α -armylin(IV), 2,9-dimethyldeca-2,8-diene(V), phytol(VI), phytol(VII), 3,7,11,15-tetramethylhexadecane-4,2-diol(VIII), 3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyde(IX). Conclusion: All the compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words *Hydnocarpus hainanensis*(Merr.) Sleum. ; Chemical constituents; Structure identification

海南大风子 *Hydnocarpus hainanensis* (Merr.) Sleum. 是海南省的特有植物, 其种子是中药“大风子”, 具有祛风燥湿、攻毒杀虫的功效, 用于治疗麻风、杨梅疮、疥癣、酒糟鼻、痤疮, 同时是一味傣族习用药, 又名“麻补罗勐泰、麻补罗、吗补罗”, 主要用于治疗麻风、疥癣、梅毒、湿疹, 其叶在民间也药用^(1,2)。海南大风子中主要含有黄酮、酚苷等成分^(3,5)。为了开发利用海南大风子叶这一可再生资源, 笔者采用硅胶、反相硅胶、Sephadex LH-20 等柱色谱对海南大风子叶的化学成分进行研究, 从其乙酸乙酯浸膏中分离了 9 个化合物, 分别鉴定为: 粘霉烯醇(I)、羊齿烯醇(II)、羽扇豆醇(III)、 α -香树素(IV)、2,9-二甲基-2,8-癸二烯(V)、植烯(VI)、植醇(VII)、3,7,11,15-四甲基-4,2-十六烷二醇(VIII)、3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛(IX)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AM-400 和 Bruker DRX-500 核磁共振波谱仪(TMS 为内标); EYELA N-1001 型旋转蒸发仪

(东京理化器械株式会社); Sephadex LH-20 凝胶(Amersham Biosciences 公司); RP-18 反相硅胶(40 ~ 63 μ m, Daiso 公司); 柱色谱硅胶(200 ~ 300 目)、硅胶 H 和薄层色谱硅胶 GF₂₅₄(青岛海洋化工厂); 所用试剂均为分析纯。海南大风子叶于 2009 年 10 月采自海南省文昌市铜鼓岭, 经周小江副教授鉴定为大风子科植物海南大风子 *Hydnocarpus hainanensis* (Merr.) Sleum. 的干燥叶。

2 提取与分离

海南大风子叶 10 kg, 加 70% 甲醇回流提取 2 次(80 L $\times$ 2), 每次 2 h, 滤过, 合并提取液, 减压回收甲醇, 加水混悬, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 减压回收相应的溶剂得各部分浸膏。乙酸乙酯部分浸膏 160 g, 经正相硅胶柱层析、反相硅胶柱层析、Sephadex LH-20 凝胶柱层析等方法, 从中分离了化合物 I (23 mg)、II (40 mg)、III (28 mg)、IV (8 mg)、V (145 mg)、VI (5 mg)、VII (17 mg)、VIII (5 mg)、IX (4 mg)。

3 结构鉴定

收稿日期: 2012-08-06

基金项目: 湖南省教育厅资助项目(10C1037)

作者简介: 李雪晶(1973-), 女, 博士, 讲师, 主要从事中药有效成分研究; E-mail: 770974128@qq.com。

* 通讯作者: 周小江, E-mail: gale9888@163.com。

化合物 I: 白色固体, 易溶于氯仿、乙酸乙酯。¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ: 5.71 ~ 5.54(1H, d, *J* = 5.32 Hz, H-6), 3.46(1H, br s, H-3), 1.16(3H, s, H-30), 1.13(3H, s, H-24), 1.09(3H, s, H-28), 1.04(3H, s, H-23), 1.00(3H, s, H-26), 0.98(3H, s, H-27), 0.95(3H, s, H-29), 0.94(3H, s, H-30), 0.84(3H, s, H-25); ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) δ: 23.56(s, C-1), 18.14(s, C-2), 76.24(s, C-3), 39.42(s, C-4), 14.15(s, C-5), 121.95(s, C-6), 27.74(s, C-7), 42.97(s, C-8), 34.98(s, C-9), 49.60(s, C-10), 34.75(s, C-11), 30.27(s, C-13), 40.73(s, C-14), 32.35(s, C-15), 37.74(s, C-16), 30.00(s, C-17), 47.32(s, C-18), 35.94(s, C-19), 28.17(s, C-20), 34.47(s, C-21), 39.20(s, C-22), 28.91(s, C-23), 25.39(s, C-24), 16.14(s, C-25), 18.18(s, C-26), 32.49(s, C-27), 18.41(s, C-28), 34.47(s, C-29), 31.97(s, C-30)。HSQC 谱提示八个甲基碳和它们所对应的氢: 28.91/1.04; 25.39/1.13; 16.14/0.84; 18.18/1.0; 32.49/0.98; 18.41/1.09; 34.47/0.95; 31.97/1.16。COSY 谱上可以看出 H-6 和 H-7、H-6 和 H-7、H-10 和 H-25、H-10 和 H-11 相关。HMBC 提示主要相关: H-1/C-23/C-24/C-5/C-1; H-6/C-1/C-10/C-14。以上数据分析, 结合与文献^[6]比对, 确定该化合物为粘霉烯醇。

化合物 II: 白色固体, 易溶于氯仿。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 5.29(1H, s, H-11), 3.20(1H, dd, *J* = 10.0, 5.8 Hz, H-3), 1.06(3H, s, H-25), 0.95(3H, s, H-23), 0.87(3H, s, H-24), 0.80(3H, s, H-27), 0.75(3H, s, H-28), 0.72(3H, s, H-26), 0.89(3H, d, *J* = 6.6 Hz), 0.83(3H, d, *J* = 6.6 Hz); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 39.3(C-1, t), 28.2(C-2, t), 79.1(C-3, d), 39.3(C-4, s), 44.2(C-5, d), 19.1(C-6, t), 17.9(C-7, t), 39.9(C-8, d), 151.0(C-9, s), 37.7(C-10, s), 116.1(C-11, d), 36.7(C-12, t), 37.6(C-13, s), 36.7(C-14, s), 29.2(C-15, t), 36.1(C-16, t), 42.9(C-17, s), 51.9(C-18, d), 20.1(C-19, t), 28.1(C-20, t), 59.6(C-21, d), 30.8(C-22, t), 27.4(C-23, q), 15.0(C-24), 25.2(C-25, q), 15.3(C-26, q), 15.8(C-27, q), 13.9(C-28, q), 23.0(C-29, q), 22.1(C-30, q)。以上数据与文献^[7]报道基本一致, 故确定该化合物为羊齿烯醇。

化合物 III: 白色固体, 易溶于氯仿。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 3.19(1H, br s, H-3), 0.77(3H, s, H-23), 0.79(3H, s, H-24), 0.95(3H, s, H-25), 0.93(3H, s, H-26), 0.85(3H, s, H-27), 1.01(3H, s,

H-28), 1.66(3H, s, H-30), 4.55 ~ 4.65(2H, d, H-29); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 38.81(s, C-1), 27.44(s, C-2), 78.92(s, C-3), 38.64(s, C-4), 55.22(s, C-5), 17.96(s, C-6), 34.21(s, C-7), 39.95(s, C-8), 50.36(s, C-9), 37.27(s, C-10), 20.86(s, C-11), 25.05(s, C-12), 37.97(s, C-13), 42.95(s, C-14), 27.38(s, C-15), 35.52(s, C-16), 42.83(s, C-17), 48.22(s, C-18), 47.94(s, C-19), 150.92(s, C-20), 29.77(s, C-21), 40.31(s, C-22), 27.95(s, C-23), 15.35(s, C-24), 16.09(s, C-25), 15.92(s, C-26), 14.49(s, C-27), 18.27(s, C-28), 19.32(s, C-30)。以上数据与文献^[8]报道基本一致, 故确定该化合物为羽扇豆醇。

化合物 IV: 白色固体, 易溶于乙酸乙酯、氯仿。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 5.55(1H, s, H-12), 3.40(1H, br s, H-3), 2.01(1H, d, *J* = 12.9 Hz, H-18), 1.07(3H, s, H-27), 0.98(3H, s, H-28), 0.93(3H, s, H-25), 0.85(3H, s, H-26), 0.82(6H, d, *J* = 5.7 Hz, H-23, 24), 0.76(3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-30), 0.71(3H, s, H-29); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 140.94(s, C-13), 120.98(s, C-12), 75.35(s, C-3), 59.00(s, C-18), 50.71(s, C-5), 49.20(s, C-9), 43.22(s, C-20), 41.76(s, C-14), 39.80(s, C-8), 38.28(s, C-10), 37.58(s, C-4), 34.38(s, C-22), 33.79(s, C-17), 33.11(s, C-1), 29.76(s, C-19), 28.22 ~ 27.78(t, C-7, 21, 28), 27.29(s, C-2), 26.74(s, C-16), 24.45(s, C-23), 23.02(s, C-11), 21.90(s, C-30), 20.93(s, C-27), 18.89(s, C-15), 16.94(d, C-6, 26), 15.04(s, C-29), 14.72(s, C-25), 13.98(s, C-24)。以上数据与文献^[9]报道基本一致, 故确定该化合物为 α-香树素。

化合物 V: 淡黄色油状物, 易溶于氯仿、乙酸乙酯。¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ: 5.12(2H, br t, *J* = 5.9 Hz, H-3, 8), 2.1 ~ 2.0(6H, br s, 2 × -CH₃), 0.98(4H, m, H-4, 7), 1.68(6H, br s, 2 × -CH₃), 1.6(4H, d, H-5, 6); ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) δ: 135.14(s, C-2, 9), 124.93(s, C-3, 8), 32.13(s, C-5, 6), 26.29(s, C-4, 7), 23.33(s, C-1, 10), 15.91(s, C-2', 9')。以上数据与文献^[10]报道基本一致, 故确定该化合物为 2,9-二甲基-2,8-萘二烯。

化合物 VI: 淡紫色油状物, 易溶于乙酸乙酯、氯仿。¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ: 9.99(1H, d, *J* = 8.34 Hz, -CHO), 5.88(1H, d, *J* = 8.30 Hz, H-2), 2.25 ~ 2.17(2H, m, H-4), 2.16(3H, d, *J* = 3.6 Hz, H-3'), 1.54(1H, ddt, *J* = 24.4, 13.5, 6.7 Hz, H-15),

1.47~1.35(2H, m, H-5), 1.34~1.21(4H, m, H-9, 13), 1.20~1.09(2H, m, H-14), 1.09~1.01(3H, m, H-8b, H-10b, 12a), 1.01~0.91(3H, m, H-8a, 10a, H-12b), 0.86(15H, qd, $J=7.5$ A. 7 Hz, H-7', 11', 15', 16, 7, 11, 15); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 191.17(s, C-1), 130.82(s, C-3), 127.29(s, C-2), 40.91(s, C-4), 39.34(s, C-14), 37.31(d, C-6, 8, 12), 36.52(s, C-10), 32.68(d, C-7, 11), 27.93(s, C-15), 25.27~23.90(t, C-5, 9, 13), 22.60(d, C-15', 16), 19.62(d, C-7', 11'), 17.45(s, C-3'). 以上数据与文献^[11]报道基本一致, 故确定该化合物为植烯。

化合物Ⅶ: 淡黄色油状物, 易溶于氯仿、乙酸乙酯。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.34(1H, br t, $J=7.4$ Hz, H-2), 4.08(2H, d, $J=6.9$ Hz, H-1), 1.97~1.87(2H, m, H-4), 1.03~0.94(2H, m, H-7, 11), 1.64~1.56(3H, m, 3'-CH₃), 1.49~1.41(1H, m, H-15), 1.40~1.26(6H, m, H-5, 9, 13), 1.26~1.11(m, 10H, H-6, 8, 10, 12, 14), 1.11~1.04(3H, m, 3'-CH₃), 0.82~0.76(12H, m, 7'-CH₃, 11'-CH₃, 15'-CH₃, 16'-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 140.20(s, C-3), 122.99(s, C-2), 59.32(s, C-1), 39.79(s, C-4), 39.29(s, C-14), 37.37~37.17(t, C-8, 12, 10), 36.58(s, C-6), 32.66(d, C-7, 11), 27.89(s, C-15), 25.05(s, C-5), 24.71(s, C-13), 24.39(s, C-9), 22.59(d, C-16, 15'), 19.65(d, C-7', 11'), 16.09(s, C-3'). 以上数据与文献^[12]报道基本一致, 确定该化合物为植醇。

化合物Ⅷ: 无色油状物, 易溶于氯仿。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.92~3.72(1H, m, -CH-O), 3.68~3.58(2H, m, -CH₂-O), 2.90(2H, br s, -OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 62.71(s, C-2), 61.42(s, C-1), 39.35(s, C-14), 38.77(s, C-3), 37.57~37.08(t, C-8, 10, 12), 36.90(s, C-6), 32.74(d, C-7, 11), 29.64(s, C-4), 27.93(s, C-15), 24.58(d, C-15, 15'), 22.94~22.22(t, C-5, 9, 13), 19.64(d, C-7', 11'), 16.72(s, C-3'). 以上数据与文献^[13]报道基本一致, 故确定该化合物为3, 7, 11, 15-四甲基-1, 2-十六烷二醇。

化合物Ⅸ: 白色固体, 易溶于甲醇、丙酮。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 9.69(1H, s, -CHO), 7.18(2H, s, H-2, 6), 3.86(6H, s, 2 $\times$ -OCH₃)。以上数据与文献^[14]报道基本一致, 故确定该化合物为3, 5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛。

参 考 文 献

- [1] 贾敏如, 李星炜. 中国民族药志要[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2005: 333.
- [2] 韦唯, 周小江, 戴莉香, 等. 海南大风子叶的形态解剖学研究[J]. 亚太传统医药, 2011, 7(3): 30-31.
- [3] Shi HM, Yao ZR, Chai XY, et al. A new phenolic glycoside from the stems of *Hydnocarpus hainanensis* [J]. *Natural Products Research*, 2008, 22(7): 633-637.
- [4] 李辉, 左文健, 梅文莉, 等. 海南大风子枝条的化学成分研究[J]. 中国药物化学杂志, 2011, 21(2): 144-146.
- [5] 梅文莉, 李辉, 钟惠民, 等. 海南大风子活性成分研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2011, 19(4): 351-354.
- [6] Nighat Sultana, Farzana Akhter, Farzana Nighat, et al. Phytochemical Studies on *Adhatoda vasica* Nees [J]. *Natural Product Letters*, 1997, 10(4): 249-256.
- [7] 王忠昭. 半红树植物黄槿的化学成分及其生物活性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009: 39-40.
- [8] 白玉华, 于辉, 常乃丹, 等. 日本苦苣菜的化学成分[J]. 中国药科大学学报, 2008, 39(3): 279-281.
- [9] 钟海军, 罗士德, 王惠英, 等. 万丈深的化学成分[J]. 云南植物研究, 1999, 21(4): 531-534.
- [10] Vincenzo Piccialli, Nicola Borbone, Giorgia Oliviero. Ruthenium-catalyzed oxidative cyclization of 1, 7-dienes. A novel diastereoselective synthesis of 2, 7-disubstituted trans-oxepane diols [J]. *Tetrahedron Letters*, 2007, 48(29): 5131-5135.
- [11] 袁兆慧, 韩丽君, 范晓, 等. 红藻小珊瑚藻化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(21): 1787-1789.
- [12] 王刚, 刘劲松, 李红艳, 等. 檀木化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(2): 267-269.
- [13] Michael E Jung, Ching-Yang Liu. Efficient Synthesis of a Head-to-Head Isoprenoid Geochemical Biomarker from Phytol [J]. *Organic Chemistry*, 1986, 51(26): 5446-5447.
- [14] 尹宏权, 齐秀兰, 华会明, 等. 云木香化学成分研究[J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(4): 217-220.

《中药材》杂志为美国《化学文摘(网络版)》收录期刊。