中国中药杂志
China Journal of Chinese Materia Medica

麻疯树酚性成分研究

徐俊驹[1,2]，谭宁华[1*]

(1. 中国科学院 昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室，云南 昆明 650201；2. 云南农业大学 烟草学院，云南 昆明 650201)

[摘要] 目的：研究麻疯树 *Jatropha curcas* 中的化学成分。方法：采用硅胶和 HPLC 等色谱手段进行化学成分的分离纯化，根据波谱数据鉴定化合物结构。结果：从麻疯树茎的甲醇提取物中分得 14 个酚性化学成分，其结构分别鉴定为 5,4′-二甲羟基-3,7,3′-三甲氧基黄酮(1)，5,3′,4′-三羟基-3,7-二甲氧基黄酮(2)，槲皮素-3-甲醚(3)，5,6,7-三甲氧基香豆素(4)，5-羟基-6,7-二甲氧基香豆素(5)，异莨菪亭(6)，ω-hydroxypropioquaiacone(7)，松柏醛(8)，3,5-二羟基-4-甲氧基苯甲醛(9)，香草酸(10)，异香草醛(11)，对羟基苯甲醛(12)，升麻素(13)，(*E*)-3-羟基-5-甲氧基芪(14)。结论：化合物 1～4,6～14 为首次从该属植物中分离得到。

[关键词] 大戟科；麻疯树；酚性成分

麻疯树 *Jatropha curcas* 别名小桐子，为大戟科 Euphorbiaceae 麻疯树属 *Jatropha* 植物，原产美洲热带，现分布于全球热带地区。我国福建、台湾、广东、海南、广西、贵州、四川、云南等省区有栽培，少量为野生[1-3]。其茎皮、叶、根有散瘀消肿、止血止痒、止吐、止痛、解痉、杀虫利尿的功效，外用治疗跌打肿痛、创伤出血、皮肤瘙痒、麻疯、痢疾、慢性溃疡、关节挫伤、阴道滴虫、湿疹、脚癣；种子有泻下、催吐的功能[3]。目前从该种植物中分到二萜、环肽、黄酮、生物碱等成分[4-5]。作者在前期的研究工作中已报道了该植物中的木脂素和二萜类成分[6-7]。通过进一步的研究，本实验从麻疯树茎的甲醇提取物的乙酸乙酯部分分离得到 14 个酚性化学成分，其中化合物 1～4,6～14 为首次从该属植物中分离得到。

1 材料

X-4 数字显示显微熔点测定仪(温度计未校正)，VG Autospec-3000 型质谱仪，Bruker AM-400 和 DRX-500 核磁共振仪(TMS 为内标)。薄层色谱和柱色谱硅胶均为青岛美高化工厂生产，Agilent 1100 HPLC 半制备柱(YMC-Pack，ODS-A)，反相色谱柱(RP-18)，MCI 色谱柱(CHP-20P)，所用试剂为色谱纯和分析纯。麻疯树 *J. curcas* 采于云南昆明禄劝县，由中国科学研究院昆明植物研究所龙春林研究员鉴定。

2 提取分离

干燥的麻疯树茎 35 kg，切碎，用甲醇溶液热提 3 次，减压蒸馏，得浸膏 1 kg；将浸膏溶于蒸馏水中，分别用乙酸乙酯、正丁醇萃取，回收溶剂，得乙酸乙酯部分 220 g；用氯仿-丙酮(9∶1～1∶1)对乙酸乙酯部分进行硅胶柱色谱分离，梯度洗脱，然后经 MCI 柱色谱脱色，得到 7 个部分(F1～F7)；对 F1(20 g)进行反相色谱柱(Rp-18)色谱，用 20%～100% 甲醇梯度洗脱，再经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮，4∶1)分离、HPLC(35% 乙腈)分离，得到化合物 **4**(3.5 mg)，**11**(13 mg)，**14**(3 mg)；对 F2(10 g)进行反相色谱柱(Rp-18)色谱，用 20%～100% 甲醇梯度洗脱，再经硅胶柱色谱(氯仿-丙酮，30∶1；氯仿-乙酸乙酯，10∶1；石油醚-丙酮，4∶1)分离，HPLC(35% 乙腈)分离，得到化合物 **5**(50 mg)，**8**(11 mg)；对 F3(15 g)进行反相色谱柱(Rp-18)色谱，用 20%～100% 甲醇梯度洗脱，再经硅胶柱色谱(石油醚-丙酮，2∶1，4∶1；石油醚-乙酸乙酯，1∶2)分离，HPLC(40%～50% 甲醇)分离，得到化合物 **6**(84 mg)，**9**(2 mg)，**12**(17 mg)，**1**(5 mg)；对 F4(23 g)进行反相色谱柱(Rp-18)色谱，用 20%～100% 甲醇梯度洗脱，再经硅胶柱色谱(石油醚-乙酸乙酯，1∶1；氯仿-丙酮，4∶1；石油醚-丙酮，

[稿件编号] 20120417002
[基金项目] 国家自然科学基金项目(31000159)；国家杰出青年科学基金项目(30725048)；国家重点基础研究发展计划(973)项目(2009CB522300)，云南省教育厅基金项目(2010Y337)
[通信作者] * 谭宁华，研究员，博士生导师，Tel：(0871)5223800；Fax：(0871)5223800，E-mail：nhtan@mail.kib.ac.cn
[作者简介] 徐俊驹，博士，副教授，从事植物化学成分研究，E-mail：junjuxu007@126.com

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

4∶1) 分离，得到化合物 **7**(11 mg)，**10**(12 mg)；对 F7 (11 g) 进行反相色谱柱(Rp-18) 色谱，用 20% ~ 100% 甲醇梯度洗脱，再经硅胶柱色谱(氯仿-乙酸乙酯，1∶1；石油醚-丙酮，1∶1) 分离，HPLC(30% 甲醇) 分离，得到化合物 **2**(9 mg)，**3**(20 mg)，**13**(4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色针状晶体(氯仿)；mp 172 ~ 175 °C；EI-MS *m/z* 344($M^{+\cdot}$)；^{1}H-NMR($CDCl_3$，400 MHz) δ：12.65(1H，s，5-OH)，7.70(1H，d，*J* = 2.0 Hz，H-2′)，7.67(1H，dd，*J* = 2.0，8.5 Hz，H-6′)，7.04(1H，d，*J* = 8.5 Hz，H-5′)，6.45(1H，d，*J* = 2.1 Hz，H-8)，6.36(1H，d，*J* = 2.1 Hz，H-6)，6.00(1H，s，4′-OH)，3.98，3.88，3.86(各 3H，s，-OCH_3)；^{13}C-NMR($CDCl_3$，100 MHz) δ：178.7(C-4)，165.4(C-7)，162.0(C-5)，156.7(C-9)，155.9(C-2)，148.3(C-4′)，146.3(C-3′)，138.8(C-3)，122.7(C-1′)，122.4(C-6′)，114.6(C-5′)，110.8(C-2′)，106.0(C-10)，97.8(C-6)，92.2(C-8)，60.2(3-OCH_3)，56.1(3′-OCH_3)，55.8(7-OCH_3)。以上数据与文献[8-9]对照，确定该化合物为 5，4′-二甲基-3，7，3′-三甲氧基黄酮(5，4′-dihydroxy-3，7，3′-trimethoxyflavone)。

化合物 2 黄色粉末；EI-MS *m/z* 330($M^{+\cdot}$)；^{1}H-NMR(CD_3OD，400 MHz) δ：7.69(1H，d，*J* = 2.2 Hz，H-2′)，7.57(1H，d，*J* = 2.2，8.5 Hz，H-6′)，6.97(1H，d，*J* = 8.5 Hz，H-5′)，6.70(1H，*J* = 2.2 Hz，H-8)，6.33(1H，*J* = 2.2 Hz，H-6)，3.94(3H，s，3-OCH_3)，3.88(3H，s，7-OCH_3)；^{13}C-NMR(CD_3OD，100 MHz) δ：179.3(C-4)，166.3(C-7)，162.5(C-5)，157.5(C-9)，157.2(C-2)，149.8(C-4′)，146.3(C-3′)，139.1(C-3)，122.1(C-1′)，121.6(C-6′)，116.6(C-5′)，116.5(C-2′)，106.3(C-10)，98.3(C-6)，92.6(C-8)，60.0(3-OCH_3)，56.4(7-OCH_3)。与文献[10-11]对照，确定该化合物为 5，3′，4′-三羟基-3，7-二甲氧基黄酮(5，3′，4′-trihydroxy-3，7-dimethoxyflavone)。

化合物 3 黄色粉末；EI-MS *m/z* 316($M^{+\cdot}$)；^{1}H-NMR(CD_3OD，400 MHz) δ：7.60(1H，s，H-2′)，7.47(1H，d，*J* = 8.0 Hz，H-6′)，6.87(1H，d，*J* = 8.0 Hz，H-5′)，6.31(1H，s，H-8)，6.14(1H，s，H-6)，3.75(3H，s，3-OCH_3)；^{13}C-NMR(CD_3OD，100 MHz) δ：179.8(C-4)，165.9(C-7)，162.8(C-5)，158.1(C-9)，157.7(C-2)，149.8(C-4′)，146.3(C-3′)，139.3(C-3)，122.8(C-1′)，122.3(C-6′)，116.4(C-5′)，116.3(C-2′)，105.6(C-10)，99.8(C-6)，94.7(C-8)，60.4(3-OCH_3)。与文献[12-13]对照，确定该化合物为槲皮素-3-甲醚(3-*O*-methylquercetin)。

化合物 4 白色粉末；EI-MS *m/z* 236($M^{+\cdot}$)；^{1}H-NMR(CD_3OD，400 MHz) δ：7.92(1H，d，*J* = 9.7 Hz，H-4)，6.61(1H，s，H-8)，6.23(1H，d，*J* = 9.7 Hz，H-3)，4.03(3H，s，5-OCH_3)，3.92(1H，s，7-OCH_3)，3.86(1H，s，6-OCH_3)；^{13}C-NMR(CD_3OD，100 MHz) δ：161.3(C-2)，157.1(C-7)，151.5(C-9)，149.3(C-5)，138.9(C-4)，138.1(C-6)，112.5(C-3)，107.2(C-10)，95.5(C-8)，61.8(5-OCH_3)，61.2(6-OCH_3)，56.3(7-OCH_3)。氢谱信号[6.23(1H，d，*J* = 9.7 Hz，H-3)，7.92(1H，d，*J* = 9.7 Hz，H-4)]显示该分子为香豆素类成分。其波谱数据通过 HSQC 和 HMBC 归属。根据文献[14]确定该化合物为 5，6，7-三甲氧基香豆素(5，6，7-trimethoxycoumarin)。

化合物 5 无色胶状物；EI-MS *m/z* 222($M^{+\cdot}$)；^{1}H-NMR [$(CD_3)_2CO$，500 MHz] δ：7.96(1H，d，*J* = 9.5 Hz，H-4)，6.43(1H，s，H-8)，6.20(1H，d，*J* = 9.5 Hz，H-3)，3.91(3H，s，OCH_3)，3.88(3H，s，OCH_3)。以上数据与文献[15]中报道的一致，故鉴定该化合物为 5-羟基-6，7-二甲氧基香豆素(tomentin)。

化合物 6 淡黄色粉末；EI-MS *m/z* 192($M^{+\cdot}$)；^{1}H-NMR(CD_3OD，500 MHz) δ：7.59(1H，d，*J* = 9.5 Hz，H-4)，6.92(1H，s，H-5)，6.85(1H，s，H-8)，6.27(1H，d，*J* = 9.5 Hz，H-3)，3.97(3H，s，-OCH_3)。以上数据与文献[16]对照，鉴定该化合物为异莨菪亭(isoscopoletin)。

化合物 7 淡黄色油状物；FAB-MS *m/z* 197 $[M+H]^+$；^{1}H-NMR($CDCl_3$，400 MHz) δ：7.52(1H，dd，*J* = 1.8，8.0Hz，H-6)，7.50(1H，d，*J* = 1.8 Hz，H-2)，6.93(1H，d，*J* = 8.0 Hz，H-5)，4.01(2H，t，*J* = 5.2 Hz，H-9)，3.93(3H，s，3-OCH_3)，3.18(2H，t，*J* = 5.2 Hz，H-8)；^{13}C-NMR($CDCl_3$，100 MHz) δ：199.1(C-7)，150.8(C-3)，146.7(C-4)，129.5(C-1)，123.6(C-6)，114.0(C-5)，109.6(C-2)，58.3(C-9)，56.0(3-OCH_3)，39.6(C-8)。与文献[17]对照，确定该化合物为 ω-hydroxypropioquaiacone。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化合物 8 淡黄色油状物; ^{1}H-NMR (CD_3OD, 500 MHz) δ: 9.63 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-9), 7.40 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 7.10 (dd, J = 1.5, 8.1 Hz, H-6), 7.06 (br s, H-2), 6.95 (d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.59 (1H, dd, J = 7.7, 15.8 Hz, H-8), 3.93 (3H, s, 3-OCH_3); ^{13}C-NMR (CD_3OD, 125 MHz) δ: 193.8 (C-9), 153.3 (C-7), 148.9 (C-4), 146.9 (C-3), 126.5 (C-1), 126.2 (C-8), 124.1 (C-6), 114.9 (C-5), 109.4 (C-2), 55.9 (3-OCH_3)。与文献[18]对照,鉴定该化合物为松柏醛(coniferaldehyde)。

化合物 9 无色胶状物; ^{1}H-NMR [$(CD_3)_2CO$, 400 MHz] δ: 9.79 (1H, s, H-7), 7.21 (2H, s, H-2, 6), 3.90 (3H, s, 4-OCH_3); ^{13}C-NMR [$(CD_3)_2CO$, 100 MHz] δ: 191.1 (C-7), 149.0 (C-3, 5), 142.9 (C-4), 129.0 (C-1), 107.7 (C-2, 6), 56.6 (4-OCH_3)。以上数据与文献[19]对照,确定该化合物为 3,5-二羟基-4-甲氧基苯甲醛(3,5-dihydroxy-4-methoxybenzaldehyde)。

化合物 10 无色胶状物; ^{1}H-NMR (CD_3OD, 400 MHz) δ: 7.58 (1H, dd, J = 1.9, 8.1 Hz, H-6), 7.56 (1H, s, H-2), 6.85 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 3.90 (6H, s, 3, 4-OCH_3); ^{13}C-NMR (CD_3OD, 100 MHz) δ: 170.0 (C-7), 152.6 (C-4), 148.6 (C-3), 125.3 (C-6), 123.0 (C-1), 115.8 (C-5), 113.7 (C-2), 56.3 (3, 4-OCH_3)。与文献[20]对照,该化合物确定为香草酸(vanillic acid)。

化合物 11 白色粉末; ^{1}H-NMR (CD_3OD, 500 MHz) δ: 9.82 (s, H-7), 7.43 (1H, br d, J = 8.5 Hz, H-6), 7.41 (1H, br s, H-2), 7.03 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.31 (1H, s, 3-OH), 3.95 (3H, s, 4-OCH_3); ^{13}C-NMR (CD_3OD, 125 MHz) δ: 190.9 (C-7), 151.7 (C-4), 147.1 (C-3), 129.9 (C-1), 127.5 (C-6), 114.4 (C-5), 108.8 (C-2), 56.1 (4-OCH_3)。与文献[21]对照,确定该化合物为异香草醛(isovanillin)。

化合物 12 淡黄色粉末; EI-MS m/z 122 ($M^{+\cdot}$); ^{1}H-NMR (CD_3OD, 500 MHz) δ: 9.84 (s, 1-CHO), 7.79 (2H, d, J = 8.3 Hz, H-2, 6), 6.99 (2H, d, J = 8.3 Hz, H-3, 5)。与文献[22]对照,故鉴定该化合物为对羟基苯甲醛(4-hydroxybenzaldehyde)。

化合物 13 无色胶状物; FAB-MS m/z 305 $[M-H]^-$; ^{1}H-NMR (CD_3OD, 400 MHz) δ: 6.53 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-3), 4.73 (1H, t, J = 8.6 Hz, H-2′), 4.42 (2H, s, 2-CH_2OH), 3.91 (s, 5-OCH_3), 3.31 (2H, m, H-3′), 1.28 (3H, s, H-6′), 1.23 (3H, s, H-5′); ^{13}C-NMR (CD_3OD, 100 MHz) δ: 179.7 (C-4), 168.6 (C-2), 167.0 (C-5), 161.0 (C-7), 157.0 (C-8a), 118.3 (C-6), 112.3 (C-4a), 109.3 (C-3), 94.5 (C-8), 92.6 (C-2′), 72.2 (C-4′), 61.1 (2-CH_2OH), 61.0 (5-OCH_3), 28.8 (C-3′), 25.5 (C-5′), 25.4 (C-6′)。与文献[23-24]对照,确定该化合物为升麻素(cimifugin)。

化合物 14 黄色油状物; EI-MS m/z 226 ($M^{+\cdot}$); ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 7.51 (2H, d, J = 7.5 Hz, H-2′, 6′), 7.36 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-3′, 5′), 7.26 (1H, m, H-4′), 7.07 (1H, d, J = 16.3 Hz, H-a), 7.00 (1H, d, J = 16.3 Hz, H-b), 6.65 (1H, s, H-2), 6.61 (1H, s, H-6), 6.34 (1H, t, J = 2.2 Hz, H-4), 3.82 (3H, s, 5-OCH_3); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ: 161.1 (C-3), 156.8 (C-5), 139.7 (C-1), 137.0 (C-1′), 129.4 (C-a), 128.7 (C-2′, 6′), 128.3 (C-4′), 127.8 (C-b), 126.6 (C-3′, 5′), 105.9 (C-2), 104.9 (C-6), 101.0 (C-4), 55.4 (5-OCH_3)。与文献[25]对照,鉴定该化合物为(*E*)-3-羟基-5-甲氧基芪[(*E*)-3-hydroxy-5-methoxy-stilben]。

[参考文献]

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1998, 44(2): 148.
[2] 中国科学院昆明植物所. 云南植物志[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
[3] 云南省药材公司. 云南中药资源名录[M]. 北京: 科学出版社, 1993: 284.
[4] 郑科, 郎南军, 彭明俊, 等. 麻疯树化学成分及利用研究进展[J]. 西北林学院学报, 2007, 22(5): 140.
[5] 范菊娣, 杨松, 宋宝安, 等. 麻疯树农药和医药生物活性研究进展[J]. 农药, 2006, 45(5): 298.
[6] Xu J J, Fan J T, Zeng G Z, et al. A new tetracyclic diterpene from *Jatropha curcas*. [J]. Helv Chim Acta, 2011, 94(5): 842.
[7] Xu J J, Tan N H. New lignans from *Jatropha curcas* Linn [J]. Z Naturforsch B, 2012, 67b(2): 176.
[8] 张广文, 马祥全, 苏镜娱, 等. 广藿香中的黄酮类化合物[J]. 中草药, 2001, 32(10): 870.
[9] 陈艳华, 冯锋, 任冬春, 等. 广东紫珠地上部分的化学成分[J]. 中国天然药物, 2008, 6(2): 120.
[10] Li Y Q, Lu Y R, Wei L X. Study on flavonoids of *Iris dichotoma* Pall [J]. Acta Pharm Sin, 1986, 21(11): 836.
[11] Xu Y L, Zheng X, He Y E. Flavonoids of *Onychium lucidum* [J]. Acta Bot Yunnan, 1999, 21(4): 497.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[12] 赵军,贺金华,闫明,等. 维药睡莲花化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2007,32(12): 1232.
[13] 穆丽华,张东明. 紫荆化学成分的研究[J]. 中国药学杂志,2006,31(21): 1795.
[14] 胡疆,张卫东,柳润辉,等. 两面针的化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2006,31(20): 1689.
[15] 陈梦菁,候林林,张国文. 麻疯树的二萜成分[J]. 植物学报,1988,30(3): 308.
[16] 王东,崔征,董焱,等. 榆树皮的化学成分(II)[J]. 沈阳药科大学学报,2006,23(12): 764.
[17] 付朝晖,张玉梅,谭宁华,等. 云南油杉的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发,2008,20(2): 257.
[18] Sy L K, Brown G D. Coniferaldehyde derivatives from tissue culture of *Artemisia annua* and *Tanacetum parthenium* [J]. Phytochemitry, 1999, 50(50): 781.
[19] Node M, Kodama S, Hamashima Y, et al. Biomimetic synthesis of (+)-galanthamine and asymmetric synthesis of (−)-galanthamine using remote asymmetric induction [J]. Chem Pharm Bull, 2006, 54(12): 1662.
[20] 邹建华,杨峻山. 短瓣金莲花的化学成分研究[J]. 中国药学杂志,2005,40(10): 733.
[21] 苑艳光,王录全,吴立军,等. 刺五加茎的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报,2002,19(5): 325.
[22] 李云秋,冯育林,杨世林,等. 刺山柑化学成分的研究[J]. 中草药,2007,38(4): 510.
[23] 李从军,陈迪华,肖培根. 中药升麻的化学成分(V)[J]. 中草药,1995,26(6): 288.
[24] 姜艳艳,刘斌,石任兵,等. 防风化学成分的分离与结构鉴定[J]. 药学学报,2007,42(5): 505.
[25] Fang J M, Su W C, Cheng Y S. Flavonoids and stilbenes from *Armand pine* [J]. Phytochemistry, 1988, 27(5): 1395.

Phenolic compounds from *Jatropha curcas*

XU Jun-ju[1,2], TAN Ning-hua[1*]

(1. *State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China*, *Kunming Institute of Botany*, *Chinese Academy of Sciences*, *Kunming* 650201, *China*;
2. *College of Tobacco Science*, *Yunnan Agricultural University*, *Kunming* 650201, *China*)

[Abstract] **Objective:** To determine the chemical constituents of *Jatropha curcas*. **Method:** Chemical constituents were obtained using various chromatography methods including silica gel column chromatography and HPLC. The structures of isolated compounds were determined by spectroscopic methods including ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR and MS. **Result and Conclusion:** Fourteen phenolic compounds were obtained from the stems of *J. curcas* and their structures were identified to be 5,4′-dihydroxy-3,7,3′-trimethoxyflavone (**1**), 5,3′,4′-trihydroxy-3,7-dimethoxyflavone (**2**), 3-*O*-methylquercetin (**3**), 5,6,7-trimethoxycoumarin (**4**), tomentin (**5**), isoscopoletin (**6**), ω-hydroxypropioquaiacone (**7**), coniferaldehyde (**8**), 3,5-dihydroxy-4-methoxybenzaldehyde (**9**), vanillic acid (**10**), isovanillin (**11**), 4-hydroxybenzaldehyde (**12**), cimifugin (**13**) and (*E*)-3-hydroxy-5-methoxy-stilbene (**14**). Among them, compounds **1-4** and **6-14** were isolated from the genus of *Jatropha* for the first time.

[Key words] Euphorbiaceae; *Jatropha curcas*; phenolic compounds

doi: 10.4268/cjcmm20122015

[责任编辑 孔晶晶]

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net