

文章编号: 1001-6880(2011)02-0267-03

櫟木化学成分研究

王刚¹, 刘劲松¹, 李红艳¹, 张凌², 刘吉开^{2*}¹安徽中医学院药学院 现代中药安徽省重点实验室, 合肥 230031; ²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, 昆明 650204

摘要: 采用硅胶柱、ODS和凝胶柱色谱进行分离纯化, 通过理化方法和波谱分析进行结构鉴定。从櫟木 (*Loropetalum chinense* (R. Br.) oliver) 茎叶中分离并鉴定了六个化合物: 植物醇 (1)、glycerol 1-(14-methylpentadecanoate) (2)、methyl(7R, 8R)-4-hydroxy-8', 9'-dior-4, 7-epoxy-8, 3'-neolignan-7'-ate (3)、trans-p-coumaric acid ethyl ester (4)、落叶松树脂酸 (laricinolic acid) (5)、tilioside (6)。除化合物 1 外, 其余化合物均为首次从櫟木中分离得到, 化合物 2, 3 首次从该属中分离得到。

关键词: 櫟木; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

Chemical Constituents of *Loropetalum chinense*

WANG Gang¹, LIU Jin-song¹, LI HONG-yan¹, ZHANG Ling², LIU Jikai^{2*}¹School of Material Medicine, Anhui University of Traditional Chinese Medicine, Anhui Key Laboratory of Modernized Chinese Material Medical, Hefei 230031, China; ²Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming 650204, China

Abstract Six compounds were isolated and purified from *Loropetalum chinense* (R. Br.) oliver by using silica gel ODS and Sephadex LH-20 column chromatography, and their structures were determined on the basis of physicochemical properties and spectroscopic analysis. They were identified as trans-phytol (1), glycerol 1-(14-methylpentadecanoate) (2), methyl(7R, 8R)-4-hydroxy-8', 9'-dior-4, 7-epoxy-8, 3'-neolignan-7'-ate (3), trans-p-coumaric acid ethyl ester (4), laricinolic acid (5), tilioside (6). All of these compounds except 1 were isolated from this plant for the first time. Moreover, it is the first time to report 2 and 3 from the genus *Loropetalum*.

Key words *Loropetalum chinense* (R. Br.) oliver; chemical constituents

櫟木 (*Loropetalum chinense* (R. Br.) oliver) 是金缕梅科 (*Hamamelidaceae*) 櫟木属常绿灌木或小乔木。生于丘陵或荒山灌丛中, 分布于长江中、下游以南, 北回归线以北地区, 印度东北部也有^[1]。其作为民间草药使用历史悠久。始载于《植物名实图考》“捣烂敷刀刺伤, 能止血。”《福建民间草药》曰: “舒筋活血, 解热止泻。治肚痛, 闪筋, 水泻, 肿胀, 外伤出血。”《湖南药物志》曰: “治中暑, 喉痛, 风热目痛。”Yoshida^[2, 3]等报道从櫟木中得到鞣质类化合物 prostratin B, loropetalins A-C, camelliin B 和 magosins D, E, G 等。Li YZ^[4]等从櫟木中得到了黄酮醇苷类化合物 astragalin 2''-O-gallate 和 astragalin 6''-O-gallate 及化合物 propetalin D。为了进一步研究其化学成分, 本实验从櫟木茎叶中分离并鉴定了

六个化合物, 分别为植物醇 (trans-phytol) (1)、glycerol 1-(14-methylpentadecanoate) (2)、methyl(7R, 8R)-4-hydroxy-8', 9'-dior-4, 7-epoxy-8, 3'-neolignan-7'-ate (3)、trans-p-coumaric acid ethyl ester (4)、落叶松树脂酸 (laricinolic acid) (5)、tilioside (6)。除化合物 1 外, 其余化合物均为首次从櫟木中分离得到, 化合物 2, 3 首次从该属中分离得到。

1 仪器和材料

NMR 用 Bruker AM-400 和 Bruker DRX-500 超导核磁共振仪测定; MS 用 VG Autospec-3000 测定; 熔点仪为 XRC-1 型显微镜熔点仪, 温度计未校正 (四川大学科仪厂); 薄层硅胶及柱色谱硅胶均由青岛海洋化工厂生产; 反相填充材料 RP-18 (50 μm, 日本 YMC 公司), 凝胶为 Sephadex LH-20 (50 μm, 瑞典 Amersham Biosciences 公司); 其余试剂均为分析

收稿日期: 2010-02-25 接受日期: 2011-03-09

* 通讯作者 Tel: 86-551-5169227 E-mail: jkli@mail.hb.ac.cn

© 1994–2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

纯。

櫟木样品采于安徽省泾县, 经安徽中医药学院中药教研室王德群教授鉴定为金缕梅科(Hamamelidaceae)櫟木属櫟木 (*Loropetalum chinense* (R. Br.) oliver)的茎叶。

2 提取与分离

櫟木茎叶 10 kg 95% 的乙醇渗透提取, 回收乙醇, 分别用石油醚、乙酸乙酯萃取, 得石油醚部位(120 g)和乙酸乙酯部位(155 g)。石油醚部位经硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 石油醚-乙酸乙酯(8:2)流份经反复硅胶柱色谱得到化合物 1(6.5 mg)。

乙酸乙酯部位经硅胶柱层析, 二氯甲烷-甲醇梯度洗脱, 二氯甲烷-甲醇(15:1)流份经反复硅胶柱、ODS 柱以及 Sephadex LH-20 柱纯化, 得到化合物 2(21.4 mg); 二氯甲烷-甲醇(9:1)流份经反复柱层析, 得到化合物 3(13.4 mg)、4(8.4 mg)和 5(15.4 mg), 在二氯甲烷-甲醇(8:2)流份, 经 ODS 和 Sephadex LH-20 柱纯化, 得到化合物 6(10.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 分子式 $C_{20}H_{40}O$, 无色针状结晶, mp. 82~84 °C。 1H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 0.83~0.87(12H, H-16 18 19 20), 1.66(3H, s H-17), 2.02(2H, m, H-4), 4.15(2H, d, J =7.0 Hz H-1), 5.41(1H, t, J =7.0 Hz H-2)。 ^{13}C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ 16.2(q C-20), 19.7(q C-19), 19.7(q C-18), 19.7(q C-17), 22.7(q C-16), 24.4(t C-9), 24.8(t C-13), 25.1(t C-5), 28.0(d C-15), 32.8(d C-7), 32.8(d C-11), 36.6(t C-6), 37.3(t C-12), 37.4(d C-10), 37.4(t C-8), 39.8(t C-14), 59.4(t C-1), 123.0(d C-2), 140.3(s C-3)。以上数据与文献^[5]报道一致, 确定该化合物为植物醇(*trans*-phytol)。

化合物 2 分子式 $C_{19}H_{38}O_4$, 无色针晶, mp 67~69 °C。EIMS m/z 331 [M+1]⁺(2), 299(15), 257(33), 239(100), 154(10), 34(45), 112(15), 98(30), 74(24), 57(14)。 1H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 0.87(3H, t, J =6.6 Hz H-16), 1.24~1.28(28H, m, H-3~H-15), 1.61(2H, m, H-3), 2.33(2H, t, J =7.1 Hz H-2), 3.69(1H, dd, J =6.5, 10.0 Hz H-3') a, 3.69(1H, brd, J =6.5, 10.0 Hz H-3' b), 3.92

(1H, m, H-1' b), 4.14(2H, dd, J =6.6, 11.5 Hz H-1), 4.19(1H, dd, J =4.4, 11.5 Hz H-1' a)。 ^{13}C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 14.1(q C-16), 22.7(f C-3), 24.9(t C-4), 29.1~29.6(t C-5~C-14), 31.9(t C-15), 34.1(t C-2), 63.3(t C-3'), 65.1(t C-1'), 70.2(d C-2'), 174.3(s C-1)。以上数据与文献^[6]的报道一致, 确定该化合物为 glycerol 1-(14-methylpentadecanoate)。

化合物 3 分子式 $C_{17}H_{16}O_4$, 黄色油状物, 旋光度: $[\alpha]_D^{21} + 30.1$ (MeOH, c 0.08)。 1H NMR (Acetone-d₆, 400 MHz) δ 1.41(3H, d, J =6.7 Hz H-9), 3.47(1H, dq, J =6.7, 8.6 Hz H-8), 3.83(3H, s OCH₃), 5.22(1H, d, J =8.6 Hz H-7), 6.86(1H, d, J =8.3 Hz H-5'), 6.87(2H, dd, J =2.5, 6.8 Hz H-2/6), 7.30(2H, dd, J =2.5, 6.8 Hz H-3/5), 7.84(1H, d, J =1.8 Hz H-2'), 7.89(1H, dd, J =1.8, 8.3 Hz H-6')。 ^{13}C NMR (Acetone-d₆, 100 MHz) δ 18.0(q C-9), 45.3(d C-8), 51.9(q OCH₃), 94.3(d C-7), 109.7(d C-5'), 116.2(d C-3/5), 126.2(d C-2'), 128.5(s C-1), 128.7(d C-2/6), 131.8(d C-6'), 133.9(s C-3'), 158.7(s C-4), 164.2(s C-4'), 167.0(s C-7')。以上数据与文献^[7]报道一致, 确定该化合物为 methyl(7R, 8R)-4-hydroxy-8, 9'-dihydro-7-epoxy-8, 3'-neolignan-7'-ate。

化合物 4 分子式 $C_{11}H_{12}O_3$, 无色针状结晶, mp. 83~84 °C。 1H NMR (Acetone-d₆, 400 MHz) δ 1.26(3H, t, J =7.3 Hz CH₃), 4.17(2H, q-OCH₂-), 6.34(1H, d, J =16.0 Hz H-8), 6.89(2H, dd, J =1.8, 8.7 Hz H-3'/5'), 7.55(2H, dd, J =1.8, 8.7 Hz H-2/6), 7.59(1H, d, J =16.0 Hz H-7)。 ^{13}C NMR (Acetone-d₆, 100 MHz) δ 14.6(q -CH₃), 60.4(t -OCH₂), 115.7(t C-3'/5'), 116.6(t C-2), 127.0(s C-1'), 130.9(t C-2'/6'), 145.1(t C-3), 160.5(s C-4'), 167.4(s C-1)。以上数据与文献^[8]报道的一致, 确定该化合物为 *trans*-*p*-coumaric acid ethyl ester。

化合物 5 分子式 $C_{15}H_{24}O_3$, 无色针状结晶, mp. 212~213 °C。EIMS m/z 252(M⁺, 7), 234(60), 219(31), 191(14), 189(10), 173(12), 137(68), 123(100), 119(18), 109(20), 105(13), 95(21), 81(27), 69(51)。 1H NMR (Acetone-d₆, 400 MHz) δ 0.84(3H, s CH₃), 0.90(3H, s CH₃), 1.03(3H, s CH₃), 1.16~1.24(3H, m), 2.02(1H, ddd, J

$\delta = 2.1, J = 5.4, 11.9 \text{ Hz}$, 2.72(1H, brs), 4.03(1H, dd, $J = 5.4, 10.5 \text{ Hz}$), 4.88(1H, d, $J = 1.5 \text{ Hz}$), 5.24(1H, d, $J = 1.5 \text{ Hz}$)。 ^{13}C NMR(Acetone- d_6 , 100 MHz) δ 14.4(q, C-13), 19.5(t, C-1), 22.0(q, C-14), 33.7(q, C-15), 33.8(s, C-2), 34.0(t, C-3), 39.2(t, C-4), 39.6(s, C-5), 42.4(t, C-6), 52.9(d, C-8), 61.3(d, C-10), 72.7(d, C-9), 105.4(t, C-12), 147.7(s, C-7), 172.5(s, C-11)。以上数据通过与文献^[9]报道一致, 确定该化合物为落叶松树脂酸(laricinolic acid)。

化合物 6 分子式 $C_{30}H_{36}O_{13}$, 黄色粉末, mp. 269~271 °C。 ^1H NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ 4.31(2H, d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, CH₂-6''), 5.21(1H, d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, H-1''), 6.03(1H, d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, H-6), 6.09(1H, d, $J = 15.9 \text{ Hz}$, H-8''), 6.23(1H, d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, H-6), 6.74(2H, d, $J = 8.9 \text{ Hz}$, H-3', 5'), 6.76(2H, d, $J = 8.9 \text{ Hz}$, H-3'', 5''), 7.25(2H, d, $J = 8.9 \text{ Hz}$, H-2'', 6''), 7.37(1H, d, $J = 15.9 \text{ Hz}$, H-7''), 7.94(2H, d, $J = 8.9 \text{ Hz}$, H-2', 6')。 ^{13}C NMR(CD₃OD, 100 MHz) δ 64.8(t, C-6''), 71.6(d, C-4''), 75.6(d, C-5''), 75.7(d, C-2''), 77.9(d, C-3''), 94.9(d, C-8), 99.9(d, C-6), 104.1(s, C-1''), 105.5(s, C-10), 114.7(d, C-8''), 116.0(d, C-3', 5'), 116.7(d, C-3'', 5''), 122.6(s, C-1'), 127.0(s, C-1''), 131.1(d, C-2'', 6''), 132.2(d, C-2', 6'), 135.2(s, C-3), 146.6(d, C-7''), 158.2(s, C-2), 159.3(s, C-9), 161.1(s, C-4'), 161.5(s, C-4''), 162.8(s, C-5), 165.8(s, C-7), 168.85(s, C-9''), 179.2(s, C-4)。以上数据与文献^[10]的报道一致, 确定该化合物为tilioside。

参考文献

- The Editorial Committee of Chinese Herbs State Administration of Traditional Chinese Medicine(国家中医药管理局《中华本草》编委会). Chinese Herbs Vol. 7. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1999, 750-751.
- Yoshida T, Tanei S, Liu YZ, et al. Hydrolysable tannins from *Loropetalum chinense*. *Phytochemistry*, 1993, 32: 1287-1292.
- Yoshida T, Nambu O, Chen L, et al. Ellagitannins and oligomers from *Euphorbia prostrata* ATT and oligomers from *Loropetalum chinense Oliv.* *Chem Pharm Bull*, 1990, 38: 3296-3302.
- Liu YZ, Wu YJ, Yuan K. A stragalin 2'', 6''-di-O-gallate from *Loropetalum chinense*. *Phytochemistry*, 1997, 46: 389-391.
- Yuan XH (袁小红), Xu CX (徐春霞), Zhou M (周敏), et al. Chemical constituents of *Daphne tangutica*. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2007, 19: 55-58.
- Wang F (王飞). Study on Chemical Constituents of Ten Macrofungi. Ph.D. Dissertation, KIB of CAS(中国科学院昆明植物研究所博士学位论文), 2007: 63.
- Benevides PJC, Sartorelli P, Kato MJ. Phenylpropanoids and neolignans from *Piperagnellii*. *Phytochemistry*, 1999, 52: 339-343.
- Rasmussen S, Wolff C, Rudolph H. 4'-O-β-D-glucosyl-cis-p-coumaric acid—A natural constituent of *Sphagnum fallax* cultivated in bioreactors. *Phytochemistry*, 1996, 42: 81-87.
- Erb B, Borschberg H J, Arigoni D. The structure of laricinolic acid and its biomimetic transformation into officinalic acid. *J Chem Soc, Perkin Trans 1*, 2000, 2307-2309.
- Lee SY, Min BS, Kim H, et al. Flavonoids from the leaves of *Litsea japonica* and their anti-complement activity. *Phytother Res*, 2005, 19: 273-276.