

1999 \ 1632-7-5 \ 211 \ 103

长管假茉莉的化学成分

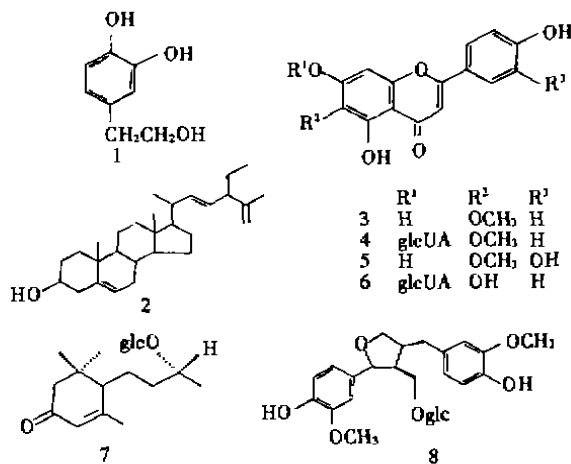
12284.1

田军¹ 孙汉董²¹ 中国科学院成都生物研究所天然药物开放实验室 成都 610041;² 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室 昆明 650204)

摘要 从药用植物长管假茉莉(*Clerodendrum indicum*)中分离鉴定了8个化合物。通过波谱分析及已知物数据对照,分别鉴定为3,4-二羟基苯乙醇(3,4-dihydroxyphenylethanol, 1),粗毛豚草素(hispidulin, 2),粗毛豚草素葡萄糖醛酸苷(hispidulin 7-O-glucuronide, 3),泽兰叶黄素(eupafolin, 4),黄芩素苷(scutellarein, 5),大青甾醇(clerodendrol, 6),玫瑰花苷(roseoside, 7)和lariciresinol 9-O-β-D-glucoside(8),其中6是主要成分,上述化合物在该植物中均为首次报道。

关键词 长管假茉莉, 黄酮, 马鞭草科, 大青属

长管假茉莉(*Clerodendrum indicum* Linn.)是马鞭草科(Verbenaceae)大青属植物,广泛分布于东南亚热带和亚热带地区,在中国产于云南及广东等地^[1]。西双版纳傣族用全株入药,有消炎利尿、活血消肿、祛风湿等功效^[2]。从其地上部分已分离鉴定出6个具有新颖结构的化合物,命名为长管假茉莉素 A-F(cleroindicins A-F)^[3]。进一步的植化研究又从该植物中得到8个化合物,除大青甾醇(6)是该属植物的特征成分以外,其余7个化合物都是首次从大青属植物中分到。通过核磁共振、质谱等波谱分析以及文献数据对比,分别鉴定为3,4-二羟基苯乙醇(3,4-dihydroxyphenylethanol, 1)粗毛豚草素(hispidulin, 2),粗毛豚草素葡萄糖醛酸苷(hispidulin 7-O-glucuronide, 3),泽兰叶黄素(eupafolin, 4),黄芩素苷(scutellarein, 5),大青甾醇(clerodendrol, 6),玫瑰花苷(roseoside, 7)和lariciresinol 9-O-β-D-glucoside(8)。



收稿日期:1998-12-1

* 中国科学院地奥科学基金(DASF)资助项目

* This project supported by DI-AO science Fund. (Academic Science)

化合物 2, 浅黄色针晶。快原子轰击质谱(FAB-MS)给出分子离子峰 $301[M+H]^+$, 结合核磁共振谱推出分子式为 $C_{16}H_{12}O_6$ 。UV 谱出现了黄酮的典型吸收峰(275 nm 和 336 nm)。2 与 $FeCl_3$ 反应呈棕色也是黄酮的特征反应。 1H NMR 谱有一 A_2B_2 双二重峰证明该黄酮为 4' 取代, 分子内氢键使得 5-OH 的 H 出现在极低场(δ 13.07), 也使羰基的 ^{13}C NMR 移向高场(δ 182.1)。核磁共振谱数据与文献报道的粗毛豚草素一致^[4]。

化合物 3, 黄色粉末。与 2 相比, 在 1H 和 ^{13}C NMR 图谱上多了一个六碳糖的信号, 3 的酸水解给出 2 及葡萄糖醛酸(glcUA), 根据配糖位移效应及端基氢偶合常数($J=7.7$ Hz), 证明化合物 3 的结构是葡萄糖醛酸以 β -D-形式与 2 的 7-OH 连接^[5]。

化合物 4, 黄色粉末。与 2 最大的区别在于 A_2B_2 四重峰消失, 代之以 AB 双二重峰和一宽单峰, 显示该黄酮为 3', 4' 二取代。分子离子峰比 2 多 16, 表明存在 3'-OH, 于是其结构确定为泽兰叶黄素^[6]。

化合物 5, 黄色粉末。快原子轰击质谱除给出分子离子峰 $463[M+H]^+$ 和丢失葡萄糖醛酸的碎片峰 $287[M-glcUA+H]^+$ 。与 3 相比, 具有同样的 A_2B_2 双二重峰, 但少了一个甲氧基信号, 证明 6 位是羟基, β -D-葡萄糖醛酸连接在 7-OH 上, 5 被鉴定为黄芩素苷^[7]。

化合物 1, 6, 7 和 8 的波谱数据与文献值比较, 依次鉴定为 3, 4-二羟基苯乙醇、大青甾醇、玫瑰花苷和 lariciresinol 9-O- β -D-glucoside。

1 实验部分

核磁共振谱用 Bruker AM-400 型仪器测定, TMS 为内标。IR 谱在 Perkin-Elmer 577 上测定, KBr 压片或石蜡涂膜。UV 谱用 UV210 型仪器测定, 无水乙醇作溶剂。旋光度用 JASCO-20 型旋光仪测定。质谱在 VG Auto Spec-3000 上测定。熔点用国产 XPC-1 显微熔点仪测定, 温度计未校正。

1.1 提取和分离

长管假茉莉地上部分采自云南省西双版纳, 在日光下晒干。植物标本由中科院昆明植物研究所李锡文研究员鉴定, 并保存在该所植物标本馆。取干燥粉碎样品 6 kg, 用 95% 乙醇回流提取(4×201), 减压浓缩得 320 g, 依次用石油醚(60~90°C)、乙酸乙酯和正丁醇萃取。乙酸乙酯部位经硅胶柱层析、制备薄层层析和重结晶等分离纯化手段得到 3, 4-二羟基苯乙醇(1)、大青甾醇(6)、玫瑰花苷(7)以及黄酮化合物粗毛豚草素(2)、泽兰叶黄素(4)。从正丁醇部位分离得到两个黄酮苷粗毛豚草素葡萄糖醛酸苷(3)和黄芩素苷(5)以及木质素苷 lariciresinol 9-O- β -D-glucoside(8)。

1.2 结构鉴定

3, 4-二羟基苯乙醇(1), 无色油状液体, $C_8H_{10}O_3$ 。EI-MS(70eV) m/z : 154 $[M]^+$ (65%), 136 $[M-H_2O]^+$ (11%), 123 $[M-CH_2OH]^+$ (34%), 105 $[123-H_2O]^+$ (19%), 77 $[C_6H_5]^+$ (47%)。IR ν_{max} (石蜡) cm^{-1} : 3300(-OH), 2920, 1670(苯环), 1520, 1450, 1220, 1050, 840。UV λ_{max} (EtOH) nm: 228, 254, 288。 1H NMR(C_5D_5N): δ 6.65(1H, d, $J=2.5$ Hz, H-2), 6.52(1H, dd, $J=8.1, 2.5$ Hz, H-5), 6.68(1H, d, $J=8.1$ Hz, H-6), 2.65(2H, t, $J=7.3$ Hz, H-7), 3.67(2H, t, $J=7.3$ Hz, H-8)。 ^{13}C NMR(C_5D_5N): δ 131.9(C-1), 116.4(C-2), 144.4(C-3), 146.0(C-4), 117.1(C-5), 121.3(C-6), 39.5(C-7), 64.5(C-8)。

粗毛豚草素(2),浅黄色针晶(甲醇),m. p. 290~291°C, $C_{16}H_{12}O_6$ 。与 $FeCl_3$ 反应显棕色。FAB-MS(positive ion) m/z : 301 $[M+H]^+$, 295 $[M-OH+H]^+$ 。UV λ_{max} (EtOH) nm (log ϵ): 221 (4.80), 275 (4.37), 335.5 (4.46)。IR ν_{max} (KBr) cm^{-1} : 3310 (-OH), 1640 (苯环), 1570, 1480, 1360, 1245, 1170, 1090, 1030, 910, 820。 1H NMR (DMSO- d_6): δ 6.76 (1 H, s, H-3), 6.57 (1 H, s, H-8), 7.90 (2 H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2 H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 13.07 (1 H, s, 5-OH), 10.71 (1 H, brs, 7-OH), 10.35 (1 H, brs, 4'-OH), 3.37 (3 H, s, -OCH₃)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ 163.8 (C-2), 102.4 (C-3), 182.1 (C-4), 152.7 (C-5), 131.3 (C-6), 157.2 (C-7), 94.2 (C-8), 152.4 (C-9), 104.1 (C-10), 121.2 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 161.1 (C-4'), 59.9 (-OCH₃)。

粗毛豚草素葡萄糖醛酸苷(3),黄色粉末, $C_{22}H_{20}O_{12}$ 。与 $FeCl_3$ 反应显棕色。FAB-MS(positive ion) m/z : 477 $[M+H]^+$, 301 $[M-glcUA+H]^+$ 。UV λ_{max} (EtOH) nm: 204, 285, 337。IR ν_{max} (KBr) cm^{-1} : 3450 (-OH), 1650 (苯环), 1570, 1340, 1280, 1100, 1050, 820。 1H NMR (DMSO- d_6): δ 7.03 (1 H, s, H-3), 6.81 (1 H, s, H-8), 7.90 (2 H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2 H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 12.96 (1 H, s, 5-OH), 10.39 (1 H, s, -COOH), 5.32 (1 H, d, $J=7.2$ Hz, glcUA H-1), 4.06 (1 H, d, $J=9.6$ Hz, glcUA H-5), 3.75 (3 H, s, -OCH₃)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ 164.4 (C-2), 102.7 (C-3), 182.2 (C-4), 152.6 (C-5), 132.7 (C-6), 155.9 (C-7), 94.1 (C-8), 152.1 (C-9), 105.9 (C-10), 121.1 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 161.3 (C-4'), 99.7 (glcUA C-1), 72.9 (glcUA C-2), 75.9 (glcUA C-3), 71.2 (glcUA C-4), 75.6 (glcUA C-5), 169.9 (-COOH), 60.3 (-OCH₃)。

泽兰叶黄素(4),黄色粉末, $C_{16}H_{12}O_7$ 。与 $FeCl_3$ 反应显棕色。FAB-MS(positive ion) m/z : 317 $[M+H]^+$, 301 $[M-OH+H]^+$ 。UV λ_{max} (EtOH) nm: 216.5, 255, 272.5, 346.5。IR ν_{max} (KBr) cm^{-1} : 3400 (-OH), 1655 (苯环), 1580, 1340, 1290, 1050, 830。 1H NMR (DMSO- d_6): δ 6.54 (1 H, s, H-3), 6.63 (1 H, s, H-8), 7.33 (1 H, brs, H-2'), 6.85 (1 H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 7.39 (1 H, d, $J=8.0$ Hz, H-6'), 13.05 (1 H, s, 5-OH), 3.75 (3 H, s, -OCH₃)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ 163.9 (C-2), 102.3 (C-3), 181.9 (C-4), 152.7 (C-5), 130.9 (C-6), 157.1 (C-7), 94.1 (C-8), 152.3 (C-9), 104.0 (C-10), 121.6 (C-1'), 113.3 (C-2'), 145.7 (C-3'), 149.6 (C-4'), 115.9 (C-5'), 118.9 (C-6'), 59.9 (-OCH₃)。

黄芩素苷(5),黄色粉末, $C_{21}H_{18}O_{12}$ 。与 $FeCl_3$ 反应显棕色。FAB-MS(positive ion) m/z : 463 $[M+H]^+$, 287 $[M-glcUA+H]^+$ 。UV λ_{max} (EtOH) nm: 285, 335。IR ν_{max} (KBr) cm^{-1} : 3350 (-OH), 1745 (羰基), 1650 (苯环), 1540, 1250, 1050, 820。 1H NMR (DMSO- d_6): δ 7.03 (1 H, s, H-3), 6.81 (1 H, s, H-8), 7.90 (2 H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2 H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 12.96 (1 H, s, 5-OH), 10.39 (1 H, s, -COOH), 5.32 (1 H, d, $J=7.2$ Hz, glcUA H-1), 4.06 (1 H, d, $J=9.6$ Hz, glcUA H-5)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ 163.8 (C-2), 102.2 (C-3), 181.8 (C-4), 146.5 (C-5), 130.4 (C-6), 148.7 (C-7), 94.3 (C-8), 150.9 (C-9), 105.7 (C-10), 121.1 (C-1'), 127.9 (C-2', 6'), 115.6 (C-3', 5'), 160.7 (C-1''), 99.8 (glcUA C-1''), 72.9 (glcUA C-2''), 75.8 (glcUA C-3''), 71.5 (glcUA C-4''), 75.6 (glcUA C-5''), 170.0 (-COOH)。

大青甾醇(6),无色针晶, m. p. 141~2°C, $C_{29}H_{46}O$ 。EI-MS(70eV) m/z : 410 $[M]^+$, 392, 134, 116, 101, 43。IR ν_{max} (KBr) cm^{-1} : 3410 (-OH), 3060, 1775 (双键), 1640, 1370, 1330, 1190, 1060, 960, 890。 1H NMR (CDCl₃): δ 0.67 (3 H, s), 0.81 (3 H, t, $J=7.4$ Hz), 1.01 (3 H, d, $J=7.8$ Hz), 1.00 (3 H, s), 1.62 (3 H, s), 3.50 (1 H, m), 4.24 (2 H, m), 5.18 (2 H, m), 5.33 (1 H, d, $J=2.0$

Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 12.0 (C-18), 12.1 (C-26), 19.4 (C-19), 20.2 (C-28), 20.8 (C-29), 21.1 (C-11), 24.3 (C-15), 25.7 (C-2), 25.7 (C-27), 28.7 (C-16), 31.6 (C-20), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 36.5 (C-10), 37.2 (C-1), 39.7 (C-4), 40.2 (C-12), 42.3 (C-13), 50.1 (C-9), 52.0 (C-23), 55.9 (C-14), 56.6 (C-17), 71.3 (C-3), 109.5 (C-25), 121.7 (C-21), 130.0 (C-22), 137.2 (C-24), 140.7 (C-5), 148.6 (C-6)^[8].

玫瑰花苷(7), 无色油状液体, $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_8$. FAB-MS(positive ion) m/z : 409 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 387 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 225, 207 $[\text{M}-\text{glc}+\text{H}]^+$. ^1H NMR (CD_3OD): δ 2.14(1 H, d, $J=17.0$ Hz, $2\alpha\text{-H}$), 2.51(1 H, d, $J=17.0$ Hz, $2\beta\text{-H}$), 5.85(1 H, d, $J=1.3$ Hz, H-4), 5.85(1 H, d, $J=14.8$ Hz, H-7), 5.87(1 H, dd, $J=14.8, 7.8$ Hz, H-8), 4.82(1 H, m, H-9), 1.28(3H, d, $J=6.4$ Hz, 10-CH_3), 1.02(3 H, s, 11-CH_3), 1.03(3 H, s, 12-CH_3), 1.91(3 H, d, $J=1.3$ Hz, 13-CH_3), 4.33(1 H, d, $J=7.8$ Hz, glc H-1), 3.84(1 H, dd, $J=11.9, 2.0$ Hz, glc H-6a), 3.62(1 H, dd, $J=11.9, 5.6$ Hz, glc H-6b). ^{13}C NMR (CD_3OD): δ 42.4 (C-1), 50.7 (C-2), 201.2 (C-3), 127.2 (C-4), 167.3 (C-5), 80.0 (C-6), 131.6 (C-7), 135.3 (C-8), 77.3 (C-9), 19.5 (C-10), 23.4 (C-11), 24.7 (C-12), 21.2 (C-13), 102.7 (glc C-1), 75.3 (glc C-2), 78.1 (glc C-3), 78.0 (glc C-4), 71.7 (glc C-5), 62.9 (glc C-6)^[9].

Lariciresinol 9-O- β -glucoside(8), 白色粉末, $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{11}$. $[\alpha]_D^{20} = -40.7^\circ$ ($c=0.58$, MeOH). FAB-MS(positive ion) m/z : 545 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 522 $[\text{M}]^+$, 359 $[\text{M}-\text{glc}]^+$, 237 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2+\text{H}]^+$, 219 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$. UV λ_{max} (EtOH) nm: 229, 282. IR ν_{max} (KBr) cm^{-1} : 3300 (br, -OH), 2920, 1650 (苯环), 1500, 1440, 1355, 1265, 1150, 1070, 1025, 820. ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): δ 7.02(1 H, brs, H-2), 7.13(1 H, d, $J=8.2$ Hz, H-5), 6.90(1 H, d, $J=8.2$ Hz, H-6), 3.25(1 H, dd, $J=13.3, 4.0$ Hz, H-7a), 2.66(1 H, t, $J=12.8$ Hz, H-7b), 2.98(1 H, m, H-8), 4.21(1 H, t, $J=7.4$ Hz, H-9a), 4.13(dd, $J=11.2, 7.4$ Hz, H-9b), 7.32(1 H, brd, $J=7.8$ Hz, H-2'), 7.20(1 H, d, $J=7.8$ Hz, H-5'), 7.16(1 H, d, $J=7.8$ Hz, H-6'), 5.23(1 H, d, $J=6.4$ Hz, H-7'), 2.86(1 H, penta, $J=6.0$ Hz, H-8'), 4.03(1 H, dd, $J=7.6, 7.2$ Hz, H-9'a), 4.05(1 H, dd, $J=7.6, 7.2$ Hz, H-9'b), 3.72(6 H, s, $2\times\text{-OCH}_3$), 4.98(1 H, d, $J=7.6$ Hz, glc H-1). ^{13}C NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): δ 132.7 (C-1), 113.6 (C-2), 148.8 (C-3), 146.6 (C-3), 116.4 (C-5), 122.0 (C-6), 33.6 (C-7), 43.6 (C-8), 73.0 (C-9), 135.6 (C-1'), 116.6 (C-2'), 148.7 (C-3'), 147.5 (C-4'), 119.5 (C-5'), 123.8 (C-6'), 83.2 (C-7'), 51.4 (C-8'), 68.2 (C-9'), 105.2 (glc C-1), 75.3 (glc C-2), 78.7 (glc C-3), 71.8 (glc C-4), 78.6 (glc C-5), 62.8 (glc C-6)^[10].

致谢 核磁共振和质谱分别由中科院昆明植物研究所王德祖研究员、丁靖凯研究员等测定, 该课题得到中国科学院地奥基金的支持, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 江苏省植物研究所编.《中国植物志》,第65卷第一分册,190~191
- 2 昆明植物研究所编.《云南植物志》,第一卷(1977),478~479
- 3 Tian J et al. *Journal of Natural Products*, 1997, 60(8):766~769
- 4 Liu Y-L et al. *Phytochemistry*, 1981, 20(6):1389~1395
- 5 Hase T et al. *Phytochemistry*, 1995, 40(1):287~290
- 6 Kupchan S M et al. *Tetrahedron*, 1969, 25:1603
- 7 蔡锡麟.《中草药》,1981,12(2):26
- 8 Toshihiro A et al. *Steroids*, 1989, 53:625~638

9 Behr D *et al.* *Acta Chem. Scand.*, 1977, B31, 609

10 Yoshihara T *et al.* *Agric. Biol. Chem.*, 1982, 46(3): 853~854

CHEMICAL CONSTITUENTS OF *CLERODENDRUM INDICUM*

Tian Jun¹, Sun Handong²

(¹Laboratory of Natural Materia Medica, Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041; ²Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract Eight compounds were isolated from the aerial part of *Clerodendrum indicum*. On the basis of spectral analysis and comparison with the data of known compounds, their structures were identified as 3, 4-dihydroxyphenylethanol (1), hispidulin (2), hispidulin 7-O-glucuronide (3), eupafolin (4), scutellarein (5), clerodendrol (6), roseoside (7) and lariciresinol 9-O-β-D-glucoside (8). Among them, clerodendrol (6) is the main compound. All these compounds were first reported in this plant.

Key words *Clerodendrum indicum*, flavonoids, Verbenaceae, *Clerodendrum*

DELTA 天然有机化合物信息中心

DELTA 天然有机化合物信息中心是一家专门从事天然纯品化合物的研究、开发、生产、销售、收购于一体的专业机构,致力于中国中药事业、中国中药产业的现代化研究与发展。DELTA 天然有机化合物信息中心有着较强的技术实力和先进技术水平、有着广泛的世界渠道、经济实力和良好的信誉。多年来,一直为国内的广大科研院所、制药企业和世界各地的几百家制药企业、研究机构提供天然来源的化学样品标准品和对照品,以及植物提取物。

DELTA 天然有机化合物信息中心自成立以来,曾蒙国内广大天然药物研究人员的支持和厚爱,中心业务不断发展,目前,DELTA 天然有机化合物信息中心有 1000 多种天然纯品化合物服务于世界各地,是国内最大的天然纯品化合物交流中心。目前,与国内外 300 多家科研院所有着良好的合作关系,为国内广大天然药物研究人员的新药研究、新药开发、天然活性成分药理筛选,以及质量标准的制定、产品质量检测、质量控制等相关研究工作,起了一定的协助作用,对促进中国中药事业,中国中药产业的现代化研究与发展尽了一点微薄之力。我中心将一如既往地致力于中药新药、中药保健品、天然化妆品的研究、开发与生产,中心全体同仁希望在此基础上,与国内广大天然药物研究人员一道,同舟共济,再接再厉,进一步加强交流与合作,进一步促进中国中药现代化事业的发展。

成功路上有我助您一臂之力!

欢迎来人来函洽谈合作,我们会以诚相待,以最优质的服务送给您,欢迎您随时垂询!
注:为了便于有关问题能及时处理、回复,请务必以文字形式或电子邮件与我们联系。

地址:安徽省宣州市环城北路 15 号 15, NORTH ROAD ROUND, CITY XUAN ZHOU, ANHUI, P. R. CHINA

TEL/FAX: 0086-563-3010221 邮政编码(POSTCODE): 242000

移动电话(CELLUAR TELEPHONE): 01395630448 联系人: 刘建寨 E-mail: xodelta@mail. ahwhptt. net. cn