

算盘子的化学成分研究

张 桢^{1,2}, 刘光明¹, 任艳丽³, 何红平², 郝小江^{2*}

¹大理学院药学院, 大理 671000; 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; ³湖南农业大学生物科学与技术学院, 长沙 410128

摘要: 对算盘子 (*Glochidion puberum*) 的化学成分进行研究。从其乙醇提取物的乙酸乙酯和正丁醇部位分离得到了 9 个化合物, 根据化合物的理化性质和光谱数据鉴定其结构分别为: 牡荆素 (1)、 β -D-吡喃半乳糖-(3 \rightarrow 3)-O- β -D-吡喃半乳糖 (2)、丁香脂素 (3)、(Z)-3-己烯-D-吡喃葡萄糖 (4)、(E)-2-己烯-D-吡喃葡萄糖 (5)、4-O-乙基没食子酸 (6)、没食子酸 (7)、胡萝卜苷 (8)、 β -谷甾醇 (9)。

关键词: 算盘子; 化学成分; 牡荆素; β -D-吡喃半乳糖-(3 \rightarrow 3)-O- β -D-吡喃半乳糖

中图分类号: Q946.91; R282

文献标识码: A

Chemical Constituents from *Glochidion puberum*

ZHANG Zhen^{1,2}, LIU Guangming¹, REN Yan-li³, HE Hong-ping², HAO Xiaojiang^{2*}

¹College of Pharmaceutical Sciences Dali University, Dali 677100, China; ²State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resource in West China, Kunming Institute of Botany, Kunming 650204, China; ³College of Living Creature Science and Technology, Hunan Agriculture University, Changsha 410128, China

Abstract Nine compounds were isolated from *Glochidion puberum* and their structures were identified by means of spectroscopic analysis as vitexin (1), β -D-galactopyranosyl-(3 \rightarrow 3)-O- β -D-galactopyranose (2), syringaresinol (3), (Z)-3-hexenyld-Glucopyranoside (4), E-2-hexenyld-Glucopyranoside (5), 4-O-ethylgallic acid (6), Gallic acid (7), daucosterol (8), and β -sitosterol (9).

Key words *Glochidion puberum*; chemical constituents; vitexin; β -D-galactopyranosyl-(3 \rightarrow 3)-O- β -D-galactopyranose; Syringaresinol

大戟科 (Euphorbiaceae) 算盘子属 (*Glochidion*) 植物全世界约有 300 余种, 主产于热带亚洲至波利尼西亚, 少数在热带美洲和非洲。我国产约 30 种, 2 变种, 云南、西藏、四川、贵州、广西、广东、海南、湖南、湖北、江西、福建、台湾、河南、陕西、甘肃、安徽、江苏、浙江等省区有分布^[1]。该属植物多具药用价值, 作为天然药物在国内外都有着长期和广泛的应用, 其治疗范围包括感冒发热、疟疾、肠胃炎、消化不良、痢疾、风湿性关节炎、跌打损伤、妇科疾病、皮肤病、咳嗽、肝炎、口腔炎、疮疡溃烂等多种病症^[2]。

据文献报道, 从该属植物中分离得到的化学成分有生物碱类、三萜类、黄酮类、甾体类、环丁烯内脂类、木脂素类、酚酸类等。但从总体看, 对该属化学成分的研究很少, 尤其是国内对该属化学成分的研究

几乎是空白。近年来仍不断新型化合物从该属中分离得到, 丰富了天然化合物的类型。药理研究证明该属植物具有抗菌消炎、抗氧化等作用。现代药理研究表明该属中的主导成分羽扇豆型三萜具有潜在的抗肿瘤、抗病毒作用, 引起人们极大关注^[3-4]。对该属植物进行深入研究, 可为开发出更好的抗肿瘤、抗病毒新药打下良好基础。本论文对采集于云南西双版纳的算盘子 (*Glochidion puberum*) 的地上部分进行了系统的化学成分研究, 从中分离鉴定了 9 个化合物, 通过理化常数的测定, 各种光谱数据的分析, 确定它们的结构分别为: 牡荆素 (1)、 β -D-吡喃半乳糖-(3 \rightarrow 3)-O- β -D-吡喃半乳糖 (2)、丁香脂素 (3)、(Z)-3-己烯-D-吡喃葡萄糖 (4)、(E)-2-己烯-D-吡喃葡萄糖 (5)、4-O-乙基没食子酸 (6)、没食子酸 (7)、胡萝卜苷 (8)、 β -谷甾醇 (9)。

1 仪器与材料

EHMS 用 VG Auto Spec-3000 型质谱仪测定。

收稿日期: 2006-12-19 接受日期: 2007-03-23

基金项目: 国家自然科学基金 (30370957); 云南省自然科学基金 (2003C006IM); 云南省教育厅研究生基金 (ky416040)

* 通讯作者 Tel 86-871-5219684; E-mail haox@mail.kib.ac.cn

NMR用 Bruker AM-400和 Bruker DRX-500超导核磁共振仪测定, TMS为内标。薄层层析板和各种规格的柱层析硅胶均来自于青岛海洋化工厂, C_{18} 反相硅胶(60 μ m)来自于德国的 Merck Darmstadt公司, sephadex LH-20来自于瑞士的 Amersham Biosciences公司。算盘子于2005年3月采自云南西双版纳地区。该植物样品由中科院昆明植物所的陶德定研究员鉴定为大戟科(Euphorbiaceae)算盘子属算盘子(*Glochidion puberum*)。标本存放于昆明植物所标本馆。

2 提取和分离

取算盘子地上部分干重6 kg粉碎后用95%的工业乙醇加热回流提取三次,合并提取液,回收乙醇。将浓缩后的提取物加水悬浮,分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,得到石油醚萃取物(52 g)、乙酸乙酯萃取物(50 g)和正丁醇三部分。乙酸乙酯萃取物用硅胶柱层析分离,用石油醚-丙酮梯度洗脱(9:1, 8:2, 7:3, 5:5, 每一梯度5 L),最后用甲醇洗脱,再经硅胶柱层析和 sephadex LH-20柱层析共分离得到7个化合物(3~9)。正丁醇萃取物反复经过大孔树脂,用大量水洗脱后分别用甲醇、丙酮洗脱,合并相同部分后,经 C_{18} 反相硅胶柱层析,硅胶柱层析和 sephadex LH-20柱层析,共分离得到2个化合物(化合物1, 2)。

3 结构鉴定

化合物1(牡荆素, **Vitexin**) 黄色粉末, ESI-MS m/z 433[M + H]⁺; ¹H NMR (500 MHz CD_3OD) δ 13.16 (1H, s, 5-OH), 10.80 (1H, br s, 7-OH), 10.34 (1H, br s, 4'-OH), 6.56 (1H, s, H-3), 6.61 (1H, s, H-6), 7.85 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2', 6'), 7.06 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-3', 5'), 4.77 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1''); ¹³C NMR (125 MHz CD_3OD) δ 166.1 (s, C-2), 103.8 (d, C-3), 183.9 (s, C-4), 160.4 (s, C-5), 98.2 (d, C-6), 162.7 (s, C-7), 104.6 (s, C-8), 158.7 (s, C-9), 104.2 (s, C-10), 122.0 (s, C-1'), 129.4 (d, C-2', 6'), 117.0 (d, C-3', 5'), 161.1 (s, C-4'), 79.8 (d, C-1''), 73.5 (d, C-2''), 71.6 (d, C-3''), 70.8 (d, C-4''), 81.8 (d, C-5''), 62.8 (t, C-6''). 以上数据与文献^[5]一致。

化合物2(β -D-Galactopyranosyl(3 \rightarrow 3)-O- β -D-galactopyranose) 白色固体; ESI-MS m/z 343

[M + H]⁺; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 4.49 (d, $J = 7.8$ Hz, H-1), 5.10 (d, $J = 3.6$ Hz, H-1'); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 98.1 (d, C-1), 74.8 (d, C-2), 78.0 (d, C-3), 71.6 (d, C-4), 77.9 (d, C-5), 62.7 (t, C-6), 93.9 (d, C-1'), 72.9 (d, C-2'), 76.1 (d, C-3'), 73.7 (d, C-4'), 71.6 (d, C-5'), 62.8 (t, C-6'). 数据与文献^[6]一致。

化合物3(丁香脂素, **Syringaresinol**) 白色固体; ESI-MS m/z (%): 419 [M + H]⁺; ¹H NMR (400 MHz C_5D_5N) δ 6.59 (4H, s, H-2', 6, 6'), 4.74 (2H, d, $J = 5.5$ Hz, H-7, 7'), 3.10 (2H, m, H-8, 8'), 4.30 (2H, m, H-9 α , 9' α), 3.88 (2H, m, H-9 β , 9' β), 3.91 (12H, s, H-4 \times OMe); ¹³C NMR (100 MHz $CDCl_3$) δ 132.3 (s, C-1, 1'), 104.8 (d, C-2, 2'), 149.3 (s, C-3, 3'), 147.3 (s, C-4, 4'), 149.2 (s, C-5, 5'), 104.2 (d, C-6, 6'), 86.7 (d, C-7, 7'), 55.0 (d, C-8, 8'), 72.1 (t, C-9, 9'), 56.5 (q, -OMe)。数据与文献^[7]一致。

化合物4[(Z)-3-Hexenyl β -D-Glucopyranoside] [α]_D^{14.0} -38.5° (c 2.4, CH₃OH), ESI-MS m/z (%): 263[M + H]⁺; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 4.29 (1H, d, $J = 7$ Hz, anomeric H of glc), 2.34 (2H, q, $J = 7$ Hz, H-2), 5.30 (1H, dt, $J = 10.7$ Hz, H-3), 5.45 (1H, dt, $J = 7.10$ Hz, H-4), 2.01 (2H, m, H-5), 0.94 (3H, t, H-6); ¹³C NMR δ 102.7 (C-1 glc), 75.4 (C-2 glc), 77 (C-3 glc or C-5 glc), 69.7 (C-4 glc), 77.3 (C-5 glc or C-3 glc), 61.2 (C-6 glc), 70.3 (t, C-1), 27.6 (t, C-2), 134.8 (d, C-3), 124.8 (d, C-4), 20.5 (t, C-5), 14.82 (t, C-6)。数据与文献^[8]一致。

化合物5[(E)-2-Hexenyl β -D-Glucopyranoside] [α]_D^{14.0} -28.2° (c 2.3, CH₃OH), ESI-MS m/z (%): 263[M + H]⁺; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 4.29 (1H, d, $J = 7$ Hz, anomeric H of glc), 5.41 (1H, d, $J = 16.7$ Hz, H-2), 5.66 (1H, d, $J = 16.7$ Hz, H-3), 2.09 (1H, d, $J = 7$ Hz, H-4), 1.35 (2H, m, H-5), 0.92 (3H, t, $J = 7$ Hz, H-6); ¹³C NMR δ 101.0 (C-1 glc), 75.6 (C-2 glc), 76.7 (C-3 glc or C-5 glc), 71.6 (C-4 glc), 77.1 (C-5 glc or C-3 glc), 62.7 (C-6 glc), 70.4 (t, C-1), 135.7 (d, C-2), 125.4 (d, C-3), 35.4 (t, C-4), 22.6 (t, C-5), 14.0 (q, C-6)。数据与文献^[8]一致。

化合物6(4-O-乙基没食子酸, 4-O-Ethyl gallic

acid) 淡黄色粉末; EIMS m/z (%): 199 [M + H]⁺; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.30 (s, 2H, H-2, H-6), 4.26 (q, $J = 7.1$ Hz), 1.31 (t, $J = 7.1$ Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 168.5 (s, -COOH), 121.7 (s, C-1), 110.0 (d, C-2, 6), 146.4 (s, C-3, 5), 139.6 (s, C-4), 61.7 (t, -OCH₂CH₃), 14.6 (q, -CH₂CH₃)。数据与文献^[9]一致。

化合物 7(没食子酸, Gallic acid) 白色针晶; EIMS m/z (%): 171[M + H]⁺; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.15 (2H, s, H-2, 6), 7.60 (2H, s, 3, 5-OH), 7.28 (1H, s, 4-OH), 12.10 (1H, s, 1-COOH); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 123.1 (s, C-1), 114.3 (d, C-2, 6), 146.0 (s, C-3, 5), 139.4 (s, C-4), 170.6 (s, COOH)。数据与文献^[10]一致。

化合物 8(Daucosterol) 白色无定形粉末, L-B 反应阳性, Molish 反应阳性。mp 298~301℃。氢、碳谱等波谱数据与文献^[11]对照, 确定化合物为胡萝卜苷。

化合物 9 (β-Sitosterol) 白色针状结晶, mp. 136~138℃ (石油醚-乙酸乙酯)。L-B 反应呈阳性, H₂SO₄ 显紫红色斑点, TLC 鉴定与 β-谷甾醇对照品在相同 R_f 值处呈现相同颜色斑点, 故确定该化合物为 β-谷甾醇。

致谢: 感谢中科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田均勉、方欣、高竹林和仪器组的全体工作人员在波谱测定方面所给与的帮助。

参考文献

- Li BT (李秉滔). The Plant Index of China (中国植物志). Beijing Science Press 1994. 151-153.
- Xie ZW (谢宗万), Yu YQ (余友琴). 全国中草药名鉴. Beijing People's Medical Publishing House, 2000. 380.
- Ganguly AK, Govindachari TR, Mohamed P, et al. Structure and stereochemistry of globidione and glochidion. *Bull Nat Inst*, 1968, 37: 77-80.
- Puapairoj P, Naengchomong W, Kijjapa A, et al. Cytotoxic Activity of lupane-type triterpenes from *Glachidion sphaerogynum* and *Glachidion eriocarpum*. *Planta Med*, 2004, 70: 1234-1236.
- Chen Q (陈泉), Wu LJ (吴立军), Ruan LJ (阮丽军), et al. Chemical studies on the constituents of *Lophatherum gracile* Brongn. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2002, 19: 257-259.
- Tian M (田均勉). Studies on the chemical constituents of two plants. Beijing Graduate University of Chinese Academy of Sciences (中国科学院研究生院), M.D. 2006.
- Funako A, Tatsuo Y. 9α-Hydroxy pinoselinol 9α-hydroxy-pinodiol and related lignans from *Allamanda Nerifolia*. *Phytochemistry*, 1988, 27: 575-577.
- Mizutani K, Yuda M, Osanu T, et al. Chemical studies on Chinese traditional medicine Dangshen. I. Isolation of (Z)-3- and (E)-2-hexenyl β-D-glucosides. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36: 2689-2690.
- Mehta BK, Savita K, Dubey A. 4-ethylgallic acid from two *Mimosa* species. *Phytochemistry*, 1988, 27: 3004-3005.
- Zhou LY (周凌云), Zhang XH (张祥华), Chen CX (陈昌祥). Chemical studies on *Rhodiola* from Lijiang. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2004, 16: 410-415.
- Li C, Sun YE, Sun YF, et al. Chemical composition of fungus *Liquidamba rislulutong*. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2002, 37: 263-266.
- Li BT (李秉滔). The Plant Index of China (中国植物志).

(上接第 446 页)

参考文献

- Chen FQ (陈方群). Isolation and identification of flavonoids from *Iris tectonum* Maxim. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1991, 22: 61.
- Morita N, et al. *Chem Pharm Bull*, 1972, 20: 730-732.
- Ma L (马林), Song WZ (宋万志), Wu F (吴丰). Determination of five isoflavones in *Belamcanda chinensis* by RP-HPLC. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1996, 3: 945-949.
- Wu ZF (吴泽芳), Xiong ZM (熊朝敏). Study on pharmacology effect compare of Chuanshegan, shegan and Baishegan. *Pharm Clin Chin Mater Med* (中国药理与临床), 1990, 6: 28-30.
- Wu JR (吴靳荣), Qin MJ (秦民坚), Li R (李蓉). Study on chemical constituents of *Iris confusa* seak. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35: 256-257.
- Zhang SP (张淑萍), Zhang ZT (张尊听). Studies on the chemical constituents of isoflavone from the flowers of *Pueraria lobata*. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2005, 17: 595-597.
- Xu YL (许云龙), Ma FB (马方保), Xiong J (熊江). Isoflavonoids of *Iris tectonum*. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1999, 21: 125-130.