

## 紫茉莉根的化学成分

危 英<sup>1,2</sup>, 杨小生<sup>1</sup>, 郝小江<sup>1,3</sup>(1. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002;  
2. 贵阳中医学院药理学系, 贵州 贵阳 550002; 3. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

【摘要】 目的: 提取、分离、鉴定紫茉莉根化学成分。方法: 75% 乙醇冷浸提取, 醋酸乙酯萃取, 硅胶柱色谱分离纯化, 通过理化常数和光谱分析鉴定其化学结构。结果: 分离鉴定了 4 个化合物, 分别为: 尿囊素(1), 二十三碳酸单甘油酯(2), boeravinone (3),  $\beta$ -谷甾醇(4)。结论: 化合物(2)为新化合物, 化合物(1)首次从该植物中分离得到。

【关键词】 紫茉莉; 化学成分; 尿囊素; 二十三碳酸单甘油酯

【中图分类号】 R 284.1 【文献标识码】 A 【文章编号】 1001-5302(2003)12-1150-02

紫茉莉根又名胭脂花根、粉果根、粉子头, 系紫茉莉科植物紫茉莉 *Mirabilis jalapa* L. 的根。其药用价值始见于《本草纲目拾遗》, 具有清热利湿, 解毒活血的功效, 用于热淋、白浊、水肿、赤白带下、关节肿痛、痈疽肿毒, 跌打损伤等病症。据文献报道, 该药材含有氨基酸、有机酸、豆甾醇、 $\beta$ -谷甾醇、大量淀粉以及树脂等成分<sup>[1]</sup>。近来, 国内学者报道了 4 个新的 rotenoids 类化合物<sup>[2]</sup>。笔者在开展紫茉莉根的化学成分研究时发现采购于贵阳的紫茉莉根的成分与文献报道的成分有差异<sup>[1,2]</sup>。本文报道水层中分离得到的尿囊素(1)和从醋酸乙酯萃取部分获得的二十三碳酸单甘油酯(2), boeravinone(3),  $\beta$ -谷甾醇(4), 其中前 2 个化合物均为首次从该植物中分离得到, 且二十三碳酸单甘油酯(2)为 1 新化合物。

## 1 实验仪器与材料

熔点用 XT-4 双目显微测定仪, 温度未校正; 电喷雾质谱用惠普公司产 LC-MSD 型仪; 电轰击质谱用 HP-5973 质谱仪测定; <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 用 INOVA-400 超导核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标; BÜCHI 旋转薄膜蒸发器; 中压柱用 BÜCHI Chromatography Pump B-688 型仪; 柱色谱硅胶(200~300 目)、薄层色谱硅胶 GF<sub>254</sub>、硅胶 H 均为青岛海洋化工厂产品。大孔吸附树脂(D-101)为河北沧州宝恩化工有限公司产品。

样品采自贵阳, 经贵阳中医学院陈德媛教授鉴定为紫茉莉 *M. jalapa* 的根, 并保存在贵州省中国

科学院天然产物化学重点实验室。

## 2 提取和分离

紫茉莉根干品(9.35 kg)粉碎成粗粉后, 用 75% 的乙醇冷浸 3 次, 合并提取液, 滤过, 浓缩得总提取液。该提取液 2 400 mL, 依次用醋酸乙酯、正丁醇萃取、浓缩得相应的醋酸乙酯和正丁醇部分。取醋酸乙酯粗提物 10.65 g 以石油醚-丙酮(5:1)梯度洗脱进行反复硅胶柱色谱, 得到化合物(2)~(4)。水层用大孔吸附树脂柱吸附后, 75% 乙醇梯度洗脱、浓缩, 以甲醇重结晶得 1 化合物(1)。

## 3 结构确证

化合物(2)为蜡状固体, EI-MS 显示该化合物的分子离子峰为 428, 在质谱中显示有长链脂肪烃的特征吸收峰, 如 29, 43, 57, 71, 85, 97, 111 等彼此相差 14; 在 <sup>1</sup>H-NMR 中, 化学位移为  $\delta$  4.17(m, 2H), 3.93(br s, 1H) 和 3.64(m, 2H) 吸收峰, 提示此区段的质子相连的碳原子均有含氧取代, 结合 <sup>13</sup>C-NMR 和 Dept 谱分析, 由  $\delta$  70.2(CH), 65.1(CH<sub>2</sub>) 和 63.3(CH<sub>2</sub>) 可推测该化合物为丙三醇骨架; 另外, 分子中含有 1 个甲基和多个亚甲基, 有酯基( $\delta$  174.4) 存在; <sup>13</sup>C-NMR 谱显示 34.1(CH<sub>2</sub>), 31.9(CH<sub>2</sub>), 29.7~29.1(多个 CH<sub>2</sub>), 24.9(CH<sub>2</sub>), 22.7(CH<sub>2</sub>), 14.1(CH<sub>3</sub>), 提示该化合物为长链脂肪酸酯, 结合分子离子峰(428), 脱去 1 分子水的碎片峰(410) 以及脱去丙三醇基后的碎片峰(339) 可初步确定该化合物的结构为二十三碳酸甘油单酯。见图 1。

单酯连接的顺序通过 HMBC 和 HMQC 全指定, 即酯基碳(C-1)与 C-1', C-2, C-3 上的质子均有

【收稿日期】 2003-05-10

【通讯作者】 杨小生 Tel: (0851)3805459

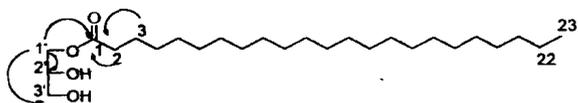


图1 化合物(2)的关键 HMBC 相关性(从氢到碳)

相关,且与 C-2 上的质子相关性最强;C-3' 和 C-2' 分别与 H-1' 均有相关。结合 HMQC 谱,主要碳的化学位移指定为:C-1'(65.1),C-2'(70.2),C-3'(63.3),C-2(34.1),C-3(24.9),C-23(14.1);相应的典型质子化学位移推定为:H-1'(4.17, m),H-2'(3.93, br s),H-3'(3.64, m),H-2(34.1, t),H-3(1.62, br s)和 H-23(14.1, t)。综上所述,化合物(2)的结构推断为二十三碳酸甘油单酯,为一新化合物。

化合物 1 针晶(甲醇)。mp 230 °C。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)δ:10.25(H-1, 1H, s), 8.05(H-3, 1H, s), 6.92(H-6, 1H, s), 5.79(-NH<sub>2</sub>, 1H, s), 5.24(H-5, s);<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)δ:173.7(s), 157.5(s), 156.9(s), 62.5(s);EI-MS *m/z*(%):158[M<sup>+</sup>], 130, 115, 87, 44(100)。数据和尿囊素文献报道一致<sup>[3]</sup>。

化合物 2 蜡状固体。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)δ:4.17(H-1', 2H, m), 3.93(H-2', 1H, br s), 3.64(H-3', 2H, m), 2.35(H-2, 2H, t, *J* = 7.6 Hz), 1.62(H-3, br s), 0.88(H-23, 3H, t, *J* = 4.4 Hz);<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)δ:174.4(C-1), 70.2(C-2'), 65.1(C-1'), 63.3(C-3'), 34.1(C-2), 31.9(CH<sub>2</sub>), 29.7~29.1(*n* × CH<sub>2</sub>), 24.9(C-3), 22.7, 14.1(C-23);MS-EI *m/z*:428[M<sup>+</sup>], 410[M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O], 339, 264, 155。

化合物 3 黄色针晶(丙酮)。mp 248~249 °C。[α]<sub>D</sub> - 459.9°(c 0.15, acetone);<sup>1</sup>H-NMR(acetone-

d<sub>6</sub>)δ:11.97(11-OH, 1H, s), 7.81(H-1, 1H), 6.86(H-1, 1H), 6.86(H-3, 1H), 6.19(H-8, 1H, s), 4.79(H-6a, 1H, ), 4.50(H-6β, 1H), 4.45(H-6α, 1H), 3.93(9-OMe, 3H, s), 1.94(10-Me, 3H, s);<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, acetone-d<sub>6</sub>)δ:195.1(C-12), 166.4(C-9), 162.1(C-11), 161.0(C-7a), 146.5(C-4), 143.7(C-4a), 122.7(C-1), 121.5(C-2), 121.4(C-1a), 116.6(C-3), 106.3(C-10), 102.4(C-11a), 91.1(C-8), 76.9(C-6a), 66.7(C-12a), 62.2(C-6), 56.5(9-OCH<sub>3</sub>), 7.1(10-Me);MS-EI *m/z*:344[M<sup>+</sup>], 181(100), 163, 137, 109, 56, 43。以上数据和 boeravinone 文献报道一致<sup>[4]</sup>。

化合物 4 白色针晶。与 β-谷甾醇标准品进行 TLC 对照,在多种溶剂系统中 R<sub>f</sub> 值一致,且混合熔点不下降,所以,化合物 4 被确定为 β-谷甾醇。

[致谢] 波谱数据由贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室仪器组测定。

## [参考文献]

- [1] 中华本草编委会. 中华本草. 第二卷. 上海:上海科学技术出版社, 1999, 748.
- [2] Wang Yi-fen, Chen Ji-jun, Yang Yan, et al. New Rotenoids from Roots of *Mirabilis jalapa*, *Helvetica Chimica Acta*, 2002, 85: 2342.
- [3] 邓雁如,何 荔,李维琪,等. 紫花野芝麻化学成分研究. 中国中药杂志, 2003, 28(8):730.
- [4] Nzunzu LAMI, Shigetoshi KADOTA, Yasuhiro TEZUKA, et al. Constituents of the Root of *Boerhaavia diffusa* L. II. Structure and Stereochemistry of a New Rotenoid, Boeravinone C. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38:1558.

Studies on Chemical Constituents from the Root of *Mirabilis jalapa*WEI Ying<sup>1,2</sup>, YANG Xiao-sheng<sup>1</sup>, HAO Xiao-jiang<sup>1,3</sup>

- (1. The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China;
2. Department of Pharmacy, Guiyang College of Traditional Medicine Guiyang 550002, Guizhou, China;
3. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, Yunnan, China)

[Abstract] **Objectiv:** To investigate the chemical constituents from the root of *Mirabilis jalapa*. **Method:** Compounds were isolated from 75% ethanolic extract of the titled herb by silica gel column chromatography, and their structures were elucidated by physical and chemical evidences and spectroscopic analysis. **Result:** Four compounds were obtained and identified as (2,5-dioxoimidazolidin-4-yl)-urea (1), glycerin monoecisate(2), boeravinone(3) and β-sitosterol(4). **Conclusion:** Compound (2) is a new compound, and compound (1) was obtained from this plant for the firsttime.

[Key words] chemical constituents; *Mirabilis jalapa*; (2,5-dioxo-imidazolidin-4-yl)-urea; glycerin monoecisate

[责任编辑 李 禾]