

架棚化学成分的研究

岳建民¹ 林中文¹ 孙汉董¹ 冯耀宗²

(¹ 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

(² 中国科学院昆明生态研究所, 昆明 650223)

摘要 从架棚(*Ceratostigma minus* Stapf ex Prain)的乙酸乙酯部分分离鉴定了 3 个已知化合物, 蓝雪醌(plumbagin)(2), 槲皮素(querctetin)(3)和杨梅黄素(myricetin)(4)。从其正丁醇部分分离鉴定了 2 个已知化合物, 异槲皮甙(querctetin 3-O-glucoside)(5)和杨梅甙(myricetin 3-O-rhamnoside)(6)及 1 个新化合物, 命名为麦芽酚甙(maltol-O-glucoside)(1)。

关键词 蓝雪科, 架棚, 麦芽酚甙

INVESTIGATION ON CHEMICAL CONSTITUENTS OF CERATOSTIGMA MINUS

YUE Jian-Min¹, LIN Zhong-Wen¹, SUN Han-Dong¹, FENG Yao-Zong²

(¹ Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

(² Kunming Institute of Ecology, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223)

Abstract From ethanol extracts of *Ceratostigma minus*, a new compound maltol-O-glucoside(1), along with five known compounds plumbagin(2), quercetin(3), myricetin(4), quercetin 3-O-glucoside(5) and myricetin 3-O-rhamnoside(6), have been isolated and their structures were elucidated on basis of spectral data and chemical evidences.

Key words Plumbaginaceae, *Ceratostigma minus*, maltol-O-glucoside

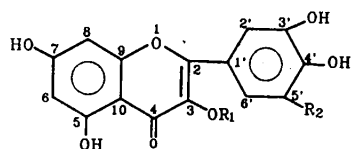
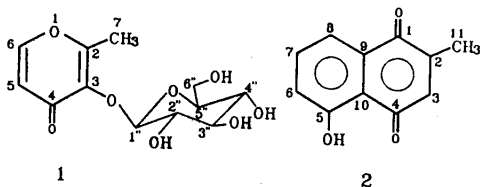
架棚(*Ceratostigma minus* Stapf ex Prain)系蓝雪科角柱花属植物, 主要分布在云南西北部。全株入药, 民间用于治疗风湿病, 跌打损伤, 接骨, 也用于治疗腮腺炎。该植物的化学成分未见报道。我们从其乙酸乙酯部分分离并鉴定了 3 个已知化合物, 蓝雪醌 (2), 槲皮素 (3) 和杨梅黄素 (4)。从其正丁醇部分分离并鉴定了 2 个已知化合物, 异槲皮甙 (5) 和杨梅甙 (6) 及 1 个新化合物, 命名为麦芽酚甙 (maltol-O- β -glucoside) (1)。

麦芽酚甙 (maltol-O- β -glucoside) (1), 白色粉末状物, IR 在 3100—3600 cm^{-1} 的宽吸收峰示有多个羟基存在, 1650 cm^{-1} 为 α 、 β 不饱和酮基吸收峰, 1620 cm^{-1} 显示可能有双键存在。在 ^1H NMR 谱中, δ_{H} 8.00 ppm (1H, d, $J=5.8\text{Hz}$) 和 6.45 ppm (1H, d, $J=5.8\text{Hz}$) 为两个相邻的双键质子。2.50 ppm (3H, s) 为与双键相连接的甲基信号。 ^{13}C NMR 谱中出现 12 条信号相对于 12 个碳原子。由 ^{13}C NMR 数据可知该化合物的甙元具有 6 个碳原子并且和 1 个吡喃型葡萄糖相连接。 ^1H NMR 中 δ_{H} 4.81 (1H, d, $J=7.5\text{Hz}$) 和 ^{13}C NMR 中 δ_{C} 105.46 ppm 的信号分别为葡萄糖 1 位的质子和碳原子的共振信号, 说明此葡萄糖为 β -构型。3.84 ppm (1H, dd, $J=12.0, 2.2\text{Hz}$) 和 3.78 ppm (1H, dd, $J=12.0, 5.4\text{Hz}$) 为葡萄糖 6 位上两个质子的

信号。EIMS 显示很弱的分子离子峰 m/z 288, 而基峰 m/z 126 为失去 162 质量单位(葡萄糖片断)所显示的重排峰。将该化合物进行酸水解得到一化合物, 其 mp, TLC, MS 和 IR 均与麦芽酚标样的一致⁽¹⁾。由以上的波谱数据和化学反应确定该化合物的结构为 1 所示, 命名为麦芽酚甙(maltol-O- β -glucoside)。

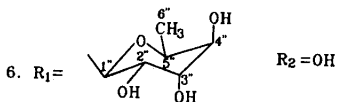
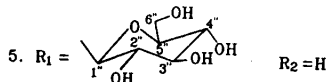
实验部分

熔点用显微熔点仪测定, 温度未加校正。IR 用 Perkin-Elmer 577 型分光光度计测定, 溴化钾压片法。NMR 用 Bruker AM-400 核磁共振仪测定, TMS 作为内标化合物。质谱用 Finnigan-4510 GC/MS/DS 仪测定。用青岛海洋化工厂生产的 200—300 目硅胶, 硅胶 H 及进口 Rp-8 反相硅胶进行柱层析。



3. $R_1 = R_2 = H$

4. $R_1 = H, R_2 = OH$



架棚全株的干燥粉末 (1.7 kg), 用 95% 的乙醇浸提 5 次得 306g 黑色浸膏。将此浸膏溶于水中, 分别以石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 得到石油醚部分 P (103g), 乙酸乙酯部分 E (52g) 和正丁醇部分 N (35g)。

乙酸乙酯部分经 250g 硅胶 (200—300 目) 柱层析, 氯仿, 氯仿-甲醇 (25:1, 20:1, 15:1, 10:1, 5:1 和 2:1) 进行梯度洗脱、合并得 E_1 — E_5 个组分。 E_1 组分经乙醚-石油醚重结晶得大量红色针状晶体蓝雪醌 (2) (1.56g)。 E_3 和 E_4 组分经硅胶 H 及 Rp-8 反相硅胶进一步纯化分别得槲皮素 (3) (0.67g) 和杨梅黄素 (4) (0.52g)。

正丁醇部分 35g 用 300g 硅胶 (200—300 目) 进行柱层析, 氯仿-甲醇 (20:1, 15:1, 10:1, 5:1, 3:1, 2:1, 和 1:1) 进行梯度洗脱共得 6 个主要组分 N_1 — N_6 。组分 N_2 , N_5 和 N_6 经硅胶 H 和 Rp-8 反相硅胶进一步纯化, 分别得到异槲皮甙 (5) (0.34g), 麦芽酚甙 (1) (0.61g) 和杨梅甙 (6) (0.22g)。

麦芽酚甙的水解: 将 100 mg 的麦芽酚甙溶解在 10 mL 甲醇中, 加入 1 mol/L 盐酸数滴, 水浴加热回流 1 小时, 用 1 mol/L 氢氧化钠溶液中和至中性。加热蒸除部分甲醇后加水 2 mL, 放置有针状晶体析出, 过滤得 26 mg 晶体。其 mp, TLC, MS 和 IR 均与麦芽酚标准样品一致。

麦芽酚甙(maltol-O- β -glucoside)(1) 白色粉末状物。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3100—3600 (—OH), 1650 ($>C=O$), 1620 (双键)。 ^1H NMR (CD_3OD) δ (ppm): 8.00 (1H, d, $J=5.8\text{Hz}$, H-6), 6.45 (1H, d, $J=5.8\text{Hz}$, H-5), 4.81 (1H, d, $J=7.5\text{Hz}$, H-1'), 3.84 (1H, dd, $J=12.0, 2.2\text{Hz}$, Ha-6'), 3.78 (1H, dd, $J=12.0, 5.4\text{Hz}$, Hb-6') 和 2.50 (3H, s, —CH₃)。EIMS m/z : 288 (M^+) (1%), 198 (3%), 162 (15%), 126 (100%), 97 (30%), 71 (68%)。 ^{13}C NMR 见表 1。

蓝雪醌(plumbagin)(2) 为橙红色针状晶体, mp 76—77℃。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 1660, 1640 ($>C=O$), 1605 (aromatic)。 ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.36 (1H, d, $J=7.9\text{Hz}$, H-6), 7.59 (1H, d, $J=7.9\text{Hz}$, H-8), 7.24 (1H, t, $J=8.0\text{Hz}$, H-7), 6.80 (1H, s, H-3), 2.19 (3H, s, —CH₃)。EIMS m/z : 188 (M^+) (40%), 83 (30%), 57 (70%), 43 (100%)。以上光谱数据与文献[2]报道的蓝雪醌相吻合。

槲皮素(quercetin)(3) 黄色针状晶体 (95% 乙醇), mp 309℃ (分解)。 ^1H NMR (CD_3OD) δ (ppm):

8.60(1H, s, H-2'), 8.11(1H, d, J=8.5Hz, H-6'), 7.83(1H, d, J=8.5Hz, H-5'), 6.75(1H, s, H-6), 6.71(1H, s, H-8)。EIMS m/z: 302 [M⁺] (100%), 137(25%), 69(31%), ¹³C NMR 见表 1。以上光谱数据与槲皮素一致⁽³⁾。

杨梅黄素(myricetin)(4) 黄色针状晶体 (95% 乙醇), mp 353—355℃。IRν_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3200—3400(-OH), 1660(羰基), 1630, 1620, 1590 和 1520(双键, 芳环)。¹H NMR(CD₃OD)δ(ppm): 7.34(2H, s, H-2', 6'), 6.37(1H, d, J=2.0Hz, H-6), 6.17(1H, d, J=2.0Hz, H-8)。EIMS m/z 318 [M⁺] (100%) 153(51%), 136(32%), 108(25%)和 69(60%)。 ¹³C NMR 见表 1。以上数据与杨梅素的波谱数据相吻合⁽⁴⁾。

异槲皮素甙(queracetin 3-O-glucoside)(5) 黄色片状晶体(甲醇-氯仿), mp 250—252℃。 ¹H NMR (C₅D₅N)δ(ppm): 8.46(1H, s, H-2'), 8.19(1H, d, J=8.4Hz, H-5'), 7.30(1H, d, J=8.4Hz, H-6'), 6.70(1H, s, H-6), 6.60(1H, d, J=7.8Hz, H-1'')。EIMS m/z: 302[M-gluc.+H]⁺(100%), 137(30%), 69(53%)。 ¹³C NMR 见表 1。以上数据与异槲皮甙的波谱数据相吻合^(3,5)。

表 1 化合物 1, 3—6 的¹³C NMR 数据

Table 1 ¹³C NMR Chemical shifts of the compounds 1 and 3—6(δ value, ppm)

Carbons	1 (CDCl ₃)	3 (CD ₃ OD)	4 (CD ₃ OD)	5 (C ₅ D ₅ N)	6 (C ₅ D ₅ N)
1					
2	164.54	147.05	148.03	158.00	158.40
3	143.61	137.84	136.94	135.93	136.25
4	177.17	177.25	177.28	178.91	179.58
5	117.33	162.42	162.44	162.76	163.05
6	157.13	99.20	99.23	99.89	99.77
7	15.76	165.49	165.53	166.02	165.89
8		94.29	94.39	94.64	94.97
9		157.45	158.18	157.66	159.35
10		104.43	104.49	105.25	106.00
1'		123.27	123.09	122.87	122.00
2'		116.61	108.58	116.32	109.65
3'		147.05	146.71	146.75	146.72
4'		147.70	137.34	150.78	138.00
5'		116.61	146.71	117.94	146.72
6'		121.02	108.56	122.40	109.65
1''	105.64			105.61	103.51
2''	75.41			73.44	72.10
3''	78.00			77.88	71.95
4''	71.14			69.86	73.32
5''	78.50			75.50	71.61
6''	62.56			62.03	17.60

* 以上¹³C NMR 归属利用 DEPT 技术。

杨梅甙(myricetin 3-O-rhamnoside)(6) 黄色片状晶体 (95% 乙醇), mp 196—197℃。 ¹H NMR(C₆D₅N)δ(ppm): 6.96(2H, s, H-2', 6'), 6.36(1H, d, J=2.1Hz, H-1''), 0.98(3H, d, J=8.3Hz, -CH₃)。EIMS m/z 318 [M⁺-Rha.+H] (95%), 153(40%), 69(70%), 43(100%)。 ¹³C NMR 见表 1。以上数据与杨梅甙的波谱数据相吻合^(3,4)。

麦芽酚(maltol) mp 160—161℃。 IRν_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3450(-OH), 1690(α, β 不饱和酮基), 1630(双键)。EIMS m/z 126 [M⁺] (78%), 97(20%), 71(42%), 55(50%), 43(100%)。以上数据与麦芽酚标样一

致⁽⁵⁾。

参 考 文 献

- (1) Chawla R K, McGonigal W E. A new synthesis of Maltol. *J Org Chem*, 1974, 39: 3281.
- (2) Sidhu G, Sankaram A V B. A new biplumbagin and 3-chloroplumbagin from *Plumbago zeylanica*. *Tetrahydron Letters*, 1971, 2385.
- (3) 王兆全, 王先荣. 红旱莲有效成分的研究. *药学报*, 1980, 15(6): 365.
- (4) 国家医药管理局中草药情报站. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986. 751.
- (5) Harborne J B, Mabry T J. *The Flavonoids: Advances in Research*, Chapman and Hall Ltd. London and New York, 1982. 52.

* * * * *

(上接 60 页)

(6) Colmon B. Microbodies. In: Smith H, ed. *The molecular biology of plant cells*. London: Backwell, 1977. 136—159.

7. 来稿须一式两份 (原稿和清晰复印件), 切勿一稿两投, 不刊登的文稿, 当妥为退还。

8. 来稿如不符上述要求, 本刊编辑部得退请作者修改或重抄后再送审。

三、编辑部对采用的稿件在文字上可作必要的修改。稿件处理情况于收稿后 4 个月内通知作者。稿件一经刊登, 酌付稿酬, 并赠单行本 30 份。

四、本刊对省 (部) 级以上重大科技项目及攻关项目、国家自然科学基金资助项目、开放实验室研究项目等的优秀论文将优先安排发表。请作者投稿时说明。

五、来稿请挂号寄: 昆明市黑龙潭昆明植物研究所内《云南植物研究》编辑部。邮政编码: 650204