

肥牛木叶的酚类成分研究

梅文莉^{1,2*}, 戴好富¹, 吴大刚²

(1. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所热带作物生物技术国家重点实验室, 海口 571101;

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: 从肥牛木 (*Cephalomappa sinensis*) 叶乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分分离得到了 5 个酚性成分, 经波谱分析确定其结构分别为: 没食子酸 (1), 原儿茶酸 (2), 没食子酸乙酯 (3), 阿魏酸 (4), 山奈酚 3-O- α -L-鼠李糖苷 (5)。以上化合物均为首次从该植物叶中分离得到。

关键词: 大戟科; 肥牛木; 化学成分; 酚类

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2006)02-0157-03

Phenolic Constituents from the Leaves of *Cephalomappa sinensis*

MEI Wen-li^{1,2*}, DAI Hao-fu¹, WU Da-gang²

(1. State Key Laboratory of Tropical Crops Biotechnology, Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agriculture Sciences, Haikou 571101, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract: Five phenolic compounds, gallic acid (1), protocatechuic acid (2), ethyl gallate (3), ferulic acid (4), and kaempferol 3-O- α -L-rhamnopyranoside (5), were isolated from the leaves of *Cephalomappa sinensis*. Their structures were elucidated by spectroscopic analyses (IR, NMR, MS) and the spectral data were compared with those in literatures. All the compounds were isolated from this species for the first time.

Key words: Euphorbiaceae; *Cephalomappa sinensis*; Chemical constituents; Phenols

肥牛木 (或称肥牛树) (*Cephalomappa sinensis*) 为大戟科 (Euphorbiaceae) 一单种属植物, 为常绿乔木, 其分布区狭窄, 局限于广西西南部石灰岩山地, 由于近年来遭受滥伐, 将有濒临灭绝的危险, 已被国家列为稀有濒危植物。肥牛木为优良木本饲料树种, 是牛、马、羊的好饲料, 据文献报道, 用该植物的叶饲牛, 可使牛肥壮, 故有肥牛木的名称^[1]。我们曾报道从肥牛木根的乙酸乙酯提取物中分离得到一个新的三萜^[2], 其叶的化学成分尚未见报道。为了寻找其中的生理活性成分, 我们对肥牛木叶作了较为系统的植物化学分析。在对肥牛木叶乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分进行化学成分研究的过程中, 从中分离鉴定了 5 个酚性成分, 分别为没食子酸 (1), 原儿茶酸 (2), 没食子酸乙酯 (3), 阿魏酸 (4), 山

奈酚 3-O- α -L-鼠李糖苷 (5)。本文报道其分离方法和结构鉴定结果。

1 材料和方法

1.1 材料

肥牛木 (*Cephalomappa sinensis*) 叶于 1999 年采自广西壮族自治区南宁市大新县, 由中国科学院广西植物研究所邓德山博士鉴定。柱层析硅胶 (200-300 目) 和薄层层析硅胶板为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 为 Merck 公司产品。

1.2 仪器

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定 (温度未校正); IR 用 Bio-Rad FTS-135 红外光谱仪测定, KBr 压片;

收稿日期: 2005-07-04 接受日期: 2005-11-04

基金项目: 中国热带农业科学院科技基金(RKY0619)项目资助

MS 谱在 Autospec-300 质谱仪上测定; NMR 用 Bruker AM-400 型超导核磁仪测定, 以 TMS 为内标。

1.3 提取和分离

肥牛木的叶片晒干后加工成粗粉 (20 kg)。用工业乙醇回流提取 3 次, 减压回收乙醇至无醇味。将乙醇提取物分散于水中成悬浊液, 依次用氯仿、乙酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次。将乙酸乙酯萃取液减压浓缩得浸膏 (180 g), 而后进行硅胶柱层析, 以氯仿 - 丙酮梯度 (9:1 至 7:3) 洗脱得到 9 个部分。将第 I 部分 (24.5 g) 进行 Sephadex LH-20 柱层析, 以 95% 的乙醇洗脱得到 5 个部分 (I-1-5)。I-3 和 I-4 部分经硅胶柱层析, 以氯仿 - 丙酮 (8:1) 为洗脱液, 分别得到化合物 **1** (200 mg) 和化合物 **3** (800 mg)。第 II 部分 (10.6 g) 经多次 Sephadex LH-20 (95% 乙醇洗脱) 柱层析和硅胶柱层析 (氯仿 - 丙酮洗脱) 得到化合物 **2** (18 mg) 和化合物 **4** (42 mg)。第 III 部分 (12.6 g) 经多次 Sephadex LH-20 (95% 乙醇洗脱) 柱层析和硅胶柱层析 (氯仿 - 丙酮洗脱) 得到化合物 **5** (35 mg)。

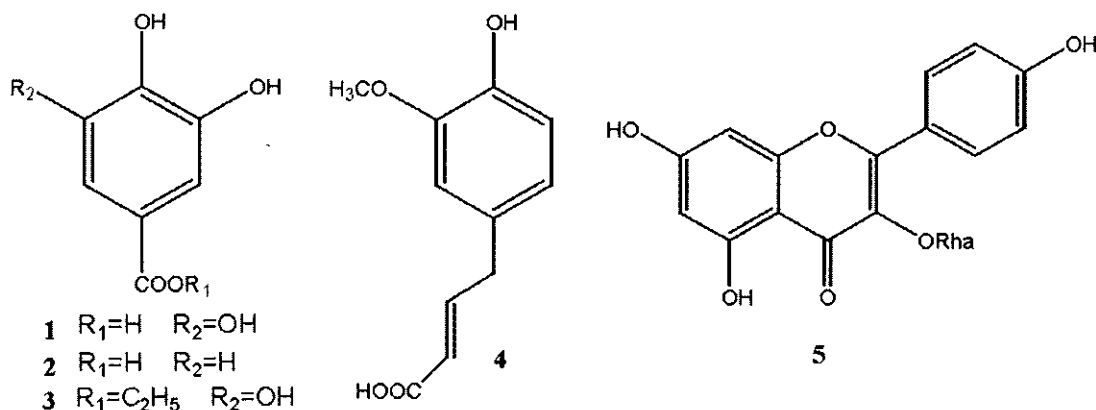
1.4 结构鉴定

没食子酸 (1) 无色针晶 (甲醇), mp 231–233°C; IR (KBr) ν_{\max} , cm⁻¹: 3496, 3066, 2660, 1705, 1619, 1542, 1452, 1385, 1338, 1250, 1208, 956, 905, 867; EI-MS m/z (%): 170 [M]⁺ (100), 153 (95), 135 (29), 125 (52), 113 (25), 107 (20), 79 (61); ¹H NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz): δ 7.16 (2H, s, H-2, 6); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz): δ 167.7 (s, -COOH), 146.1 (s, C-3, 5), 138.7 (s, C-4), 122.2 (s, C-1), 110.3 (d, C-2, 6)。光谱数据和文献[3]报道一致。

原儿茶酸 (2) 黄色针晶 (甲醇), mp 199–201°C; EI-MS m/z (%): 154 [M]⁺ (100), 137 (98), 109 (39), 89 (17), 81 (27), 63 (32); ¹H NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz): δ 7.43 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 7.41 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz): δ 170.2 (s, -COOH), 123.2 (s, C-1), 115.8 (d, C-2), 146.0 (s, C-3), 151.5 (s, C-4), 117.8 (d, C-5), 123.9 (d, C-6)。光谱数据和文献[4]报道一致。

没食子酸乙酯 (3) 无色针晶 (氯仿 - 甲醇), mp 233–234°C; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 218, 268 nm; IR (KBr) ν_{\max} , cm⁻¹: 3500, 3299, 1706, 1610, 1535, 1315, 1270, 763; EI-MS m/z (%): 198 [M]⁺ (100), 183 (16), 153 (49), 125 (20), 107 (5), 79 (14); ¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ 7.04 (2H, s, H-2, 6), 4.25 (2H, q, $J=7.8$ Hz, -OCH₂CH₃), 1.32 (3H, t, $J=7.8$ Hz, -OCH₂CH₃); ¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz): δ 168.6 (s, -COO-), 146.4 (s, C-3, 5), 139.6 (s, C-4), 121.9 (s, C-1), 110.1 (d, C-2, 6), 61.6 (t, -OCH₂CH₃), 14.6 (q, -OCH₂CH₃)。光谱数据和文献[5]报道一致。

阿魏酸 (4) 无色结晶 (丙酮), mp 172–174°C; IR (KBr) ν_{\max} , cm⁻¹: 3430, 3010, 2965, 2840, 1685, 1660, 1618, 1595, 1510, 1460, 1430, 1380, 1320, 1285, 1275, 1205, 1185, 1110, 1030, 970, 940, 850; EI-MS m/z (%): 194 [M]⁺ (100), 179 (22), 168 (85), 153 (60), 133 (26), 123 (14), 105 (14), 97 (34); ¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ 7.15 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 7.04 (1H, dd, $J=8.3, 1.9$ Hz, H-6), 6.82 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 7.60 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 6.29 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8), 3.87 (3H, s, -OCH₃); ¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz): δ 170.9 (s, -COOH),



127.9 (s, C-1), 111.9 (d, C-2), 149.4 (s, C-3), 150.5 (s, C-4), 116.5 (d, C-5), 123.9 (d, C-6), 146.7 (d, C-7), 116.0 (d, C-8)。上述数据和文献[6]报道一致。

山奈酚 3-O- α -L-鼠李糖苷(5) 黄色针晶(甲醇), mp 172–175°C; $[\alpha]_{25}^{D}$ -95.6 (c=0.5 甲醇); FAB-MS m/z (%): 431 [M-H]⁻ (100), 415 (6), 339 (7), 311 (4), 285 (74), 269 (12); EI-MS m/z (%): 306[M]⁻ (23), 168 (31), 153 (6), 139 (100), 123 (4), 110 (6), 91 (4), 81 (6), 69 (10), 55 (14); ¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ 7.68 (2H, d, J =8.8 Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, J =8.8 Hz, H-3', 5'), 6.27 (1H, d, J =1.9 Hz, H-8), 6.11 (1H, d, J =2.0 Hz, H-6), 5.31 (1H, d, J =1.3 Hz, H-1''), 4.20 (1H, d, J =1.6 Hz, H-2''), 3.68 (1H, m, H-3''), 3.28 (2H, m, H-4'', 5''), 0.87 (3H, d, J =5.2 Hz, CH₃-6''); ¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz): δ 158.4 (s, C-2), 136.2 (s, C-3), 179.5 (s, C-4), 163.0 (s, C-5), 99.8 (d, C-6), 165.6 (s, C-7), 94.8 (d, C-8), 159.2 (s, C-9), 105.9 (s, C-10), 122.6 (s, C-1'), 131.8 (d, C-2'), 116.5 (d, C-3'), 161.4 (s, C-4'), 116.5 (d, C-5'), 131.8 (d, C-6'), 101.8 (d, C-1''), 74.2 (d, C-2''), 76.4 (d, C-3''), 70.6 (d, C-4''), 75.8 (d, C-5''), 17.6 (q, C-6'')。上述碳谱数据和文献[7]报道的山奈酚 3-O-芸香糖苷相应部分一致。

2 结果和讨论

从肥牛木叶乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分经硅胶和 Sephadex LH 20 柱层析分离得到了 5 个酚性成分(1–5)。通过对光谱(IR、EI-MS、NMR等)数据的分析以及与文献数据对照, 5 个化合物分别鉴定为: 没食子酸(1), 原儿茶酸(2), 没食子酸乙酯(3), 阿魏酸(4), 山奈酚 3-O- α -L-鼠李糖苷(5)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

据文献报道, 化合物 1–5 都具有不同程度的清除自由基、抗氧化活性功能。其中没食子酸(Gallic acid, GA), 是可水解鞣质的组成部分, 广泛存在于葡萄、茶等植物中, 具有抗炎、抗突变、抗氧化等多种生物学活性^[8]; 原儿茶酸(Protocatechuic acid, PA) 广泛应用于医药和化工等行业, 具有降低心肌耗氧量的作用^[9], 并能减慢心率, 改善心肌缺血, 可显著缩小心肌梗塞范围, 临床用于治疗冠心病^[10]; 阿魏酸(Ferulic acid, FA) 是当归、川芎等中药植物中的有效成分, 可以透过血脑屏障(BBB), 其药理作用已有

大量报道, 临床上用其钠盐(Sodium Ferulate) 治疗高血压、冠心病、动脉硬化和血管闭塞性脉管炎^[11]。本次研究发现, 肥牛木叶的化学成分主要为酚性物质, 其中没食子酸和没食子酸乙酯为主要成分, 因此该植物有可能在清除自由基、抗氧化以及防治心血管疾病方面有一定的药用开发前景, 还有待于进一步研究探讨。

致谢 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源国家重点实验室仪器组测试所有光谱数据。

参考文献

- [1] Chen H Y(陈焕镛), Hou K Z(侯宽昭). Six new species of economic trees in South China [J]. Acta Bot Sin(植物学报), 1956, 5:15–16. (in Chinese)
- [2] Mei W L, Ma Y B, Wu S H, et al. A new triterpene from *Cephalomappa sinensis* [J]. Chin Chem Lett, 2001, 12(6):507–508.
- [3] Zhang W J(张雯洁), Liu Y Q(刘玉清), Li X C(李兴从), et al. Chemical constituents of "Ecological Tea" from Yunnan [J]. Acta Bot Yunnan(云南植物研究), 1995, 17(5):204–208. (in Chinese)
- [4] Dai H F(戴好富), Zhou J(周俊), Peng Z G(彭再刚), et al. Studies on the chemical constituents of *Scisandra chinensis* [J]. Nat Prod Res Develop(天然产物研究与开发), 2001, 13(1):24–26. (in Chinese)
- [5] Ju J H(鞠建华), Yang J S(杨峻山), Liu D(刘东). Study on the chemical components of *Beesia calthaifolia* II [J]. Chin Pharm J(中国药学杂志), 2000, 35(3):157–160. (in Chinese)
- [6] Charles J K, Richard C H, Carmack M. The polyphenolic acids of *Lithospermum ruderale*. II. Carbon-13 nuclear magnetic resonance of lithospermic and rosmarinic acids [J]. J Org Chem, 1976, 41(3):449–455.
- [7] Bao T N(包塔娜), Peng S L(彭树林), Zhou Z Z(周正质), et al. Chemical constituents of buckwheat [J]. Nat Prod Res Develop(天然产物研究与开发), 2003, 15(1):24–26. (in Chinese)
- [8] Li X L(李肖玲), Cui L(崔岚), Zhu D Q(祝德秋). Advances in biological activities of gallic acid [J]. Chin Pharm(中国药师), 2004, 7(10):767–769. (in Chinese)
- [9] Rao M R(饶曼人), Liang M D(梁满达). Effects of protocatechuic acid on myocardial oxygen consumption and tolerance to anoxia in animals [J]. Acta Pharm Sin(中国药理学报), 1980, 1:95. (in Chinese)
- [10] Rao M R(饶曼人), Liu G Y(刘广余), Gao C Z(高长忠). Effects of protocatechuic acid and propranolol on myocardial metabolism and infarct size in dogs with acute myocardial infarction [J]. Acta Pharm Sin(中国药理学报), 1988, 9(1):27–30. (in Chinese)
- [11] Huang J(黄瑾), Hu J H(胡晋红), Zhu Q G(朱全刚). Pharmacological effects of ferulic acid and its derivatives [J]. J Chin Med Mat(中药材), 2001, 24(7):522–526. (in Chinese)