

鸡骨香的萜类成分研究

杨先会, 陈尚文, 林强, 邓世明*

(海南大学热带生物资源教育部重点实验室, 海口 570228)

摘要: 对传统药用植物鸡骨香的化学成分进行了研究, 从鸡骨香根中分离得到4个已知萜类化合物, 分别鉴定为: Mallotucin B(I)、Cyperenoic acid(II)、Ent-spathulenol(III)、Cyperenol(IV)。其中化合物 Mallotucin B、Ent-spathulenol 和 Cyperenol 均为首次从鸡骨香根中分离得到。

关键词: 药用植物; 鸡骨香; 萜类成分

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2009)02-0272-03

Study on terpenoid from the roots of *Croton crassifolius*

YANG Xian-Hui, CHEN Shang-Wen, LIN Qiang, DENG Shi-Ming*

(Key Laboratory of Chinese Education Ministry for Tropical Biological Resources, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The chemical constituents of *Croton crassifolius* were reported. Four compounds were isolated from its roots, and identified as Mallotucin B(I), Cyperenoic acid(II), Ent-spathulenol(III) and Cyperenol(IV). Mallotucin B, Ent-spathulenol and Cyperenol were obtained from the roots of *Croton crassifolius* for the first time.

Key words: medicinal plant; *Croton crassifolius*; terpenoid

大戟科(Euphorbiaceae)是热带植物区系的重要成分,在广西、云南等南方各省分布较广(丘华兴等,1992;徐增莱等,2004)。巴豆属(*Croton*)是大戟科的一个大属,全世界约有800余种。多数品种能入药,有些品种有毒,如巴豆(陈海珊等,2004)。该属植物主要含有二萜、生物碱、三萜、肌醇类和多酚化合物,其中,二萜化合物最常见,为该属植物的主要活性成分(吴新安等,2004)。

鸡骨香(*Croton crassifolius*)为大戟科巴豆属植物,别名千人打、土沉香、黄牛香等,原植物为一年生矮小灌木,高30~50 cm,主产于海南、广东、广西、福建等南部地区,生于沿海丘林山地较干旱山坡灌木丛中,越南、老挝、泰国也有分布。其根可作药用,性苦、辛、温;有行气止痛、祛风消肿、燥湿等功效(邓世明,2006);广西地方中药材标准1990年版载品种。在我国主要用于风湿痹痛、腰腿痛、胃痛、

咽喉肿痛、黄疸、疝痛、蛇咬伤、跌打肿痛等(中华本草编委会,1999)。在泰国主要作为一种抗癌药用植物。

20世纪80年代,泰国Laddawan等(1988)从鸡骨香根中分离鉴定了4个化合物,从石油醚段得到化合物 cyperenoic acid, cetylalcuritolic, β -amyrin, 氯仿段得到 chettaphanin-I。在国内,有关鸡骨香的化学成和药理研究还未见相关报道。为开发利用该植物资源,我们对其挥发油成分进行分析(杨先会等,2007),结果表明,倍半萜及其衍生物占挥发油成分的80%以上。对其根的后续研究中,采用常规分离方法,得到4个萜类化合物,经核磁共振谱、质谱分析与文献对照,鉴定为 Mallotucin B(I)、Cyperenoic acid(II)、Ent-spathulenol(III)、Cyperenol(IV)。

收稿日期: 2007-10-29 修回日期: 2008-06-05

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2007BAI27B04)[Supported by National Science and Technology Supporting Program of China(2007BAI27B04)]

作者简介: 杨先会(1966-),女,四川内江人,实验师,硕士,主要从事天然产物研究,E-mail:yxh966@126.com。

*通讯作者(Author for correspondence,E-mail:dsm701@126.com)

1 实验仪器与材料

质谱由 VG Auto Spec-3000 质谱仪测定, 电离条件为 70 eV; 核磁共振谱由 Bruker AM-400 核磁共振仪测定 (TMS 为内标); 熔点测定采用 X4 显微熔点测定仪, 温度计未经校正。柱层析硅胶 (200~300 目) 和薄层层析硅胶系青岛化工厂产品; 常用溶剂均为分析纯。

2 样品采集和鉴定

鸡骨香干燥根 0.9 kg 由海口市中药材公司提供, 对照广西地方中药材“鸡骨香”标准鉴定为大戟科巴豆属植物鸡骨香 (*Croton crassifolius* Geisel)。凭证标本存放于海南大学海洋学院。

3 提取和分离

鸡骨香干燥根 0.9 kg, 粉碎成粗粉后用 70% 乙醇热回流 3 次, 第一次 5 倍量乙醇, 回流 2 h, 第二次、第三次 4 倍量乙醇回流 1.5 h, 合并提取液, 60 °C 以下减压浓缩至无醇味, 得浓缩液约 2 L。浓缩液依次用石油醚 (60~90 °C)、乙酸乙酯萃取划段, 各段萃取液分别减压浓缩。得石油醚段黄褐色油状物约 10.5 g, 乙酸乙酯段褐色膏状物约 33.0 g。

乙酸乙酯段萃取物用适量 200 : 300 目硅胶柱层析, 分别用氯仿 : 乙酸乙酯 (50 : 1)、乙酸乙酯、丙

酮洗脱, 其中氯仿-乙酸乙酯 (50 : 1) 洗下部分浓缩并与石油醚段合并, 该合并液经硅胶柱反复层析, 用石油醚-乙酸乙酯、石油醚-氯仿、氯仿-甲醇等系统反复洗脱和葡聚糖凝胶 LH-20 分离, 得到化合物 I-IV。

4 化合物结构鉴定

化合物 I: 无色晶体, mp: 131.5~132.5 °C, 分子式 $C_{24}H_{28}O_9$, 分子量 460 (m/z), 质谱 EI-MS: 417 (7), 324 (100), 292 (60), 264 (40), 94 (43), 81 (15); 核磁共振 ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$) δ : 40.7 (t, C-1), 26.5 (t, C-2), 32.1 (t, C-3), 57.0 (s, C-4), 136.3 (s, C-5), 70.0 (d, C-6), 32.6 (t, C-7), 35.7 (d, C-8), 53.9 (s, C-9), 130.2 (s, C-10), 18.9 (t, C-11), 72.3 (d, C-12), 125.2 (s, C-13), 107.8 (d, C-14), 144.3 (d, C-15), 139.4 (d, C-16), 16.6 (q, C-17), 170.9, 171.5 (s, C-18, C-19), 176.5 (s, C-20), 170.2 (s, C-21), 52.4, 52.8 (s, -OCH₃), 21.0 (q, -CH₃); 核磁共振 1H NMR (400.13 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.16 (2H, m, H-1), 2.18 (1H, m, H-2a), 2.02 (1H, m, H-2b), 2.15 (2H, m, H-3), 5.46 (2H, t, J=8.00, H-6, H-12), 1.61 (1H, s, H-7a), 2.05 (1H, m, H-7b), 1.88 (1H, m, H-8), 1.73 (1H, s, H-11a), 1.61 (1H, d, J=3.4, H-11b), 7.36 (1H, s, H-15), 7.45 (H, s, H-16), 1.07 (3H, d, J=6.68, -CH₃), 3.72 (6H, s, -OCH₃)。核磁共振 ^{13}C -NMR 和核磁共振 1H NMR 数据与 Takeshi 等 (1976) 文献中 Mallotucin

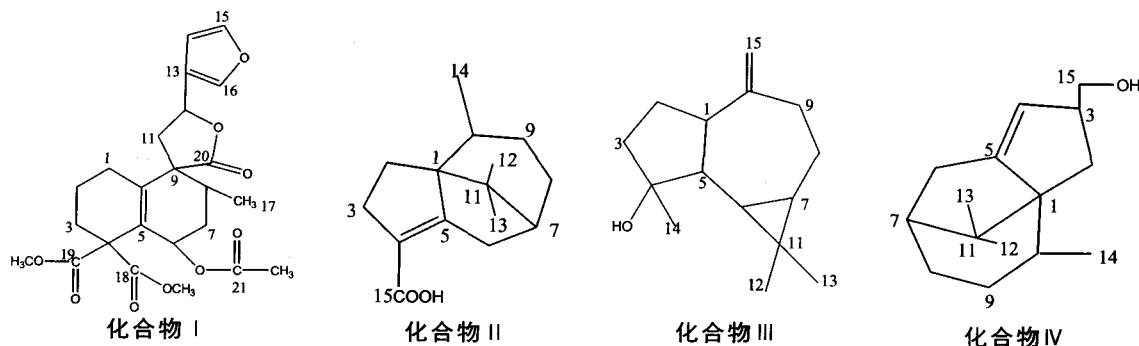


图 1 化合物 I-IV 结构图

Fig. 1 The structure of compound I-IV

B 基本一致, 确定化合物 (I) 为 Mallotucin B (图 1)。

化合物 II: 晶体, 分子式 $C_{15}H_{22}O_2$, 分子量 234

(m/z), 质谱 EI-MS: 191 (50), 178 (100), 163 (36), 133 (45), 91 (27); 核磁共振 ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$) δ : 68.2 (s, C-1), 25.7 (t, C-2), 36.3 (t, C-3),

123.1(s, C-4), 173.2(s, C-5), 31.3(q, C-6), 48.0(d, C-7), 26.9(t, C-8), 27.9(t, C-9), 36.0(d, C-10), 41.7(s, C-11), 26.2(q, C-12), 19.3(q, C-13), 18.0(q, C-14), 171.3(t, C-15); 核磁共振¹H NMR (400.13 MHz, CDCl₃) δ: 1.56(1H, m, H-2a), 1.77(1H, m, H-2b), 2.67-2.79(2H, m, H-3a, 3b), 2.25(1H, m, H-6a), 2.67-2.79(1H, m, H-6b), 1.98(1H, m, H-7), 1.38(1H, m, H-8a), 1.89(1H, m, H-8b), 1.27(1H, m, H-9a), 1.54(1H, m, H-9b), 2.08(1H, m, H-10), 0.83(3H, s, H-12), 1.00(3H, s, H-13), 0.87(3H, s, H-14)。核磁共振¹³C-NMR和核磁共振¹H NMR数据与Laddawan等(1988)文献中Cyperenoic acid一致, 确定化合物(II)为Cyperenoic acid(图1)。

化合物 III: 无色油状物, 分子式 C₁₅H₂₄O, EI-MS(m/z): 220[M⁺], 217(45), 189(43), 147(63), 124(95), 109(44), 81(34), 55(7); 核磁共振¹³C-NMR(100.6 MHz, CDCl₃) δ: 53.4(s, C-1), 26.7(t, C-2), 41.7(t, C-3), 81.1(s, C-4), 54.1(d, C-5), 30.0(d, C-6), 27.5(d, C-7), 24.7(t, C-8), 38.9(t, C-9), 153.6(s, C-10), 20.2(s, C-11), 16.3(q, C-12), 28.7(q, C-13), 26.1(q, C-14), 106.6(t, C-15); 核磁共振¹H NMR(400.13 MHz, CDCl₃) δ: 0.44(1H, d, J=10.4 Hz, H-6), 0.66(1H, m, H-7), 1.01(3H, s, H-13), 1.02(3H, s, H-12), 1.26(3H, s, H-14), 4.62, 4.65(each 1H, brs, H-15)。核磁共振¹³C-NMR和核磁共振¹H NMR数据与张文等(2005)文献中Ent-spathulenol一致, 确定化合物(III)为Ent-spathulenol(图1)。

化合物 IV: 无色晶体, 分子式 C₁₅H₂₄O, 分子量 220(m/z), MP: 94 °C, 质谱 EI-MS: 219[M-1]⁺(7), 203(65), 189(24), 175(13), 133(13); 核磁共振¹³C-NMR(100.6 MHz, CDCl₃) δ: 65.8(s, C-1), 26.1(t, C-2), 37.8(t, C-3), 131.1(s, C-4), 146.2(s, C-5), 28.1(q, C-6), 48.5(d, C-7), 27.5(t, C-8, C-9), 35.2(d, C-10), 41.1(s, C-11), 26.1(q, C-12), 19.3(q, C-13), 17.9(q, C-14), 60.6(t, C-15); 核磁共振¹H NMR(400.13 MHz, CDCl₃) δ: 1.44(1H, d, J=13.0 Hz, H-2a), 1.63(1H, d, J=13.0 Hz, H-

2b), 2.62(1H, m, H-3a), 2.40(1H, d, J=15.0 Hz, H-3b), 2.62(1H, m, H-6a), 2.28(1H, m, H-6b), 1.86(1H, m, H-7), 1.25(1H, m, H-8a), 1.72(1H, m, H-8b), 1.07(1H, m, H-9a), 1.43(1H, m, H-9b), 1.96(1H, m, H-10), 0.80(3H, s, H-12), 0.92(3H, s, H-13), 0.89(3H, s, H-14), 4.15(2H, q, H-15)。核磁共振¹³C-NMR和核磁共振¹H NMR数据与文献Laddawan等(1988)中Cyperenol一致, 确定化合物(IV)为Cyperenol(图1)。

参考文献:

- 《中华本草》编委会. 1999. 中华本草(第四册. 第1版)[M]. 上海: 上海科技出版社, 767-768
- 邓世明. 2006. 海南常用中草药名录[M]. 第一版. 北京: 中国科学技术出版社, 19
- Chen HS(陈海珊), Li DP(李典鹏), Zhao SQ(赵肃清), et al. 2004. Toxicity study of plant extracts on the *Lipaphis erysimi* (植物提取物对萝卜蚜的室内毒力研究)[J]. *Guihaia*(广西植物), 24(6): 563-565
- Laddawan B, Che CT, Harry HSF, et al. 1988. Constituents of *Croton crassifolius* roots[J]. *Plant Medica*, 54(1): 61-63
- Qiu HX(丘华兴), Chen XX(陈秀香). 1992. Materials of Euphorbiaceae from Guangxi(广西大戟科植物资料)[J]. *Guihaia*(广西植物), 12(3): 209-214
- Takashi K, Tokyo TN, Yoshimasa F, et al. 1976. Diterpenic Lactones of *Mallotus repandus*[J]. *Heterocycles*, 5: 227-232
- Wu XA(吴新安), Zhao YM(赵毅民). 2004. Advance on chemical composition and pharmacological action of *Croton*(巴豆属植物化学成分及药理作用研究进展)[J]. *Nat Prod Res Develop*(天然产物研究与开发), 16(5): 487-472
- Xu ZL(徐增莱), Yu BY(余伯阳), Xu LS(徐璐珊). 2004. Numerical analysis of the Euphorbiaceae(大戟科植物分类的数值分析)[J]. *J Trop Subtrop Bot*(热带亚热带植物学报), 12(5): 399-404
- Yang XH(杨先会), Deng SM(邓世明), Liang ZY(梁振益), et al. 2007. Analysis of volatile oil composition of *Croton crassifolius*(鸡骨香挥发油成分分析)[J]. *J Hainan Univ(Nat Sci Edi)*(海南大学学报·自然科学版), 25(3): 262-264
- Zhang W(张文), Guo YW(郭跃伟), Mollo E, et al. 2005. Chemical studies on sesquiterpenes in soft coral *Lobophytum* sp. from the South China Sea(中国南海豆荚软珊瑚 *Lobophytum* sp. 中倍半萜化学成分的研究)[J]. *Nat Prod Res Develop*(天然产物研究与开发), 17(6): 740-745