

黄花三宝木枝叶化学成分的研究

杨长水， 韩苏乔， 沈新宇， 王 星， 卜 平
(扬州大学医学院, 江苏 扬州 225001)

摘要: **目的** 研究黄花三宝木 *Trigonostemon lutescens* Y. T. Chang et J. Y. Liang 枝叶的化学成分。**方法** 黄花三宝木枝叶 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位采用硅胶、Sephadex LH-20 和 MCI 柱进行分离纯化, 通过理化性质和波谱数据对所得化合物的结构进行鉴定。**结果** 从中分离出 10 个化合物, 分别鉴定为 3-乙酰氧基-齐墩果酸 (**1**)、3-乙酰氧基-12-烯-齐墩果酸甲酯 (**2**)、蒲公英赛酮 (**3**)、spiciflorin (**4**)、simiarenol (**5**)、 β -谷甾醇棕榈酸酯 (**6**)、3, 3', 4-*O*-三甲基鞣花酸 (**7**)、 β -谷甾醇 (**8**)、豆甾醇 (**9**)、棕榈酸 (**10**)。**结论** 化合物 **1**~**6** 为首次从三宝木属植物中分离得到, 化合物 **7** 和 **9** 为首次从该植物中分离得到。
关键词: 黄花三宝木; 枝叶; 化学成分; 分离鉴定
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2017)07-1427-04
doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2017.07.022

Chemical constituents from twigs of *Trigonostemon lutescens*

YANG Chang-shui, HAN Su-qiao, SHEN Xin-yu, WANG Xing, BU Ping
(Medical College, Yangzhou University, Yangzhou 225001, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents from twigs of *Trigonostemon lutescens* Y. T. Chang et J. Y. Liang. **METHODS** The ethyl acetate fraction of 95% ethanol extract from *T. lutescens* twigs was isolated and purified by silica, Sephadex LH-20 and MCI column, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Ten compounds were isolated and elucidated as 3-*O*-acetyloleanolic acid (**1**), methyl 3-acetoxy-12-enly-oleanen-28-oate (**2**), taraxerone (**3**), spiciflorin (**4**), simiarenol (**5**), β -sitosterol palmitate (**6**), 3, 3', 4-tri-*O*-methylellagic acid (**7**), β -sitosterol (**8**), stigamasterol (**9**), palmitic acid (**10**). **CONCLUSION** Compounds **1**–**6** are isolated from genus *Trigonostemon* for the first time, compounds **7** and **9** are first obtained from this plant.
KEY WORDS: *Trigonostemon lutescens* Y. T. Chang et J. Y. Liang; twigs; chemical constituents; isolation and identification

黄花三宝木 *Trigonostemon lutescens* Y. T. Chang et J. Y. Liang 属于大戟科三宝木属, 是广西南部特有的药用植物^[1], 生长于石灰岩山地的灌木林中。三宝木属植物在泰国和我国是常用的民间药^[2], 具有防腐、杀菌、化痰、止泻等功效^[3], 现代研究已报道了该属植物含有多种活性化合物,

如萜类^[4]、生物碱^[5]、香豆素^[4]、菲类^[6]等, 具有抗肿瘤^[4]、抗病毒^[5]、杀虫^[7]、抑菌^[8]等作用, 开发潜力很大。本课题组对黄花三宝木枝叶化学成分进行研究, 从 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位中分离得到 10 个化合物, 其中化合物 **1**~**6** 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 **7** 和 **9** 为首次从该

收稿日期: 2016-08-02
基金项目: 国家自然科学基金 (21502165); 江苏省自然科学基金资助项目 (BK20130439); 江苏省高校自然科学研究面上项目 (13KJB360014); 中国博士后基金 (2014M551671); 江苏省博士后基金 (1401156C); 江苏省研究生培养创新工程项目 (SJLX16_0605)
作者简介: 杨长水 (1982—), 男, 博士, 讲师, 硕士生导师, 从事中药与天然药物研究工作。Tel: (0514) 87992233, E-mail: csy-ang30@126.com
网络出版日期: 2016-10-22
网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/31.1368.R.20161022.1626.002.html>

植物中分离得到。

1 仪器与材料

AVANCE 型核磁共振仪 (600 MHz, 德国 Bruker 公司); X-5 型显微熔点仪 (北京泰克公司); DHG-9246A 型电热干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司); FZ102 型微型植物试样粉碎机 (天津泰斯特仪器有限公司); KQ-500DE 型数控超声波清洗器 (昆山禾创超声仪器有限公司)。Sephadex LH-20 (Parnacia Biotech 公司); MCI (75 ~ 150 μm , 北京元宝山色谱科技有限公司); GF₂₅₄ 薄层色谱用硅胶和柱色谱用硅胶 (100 ~ 200、200 ~ 300 目, 青岛海洋化工有限公司)。石油醚、乙酸乙酯、正丁醇、甲醇、95% 乙醇等试剂均为分析纯 (国药集团化学试剂有限公司); 蒸馏水为自制。

黄花三宝木于 2014 年 10 月采自广西防城港, 经广西中医药大学梁子宁教授鉴定为黄花三宝木 *Trigonostemon lutescens* Y. T. Chang et J. Y. Liang, 标本保存于扬州大学医学院药系标本馆 (编号 CSY20141001)。

2 提取与分离

将干燥的黄花三宝木枝叶 (8 kg) 粉碎成粗粉, 50 L 95% 乙醇提取 3 次, 每次 3 h, 回收溶剂, 得到 380 g 乙醇浸膏, 加水混悬, 依次用石油醚 (60 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$)、乙酸乙酯、正丁醇萃取 3 次, 回收萃取液, 得到石油醚部分浸膏 64 g、乙酸乙酯部分浸膏 165 g、正丁醇部分浸膏 225 g。乙酸乙酯部分浸膏经硅胶柱分离, 石油醚-乙酸乙酯 (25 : 1 $\rightarrow$ 0 : 1) 梯度洗脱, 得到 9 个组分 (Fr. 1 ~ Fr. 9), 再经反复硅胶柱层析 (石油醚-乙酸乙酯) 以及结晶和重结晶。结果, Fr. 1 (2.7 g) 分离得到化合物 **6** (4 mg) 和 **8** (158 mg); Fr. 2 (0.6 g) 分离得到化合物 **2** (11 mg) 和 **3** (15 mg); Fr. 3 (1.4 g) 分离得到化合物 **5** (10 mg); Fr. 4 (1.8 g) 分离得到化合物 **1** (26 mg) 和 **10** (6 mg); Fr. 6 (3.2 g) 分离得到化合物 **9** (31 mg); Fr. 8 (1.5 g) 经硅胶柱 (石油醚-乙酸乙酯) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱 (甲醇) 分离, 得到化合物 **4** (8 mg); Fr. 9 (15.3 g) 经 MCI 柱分离并除去色素, 甲醇-水 (3 : 7 $\rightarrow$ 1 : 0) 梯度洗脱, 得到 8 个亚组分 (Fr. 9-1 ~ Fr. 9-8), 其中 Fr. 9-3 (193 mg) 经硅胶柱 (石油醚-乙酸乙酯 = 10 : 1) 分离, 得到化合物 **7** (22 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 499 $[\text{M} +$

$\text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 5.27 (1H, brs, H-12), 4.49 (1H, m, H-3), 2.82 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-18), 2.04 (3H, s, $\text{CH}_3\text{COO-}$), 1.13, 0.94, 0.93, 0.90, 0.867, 0.85, 0.75 (each 3H, s, $7 \times \text{CH}_3$)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 183.7 (C-28), 171.0 (-CO), 143.6 (C-13), 122.6 (C-12), 80.9 (C-3), 55.3 (C-5), 47.6 (C-9), 46.5 (C-17), 45.8 (C-19), 41.6 (C-14), 41.0 (C-18), 39.3 (C-8), 38.0 (C-1), 37.7 (C-4), 37.0 (C-10), 33.1 (C-21), 32.5 (C-7), 32.4 (C-22), 30.7 (C-20), 28.0 (C-23), 27.7 (C-15), 25.9 (C-27), 23.6 (C-30), 23.5 (C-2), 23.4 (C-11), 23.4 (C-29), 22.9 (C-16), 21.3 (-COCH₃), 18.2 (C-6), 17.2 (C-24), 16.7 (C-26), 15.4 (C-25)。对比文献 [9], 鉴定该化合物为 3-乙酰氧基-齐墩果酸。

化合物 **2**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 513 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 5.28 (1H, brs, H-12), 4.49 (1H, m, H-3), 3.62 (3H, s, -OCH₃), 2.86 (1H, dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz, H-18), 2.04 (3H, s, $\text{CH}_3\text{COO-}$), 1.13, 0.93, 0.92, 0.90, 0.87, 0.85, 0.72 (each 3H, s, $7 \times \text{CH}_3$)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 178.3 (C-28), 171.0 (-CO), 143.8 (C-13), 122.3 (C-12), 80.9 (C-3), 55.3 (C-5), 51.5 (-COOCH₃), 47.6 (C-9), 46.7 (C-17), 45.9 (C-19), 41.6 (C-14), 41.3 (C-18), 39.3 (C-8), 38.1 (C-1), 37.7 (C-4), 36.9 (C-10), 33.9 (C-21), 33.1 (C-30), 32.6 (C-7), 32.4 (C-22), 30.7 (C-20), 28.0 (C-23), 27.7 (C-15), 25.9 (C-27), 23.6 (C-2), 23.5 (C-11), 23.4 (C-16), 23.1 (C-29), 21.3 ($\text{CH}_3\text{COO-}$), 18.2 (C-6), 16.8 (C-26), 16.7 (C-24), 15.4 (C-25)。对比文献 [10], 鉴定该化合物为 3-乙酰氧基-12-烯-齐墩果酸甲酯。

化合物 **3**: 无色针晶, ESI-MS m/z : 425 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 5.56 (1H, dd, $J = 7.8, 3.0$ Hz, H-15), 1.14 (3H, s, H-27), 1.09 (3H, s, H-23), 1.08 (3H, s, H-26), 1.07 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, s, H-30), 0.83 (3H, s, H-

28)。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 217.6 (C-3), 157.6 (C-14), 117.2 (C-15), 55.8 (C-5), 48.8 (C-18), 48.7 (C-9), 47.6 (C-4), 40.6 (C-19), 38.9 (C-8), 38.4 (C-1), 37.7 (C-13), 37.7 (C-17), 37.5 (C-10), 36.7 (C-16), 35.8 (C-12), 35.1 (C-17), 34.1 (C-2), 33.6 (C-21), 33.4 (C-29), 33.1 (C-22), 29.9 (C-26), 29.9 (C-28), 28.8 (C-20), 26.1 (C-23), 25.6 (C-27), 21.5 (C-24), 21.3 (C-30), 20.0 (C-6), 17.4 (C-11), 14.8 (C-25)。对比文献 [11], 鉴定该化合物为蒲公英赛酮。

化合物 4: 白色固体, ESI-MS *m/z*: 289 [M + H]⁺, 分子式 C₂₀H₂₀O₈。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 8.10 (1H, brs, H-15), 7.47 (1H, brs, H-16), 6.75 (1H, dd, *J* = 1.8, 0.8 Hz, H-14), 5.38 (1H, brd, H-1), 4.77 (1H, d, *J* = 5.0 Hz, H-6), 3.81 (1H, s, H-2), 3.72 (1H, s, H-3), 3.25 (1H, d, *J* = 15.0 Hz, H-11b), 2.98 (1H, d, *J* = 15.0 Hz, H-11a), 2.45 (1H, brs, H-10), 1.44 (3H, s, H-20), 2.32 (1H, dd, *J* = 10.0, 5.0 Hz, H-7_α), 1.91 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-7_β), 1.38 (3H, s, H-19)。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 193.6 (C-12), 176.8 (C-17), 172.6 (C-18), 147.8 (C-15), 144.6 (C-16), 128.1 (C-13), 108.2 (C-14), 78.5 (C-6), 77.6 (C-4), 72.9 (C-1), 51.9 (C-11), 51.5 (C-3), 49.8 (C-10), 48.8 (C-2), 48.3 (C-8), 45.9 (C-5), 37.1 (C-9), 30.0 (C-7), 25.8 (C-20), 22.6 (C-19)。对比文献 [12-13], 鉴定该化合物为 spiciflorin。

化合物 5: 白色粉末, ESI-MS *m/z*: 427 [M + H]⁺, 分子式 C₃₀H₅₀O。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 0.78 (3H, s, H-28), 0.83, 0.88 (each 3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-29, 30), 0.89, 0.92, 1.00, 1.05, 1.14 (each 3H, s, H-25, 27, 26, 23, 24), 3.47 (1H, brs, H-3a), 5.62 (1H, brd, *J* = 6.0 Hz, H-6)。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 142.0 (C-5), 122.0 (C-6), 76.4 (C-3), 60.0 (C-21), 51.7 (C-18), 50.2 (C-10), 44.3 (C-8), 42.8 (C-17), 40.8 (C-14), 39.3 (C-4), 38.6 (C-13), 35.4 (C-16), 34.8 (C-9), 34.2 (C-11), 30.8 (C-22), 29.1 (C-15), 29.1 (C-23), 29.0 (C-12), 28.3 (C-20), 27.8 (C-2), 25.5 (C-24), 24.1 (C-7), 22.9

(C-30), 22.0 (C-29), 19.9 (C-19), 18.1 (C-1), 17.9 (C-25), 16.1 (C-28), 15.8 (C-26), 15.0 (C-27)。对比文献 [14], 鉴定该化合物为 simiarenol。

化合物 6: 白色颗粒 (甲醇), ESI-MS *m/z*: 653 [M + H]⁺, 分子式 C₄₅H₈₀O₂。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 5.37 (1H, d, *J* = 5.3 Hz, H-6), 4.61 (1H, m, H-3), 1.25 (m, CH₂), 1.02 (3H, s, H-19), 0.79 ~ 0.95 (15H, m, 5 × CH₃), 0.68 (3H, s, H-18)。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 173.4 (C-1'), 139.7 (C-5), 122.6 (C-6), 73.7 (C-3), 56.7 (C-14), 56.0 (C-17), 50.0 (C-9), 45.8 (C-24), 42.3 (C-13), 39.7 (C-12), 38.2 (C-4), 37.0 (C-1), 36.6 (C-10), 36.2 (C-20), 34.7 (C-2'), 33.9 (C-22), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 31.9 (C-14'), 29.7 (C-8'), 29.7 (C-9'), 29.7 (C-10'), 29.7 (C-11'), 29.7 (C-12'), 29.7 (C-13'), 29.6 (C-7'), 29.5 (C-6'), 29.4 (C-5'), 29.3 (C-4'), 29.1 (C-25), 28.3 (C-16), 27.8 (C-2), 26.1 (C-23), 25.1 (C-3'), 24.3 (C-15), 23.1 (C-28), 22.7 (C-15'), 21.0 (C-11), 19.8 (C-26), 19.3 (C-19), 19.0 (C-27), 18.8 (C-21), 14.1 (C-16'), 12.0 (C-29), 11.9 (C-18)。对比文献 [15], 鉴定该化合物为 β-谷甾醇棕榈酸酯。

化合物 7: 淡黄色粉末, ESI-MS *m/z*: 345 [M + H]⁺, 分子式 C₁₇H₁₂O₈。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ: 7.55 (1H, s, H-5), 7.49 (1H, s, H-5'), 4.12, 4.04, 4.01 (each 3H, s, 3 × OCH₃)。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ: 158.5 (C-7), 158.3 (C-7'), 153.8 (C-4), 152.6 (C-4'), 141.5 (C-3), 141.0 (C-2'), 140.8 (C-2), 140.2 (C-3'), 113.4 (C-6), 112.5 (C-6'), 111.9 (C-1), 111.7 (C-5'); 111.2 (C-1'), 107.5 (C-5), 61.3 (3'-OCH₃), 61.0 (3-OCH₃), 56.7 (4-OCH₃)。对比文献 [16], 鉴定该化合物为 3, 3', 4-*O*-三甲基鞣花酸。

化合物 8: 白色针状结晶, 与 β-谷甾醇对照品共同进行 TLC 分析, 在 3 种溶剂系统中展开, 色谱行为完全一致, 故鉴定该化合物为 β-谷甾醇。

化合物 9: 白色针状结晶。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 5.35 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H-6), 5.16 (1H, dd, *J* = 6.0, 15.0 Hz, H-22), 5.02

(1H, dd, $J = 6.0, 15.0$ Hz, H-23), 3.52 (1H, m, H-3), 1.03 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-21), 1.02 (3H, s, H-19), 0.85 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-27), 0.83 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-26), 0.80 (3H, t, $J = 6.0$ Hz, H-29), 0.70 (3H, s, H-18)。¹³ C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 140.8 (C-5), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 121.7 (C-6), 71.8 (C-3), 56.9 (C-14), 55.9 (C-17), 51.2 (C-24), 50.1 (C-9), 42.3 (C-4), 42.2 (C-13), 40.5 (C-20), 39.7 (C-12), 37.3 (C-1), 36.5 (C-10), 31.9 (C-8), 31.9 (C-25), 31.9 (C-7), 31.7 (C-2), 28.9 (C-16), 25.4 (C-28), 24.4 (C-15), 21.2 (C-26), 21.1 (C-11), 21.1 (C-21), 19.4 (C-19), 19.0 (C-27), 12.3 (C-29), 12.1 (C-18)。对比文献 [17], 确定该化合物为豆甾醇。

化合物 **10**: 白色粉末, mp 61.0 ~ 62.5 °C, EI-MS m/z : 256.1 [M]⁺, 分子式 C₁₆H₃₂O₂。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 2.34 (2H, t, $J = 6.0, 18.0$ Hz, H-2), 1.62 ~ 1.64 (2H, m, H-3), 1.25 ~ 1.31 (24H, m, H-4 ~ H-15), 0.87 ~ 0.89 (3H, m, H-16)。对比文献 [18], 鉴定该化合物为棕榈酸。

参考文献:

[1] 覃海宁, 刘 演. 广西植物名录[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 170.

[2] Tempeam A, Thasana N, Dawornkriharut A, *et al.* *In vitro* cytotoxicity of some Thai medicinal plants and daphnane diterpenoid from *Trigonostemon redioides* [J]. *Mahidol U J Pharm Sci*, 2002, 29(3-4): 25-31.

[3] 岑长春, 刘景龙, 张卫丽, 等. 三宝木属植物化学成分和

药理活性研究进展[J]. 海南师范大学学报, 2009, 22(4): 436-440.

[4] Yang B, Meng Z Q, Li Z L, *et al.* Three daphnane diterpenoids from *Trigonostemon xyphophylloides* [J]. *Phytochem Lett*, 2015, 11(1): 270-274.

[5] Li S F, Zhang Y, Li Y, *et al.* β -Carboline alkaloids from the leaves of *Trigonostemon lii* Y. T. Chang [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2012, 22(6): 2296-2299.

[6] Zhu Q, Tang C P, Ke C Q, *et al.* Constituents of *Trigonostemon chinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(1): 40-44.

[7] Jayasuriya H, Zink D L, Borris R P, *et al.* Redioides B-E, potent insecticides from *Trigonostemon reidioides* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(2): 228-231.

[8] 余 丽, 梅文莉, 左文健, 等. 剑叶三宝木枝条中的抗菌活性成分研究[J]. 时珍国医国药, 2013, 24(3): 591-593.

[9] 张刘强, 李 蕾, 戴一乐, 等. 西藏产齿叶玄参低极性化学成分研究[J]. 中草药, 2014, 45(20): 2908-2911.

[10] 杨淑敏, 刘锡葵, 卿 晨, 等. 水杨柳根的化学成分[J]. 药学报, 2007, 42(3): 292-296.

[11] 王金兰, 姚 佳, 刘继梅, 等. 柞树皮化学成分研究[J]. 中草药, 2014, 45(21): 3062-3066.

[12] Naengchomnong W, Pinho P M, Kijjoo A, *et al.* Clerodanes and other constituents of *Cleidion spiciflorum* [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67(10): 1029-1033.

[13] 周忠玉, 王立松, 王 飞, 等. 绿槽枝衣的化学成分[J]. 云南植物研究, 2007, 29(5): 586-590.

[14] Kwon H C, Choi S U, Lee K R. Phytochemical constituents of *Artemisia stolonifera* [J]. *Arch Pharm Res*, 2001, 24(4): 312-315.

[15] 孙红祥, 叶益萍, 杨 可. 落新妇化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(10): 751-754.

[16] 邓安珺, 秦海林. 土蜜树果实化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(2): 158-160.

[17] 周 燕, 吕发强, 高宝莼, 等. 芒苞草的化学成分[J]. 应用与环境生物学报, 2000, 6(4): 331-333.

[18] 马珊珊, 梅文莉, 曾艳波, 等. 黄花三宝木枝条的化学成分研究[J]. 中国药物化学杂志, 2013, 23(1): 47-50.