

二权狗牙花化学成分的研究(Ⅱ)

梁爽,陈海生*,王厚鹏,金丽,乔丽茗,卢嘉

(第二军医大学药学院天然药物化学教研室,上海 200433)

[摘要] **目的:**对二权狗牙花根茎的化学成分进行分离及结构鉴定。**方法:**利用各种色谱技术进行分离,根据理化性质及波谱学方法进行结构鉴定。**结果:**分离得到6个化合物,二十八酸二甘油酯[bis(2,3-dihydroxypropyl) octacosanedioate,**1**],正三十四烷醇(tetratriacontanol,**2**),棕榈酸(palmitic acid,**3**),单棕榈酸甘油酯(glycerol monopalmitate,**4**), β -谷甾醇(β -sitosterol,**5**), β -胡萝卜苷(daucosterol,**6**)。**结论:**化合物**1**为新化合物,化合物**2~4**均为首次从该属植物中分离得到。

[关键词] 二权狗牙花;分离和提纯;中药鉴定;二十八酸二甘油酯

[中图分类号] R 282.71 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 0258-879X(2007)04-0425-02

Study on chemical constituents of *Tabernaemontana divaricata* (Ⅱ)

LIANG Shuang, CHEN Hai-sheng*, WANG Hou-peng, JIN Li, QIAO Li-ming, LU Jia (Department of Natural Medicinal, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

[ABSTRACT] **Objective:** To extract and identify the chemical constituents in the roots and stems of *Tabernaemontana divaricata*. **Methods:** The solvent extraction and silica column chromatography were used to separate the chemical constituents, and their structures were identified by physicochemical properties and spectra analysis. **Results:** Six compounds were isolated and their structures were identified as bis(2,3-dihydroxypropyl) octacosanedioate (**1**), tetratriacontanol (**2**), palmitic acid (**3**), glycerol monopalmitate (**4**), β -sitosterol (**5**), and β -daucosterol (**6**). **Conclusion:** Compound **1** is a new glycoester; compounds **2, 3** and **4** are isolated from *Tabernaemontana* genus for the first time.

[KEY WORDS] *Tabernaemontana divaricata*; isolation and purification; TCD identification; bis(2,3-dihydroxypropyl) octacosanedioate [Acad J Sec Mil Med Univ, 2007, 28(4): 425-426]

二权狗牙花[*Tabernaemontana divaricata* (L) R. Br. et Schult (Apocynaceae)]是亚洲热带及亚热带常见植物,我国南方各省区均有野生及栽培,该植物各部位均可药用,有清热解毒、降压、消肿止痛之功效,用于高血压、咽喉肿痛、风湿痹痛等疾病的治疗^[1]。前人主要研究其生物碱成分,而非生物碱成分鲜有报道^[2-4]。本研究对其非生物碱化学成分进行了分析,从中分离得到6个化合物,现报道如下。

1 仪器、试剂和材料

天津分析仪器厂 RY-2 型熔点仪(温度未校正);Varian INOVA-400 型核磁共振仪(H-NMR, C-NMR 均为 500 MHz);Mat-212 磁式质谱仪(EI);Q-ToF Micro 质谱仪(ESI);Bruker Vector 22 型红外光谱仪。硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂产品;Sephadex-LH 20 为 Pharmacia 公司产品;反相硅胶 C₁₈ 为 Merck 公司产品;其余试剂均为分析纯,购自上海化学试剂公司。二权狗牙花于 2002 年 10 月采自西双版纳,由中国科学院西双版纳热带植物园高级实验师王洪鉴定为 *Tabernaemontana divaricata* (L) R. Br. et Schult 的根茎。

2 方法和结果

2.1 提取与分离 二权狗牙花干燥根茎 17 kg,以 95%乙醇 5 L 加热回流提取 3 次,减压浓缩提取液得浸膏,以 2% HCl 捏溶,过滤,得沉淀 A(120 g)和酸水液。酸水液用氨水调至 pH 10,过滤得沉淀 B(30 g)。沉淀 A 部分经硅胶、C₁₈ 及 Sephadex LH-20 反复柱层析,分离得到化合物 **1~6**。

2.2 化合物的结构鉴定

2.2.1 化合物 **1** 白色粉末, m. p. 125~126°C, HRESI-MS 给出准分子离子峰: 625.464 9 (计算值 625.465 5) [M+Na]⁺, 分子式为 C₃₄H₆₆O₈, 不饱和度为 2。由 ¹H NMR(CDCl₃) 及 ¹³C NMR(CDCl₃) 谱中可以看出, 仅有 1 个不饱和基团(羰基), 且碳峰和质子峰仅有一半, 因此化合物应为对称结构。通过进一步对其 HMQC 及 HMBC 结果分析可知化合物应为: 二十八酸二甘油酯[bis(2,3-dihydroxypropyl) octaco-

[基金项目] 国家自然科学基金(20272081)。Supported by National Natural Science Foundation of China(20272081)。

[作者简介] 梁爽, 博士, 讲师。E-mail: ls7312@163.com

* Corresponding author. E-mail: haisheng@hotmail.com

sanedioate](图1)。¹³CNMR(CDCl₃) δ: 172.76(C-1, C-28), 69.38(C-2'), 65.42(C-1'), 62.76(C-3'), 33.51(C-2, C-27), 28.8(C-4, C-25), 24.37(C-3, C-26), 28.55(C-5, C-24), 28.84(C-6~C-23)。¹HNMR(CDCl₃) δ: 4.62(2H, d, J = 5 Hz, OH-2'), 4.39(2H, t, J = 5.5 Hz, OH-3'), 4.04(2H, dd, J = 11, 6 Hz, H-1'), 3.92(2H, dd, J = 11, 7 Hz, H-1'), 3.36(4H, m, H-3'), 3.64(2H, dd, J = 10.5, 5.5 Hz, H-2'), 2.29(4H, m, H-2, H-27), 1.51(4H, m, H-3, H-26), 1.27(44H, m, H-4~H-25)。EI-MS *m/z* (%): 540(19), 511(60), 493(26), 185(26), 129(100), 112(32), 97(36), 84(49), 69(94), 61(90)。IR (KBr): ν_{\max} 3 423, 2 918, 2 849, 1 737, 1 463, 1 385, 1 262, 1 236, 1 211, 1 174, 1 112, 1 055, 720 cm⁻¹。化合物1的结构见图1。

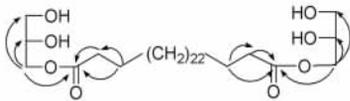


图1 化合物1的结构及其主要HMBC相关
Fig 1 Structure and HMBC correlation of compound 1(H→C)

2.2.2 化合物2 白色腊状固体, m. p. 77~78℃。¹HNMR和¹³CNMR显示特征的长链脂肪醇的信号, 由¹HNMR信号积分值推测可能是三十四烷醇, EI-MS可见准分子离子峰 *m/z* 476 [M-H₂O]⁺, 与标准品正三十四烷醇混合熔点检测不降, 薄层层析 Rf 值及红外光谱亦与正三十四烷醇一致。因此鉴定化合物为正三十四烷醇, 与文献^[5]报道数据一致。IR (KBr): ν_{\max} 3 350, 2 920, 2 850, 1 468, 1 460, 1 060, 735, 720 cm⁻¹。EI-MS *m/z* (%): 476[M-H₂O]⁺ (0.5), 153(18), 139(22), 125(38), 111(62), 97(90), 83(95), 69(78), 57(100)。¹HNMR(CDCl₃) δ: 3.62(2H, t, J = 6.5 Hz), 1.57(4H, m), 1.23(60H, br, s), 0.86(3H, t, J = 6.5 Hz)。¹³CNMR(CDCl₃) δ: 63.1, 32.9, 32.0, 29.7, 29.4, 25.8, 22.7, 14.1。

2.2.3 化合物3 白色颗粒状固体, m. p. 62~63℃, EI-MS *m/z*: 256[M]⁺, 227, 213, 171, 115, 97, 85, 71, 57; ¹HNMR(CDCl₃) δ: 2.34(2H, t, J = 7.5 Hz, 2-H), 1.63(2H, m, 15-H), 1.26(24H, m, 3~14-H), 0.89(3H, t, J = 7 Hz, CH₃-)。¹³CNMR(CDCl₃) δ: 180.1(C-1), 34.1(C-2), 24.7(C-3), 29.0附近10个C(C-4~C-13), 31.9(C-14), 22.7(C-15), 14.1(C-16)。与文献^[6]报道的棕榈酸一致。故确定化合物为棕榈酸(palmitic acid)。

2.2.4 化合物4 白色粉末(乙醇), m. p. 71~72

℃。EI-MS *m/z* (%): 331(M+1, 2), 257(16), 239(63), 134(43), 112(23), 98(69), 84(40), 57(77), 43(79), 具有链状脂肪酸的一系列特征峰。¹HNMR(CDCl₃) δ: 4.21(1H, dd, J = 10, 5 Hz, H-1a), 4.15(1H, dd, J = 10, 5 Hz, H-1b), 3.94(1H, m, H-2), 3.70(1H, dd, J = 11, 4 Hz, H-3a), 3.60(1H, dd, J = 11, 5.5 Hz, H-3b), 2.32(2H, m, 2-H), 1.59(2H, m, 3-H), 1.25(24H, 4'-15'-H), 0.85(3H, t, J = 7 Hz)。¹³CNMR(CDCl₃) δ: 174.4(羰基), 65.1, 70.2, 63.3(甘油)。以上数据与文献^[7]报道对照, 确定化合物4为单棕榈酸甘油酯。

2.2.5 化合物5 白色针状结晶, m. p. 137~139℃, 硫酸-香兰醛显紫色。EI-MS *m/z*: 414[M]⁺, 396(M⁺-H₂O), 381(M⁺-CH₃)。TLC与β-谷甾醇对照品 Rf 值相同, ¹HNMR数据和对照品一致, 鉴定为β-谷甾醇(β-sitosterol)。

2.2.6 化合物6 白色粉末, m. p. 289℃, 硫酸-香兰醛反应显紫色。Liebermann-Burchard、Molish反应均呈阳性。FAB-MS *m/z*: 577[M+1]⁺, 414, 397, 273, 154; EI-MS *m/z*: 414, 396, 255, 95, 43。¹HNMR和¹³CNMR数据与已知化合物β-胡萝卜素一致, 故鉴定为β-胡萝卜素(β-daucosterol)。

3 讨论

二权狗牙花为我国重要的狗牙花属植物, 其化学成分和药理作用值得深入研究。我们对其干燥根茎部位的95%乙醇提取物用2%盐酸处理后, 对酸水不溶部分进行了分离, 共分离得到6个单体化合物。其中, 化合物1为新化合物, 化合物2~4为首次从该属植物中分得。本研究为二权狗牙花的深入研究积累了新的资料, 也为狗牙花属植物的化学分类提供了依据。

[参考文献]

- [1] Li P T, Leeuwenberg A J, Middleton D J. Flora of China [M]. Beijing: Science Press and St. Missouri Botanical Garden, 1995: 152-153.
- [2] 喻阳, 刘吉开. 二权狗牙花的化学成分[J]. 云南植物研究, 1999, 21: 260-264.
- [3] 黄丽瑛, 李朝明. 二权狗牙花中生物碱的研究[J]. 中草药, 1997, 28: 451-454.
- [4] 梁爽, 陈海生, 杜景伶, 等. 二权狗牙花化学成分研究[J]. 第二军医大学学报, 2006, 27: 892-895.
- [5] 秦波, 汪汉卿, 朱大元, 等. 茶条木化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13: 16-18.
- [6] 汤海峰, 姚新生. 铁钉菜化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2002, 27: 269-273.
- [7] 于江泳, 张思巨, 刘丽. 菝葜化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2005, 40: 19-23.

[收稿日期] 2006-11-17

[修回日期] 2007-03-08

[本文编辑] 尹茶