

南川木波罗根皮的化学成分

刘爱红¹, 胡志成², 任刚^{2*}, 袁金斌³, 易文芳², 彭加兵², 元文君²

- (1. 南昌大学 分析测试中心, 南昌 330029;
2. 江西中医药大学 中药资源与民族药研究中心, 南昌 330004;
3. 江西中医药大学 现代中药制剂教育部重点实验室, 南昌 330004)

〔摘要〕 目的:研究南川木波罗根皮的化学成分。方法:采用硅胶、Diaion HP20 大孔吸附树脂、MCI gel CHP 20P 树脂凝胶、Sephadex LH-20 凝胶、ODS 等柱色谱分离手段,对南川木波罗根皮醇提物的乙酸乙酯部位进行化学成分的分离纯化,根据化合物的理化性质及光谱数据鉴定其结构。结果:分离了 9 个化合物,分别鉴定为 4-羟基苯甲醛(*p*-hydroxybenzaldehyde)(**1**), 2,4-二羟基苯甲酸(2,4-dihydroxybenzoic acid)(**2**), 香豆酸(*p*-coumaric acid)(**3**), 儿茶素[(+)-catechin](**4**), (*E*)-阿魏酸甲酯[(*E*)-ferulic acid methyl ester](**5**), *E*-对-羟基肉桂酸甲酯(*p*-*E*-hedrooxycinnamic acid methyl ester)(**6**), norartocarpetin(**7**), 反式氧化白黎芦醇(*trans*-oxyresveratrol)(**8**), moracin M(**9**)。结论:化合物**1,2,5,6**为首次从桑科植物中获得,化合物**3**为首次在波罗蜜属植物中发现,而化合物**7~9**为首次从南川木波罗中分离得到。

〔关键词〕 波罗蜜属; 南川木波罗; 乙酸乙酯部位; 酚性成分
〔中图分类号〕 R284.2;R284.7 〔文献标识码〕 A 〔文章编号〕 1005-9903(2014)22-0091-04
〔doi〕 10.13422/j.cnki.syfjx.2014220091
〔网络出版地址〕 <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20141010.1020.012.html>
〔网络出版时间〕 2014-10-10 10:20

〔收稿日期〕 20131231(007)
〔基金项目〕 国家自然科学基金项目(81160509,81360475);江西省自然科学基金项目(2010GZY0163);江西省科技计划项目(20121BBG70019)
〔第一作者〕 刘爱红,博士,讲师,从事天然产物化学及核磁共振波谱学研究,Tel:0791-88304414, E-mail:liuahong98@126.com
〔通讯作者〕 *任刚,博士,副教授,从事中药药效物质基础研究,Tel:0791-87119065, E-mail:firmblue@163.com

lariciresinol-3 α -O- β -D-glucopyranoside)。

〔参考文献〕

〔1〕 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:231.

〔2〕 于洋,高昊,戴毅,等. 梔子属植物化学成分的研究进展[J]. 中草药,2010,41(1):148.

〔3〕 孟祥乐,李红伟,李颜,等. 梔子化学成分及其药理作用研究进展[J]. 中国新药杂志,2011, 20(11):959.

〔4〕 左月明,张忠立,杨雅琴,等. 梔子化学成分研究[J]. 中药材,2013,35(12):225.

〔4〕 廖辉,王林,单晓庆,等. 梔子中五个环烯醚萜苷的研究[J]. 西南民族大学学报:自然科学版, 2009, 35(6):1228.

〔5〕 Makoto Nishizawa, Ruriko Izuhara, Ko Kaneko, et al. 5-lipoxygenase inhibitors isolated from gardeniae fructus [J]. Chem Pharm Bull,1988,36(1):87.

〔6〕 Yang Y U, Zuo-lei Xie, Hao Gao, et al. Bioactive iridoid glucoside from the fruit of *Gardenia jasminoides* [J]. J Nat Prod,2009,72(8):1459.

〔7〕 靳鑫,时圣明,张东方,等. 穿心莲化学成分的研究[J]. 中草药,2012,43(1):47.

〔8〕 唐开亮,殷志琦,张健,等. 苏木乙酸乙酯部位的化学成分研究[J]. 药学与临床研究,2012,20(3):196.

〔9〕 王知斌,姜海,夏永刚,等. 刺五加叶中香豆素类化合物的结构鉴定[J]. 中医药信息,2012,29(3):19.

〔10〕 张艳玲,甘茂罗,李帅,等. 大叶水团花茎枝的化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2010,35(10):1261.

〔11〕 朱红薇. 杜仲和新疆紫草的抗补体活性成分[D]. 上海:复旦大学,2008.

〔12〕 于海洋,王乃利,张雪,等. 黄牛木的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报,2009,26(7):530.

〔责任编辑 邹晓翠〕

• 91 •

Chemical Constituents Occurring in Roots of *Artocarpus nanchuanensis*

LIU Ai-hong¹, HU Zhi-cheng², REN Gang^{2*}, YUAN Jin-bin³, YI Wen-fang², PENG Jia-bing², YUAN Wen-jun²

(1. Center of Analysis and Testing, Nanchang University, Nanchang 330029, China;

2. Research Center of Natural Resources of Chinese Medicinal Materials and National Medicine, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China; 3. Key Laboratory of Modern Preparation of Traditional Chinese Medicine (TCM), Jiangxi University of TCM, Ministry of Education, Nanchang 330004, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of roots of *Artocarpus nanchuanensis*. **Method:**

The constituents were isolated from the ethyl acetate portion of 95% ethanol extraction of *A. nanchuanensis* roots by column chromatography over silica gel, Diaion HP20 macroporous resin, MCI CHP 20P gel, Sephadex LH-20 gel, ODS gel, etc. Their structures were elucidated by analysis of physical chemical properties and spectral data.

Result: Nine compounds were isolated and their structures were identified as *p*-hydroxybenzaldehyde (**1**), 2,4-dihydroxybenzoic acid (**2**), *p*-coumaric acid (**3**), (+) catechin (**4**), (*E*)-ferulic acid methyl ester (**5**), *p*-*E*-hydroxycinnamic acid methyl ester (**6**), norartocarpetin (**7**), *trans*-oxyresveratrol (**8**), moracin M (**9**).

Conclusion: Compounds **1**, **2**, **5** and **6** were isolated from Moraceae for the first time. Compound **3** was firstly reported the occurrence in the genus *Artocarpus*, and compounds **7-9** were characterized in *A. nanchuanensis* for the first time.

[Key words] *Artocarpus*; *Artocarpus nanchuanensis*; ethyl acetate portion; phenols

南川木波罗又名猴面包树、水冬瓜,为桑科波罗蜜属的一种常绿乔木树种,树干直立、粗壮,树皮深褐色,聚花果球形,成熟时橙黄色。南川木波罗为我国特有、珍稀植物之一,仅见分布于重庆市的几个区县^[1],2004 年被《中国物种红色名录》定为“极危”树种^[2]。目前该树种的人工繁殖已经获得成功^[3],有望成为新一代优质的庭院绿化、城市行道绿化树种。同时,南川木波罗的叶、树皮及果实均可入药,具有清热解毒的功效,重庆当地民众以果实泡酒,对肠燥便秘等肠道疾病及皮肤病有较好疗效。然而,有关南川木波罗的现代药理和化学研究罕见报道。前期研究^[4]中,本课题组曾首次对南川木波罗枝条的化学成分进行了研究,从中获得了一些甾体及木脂素类成分,其中大多数成分为首次从桑科植物中分离得到。为了进一步阐明南川木波罗内在的化学成分,笔者对其根皮的化学成分进行了系统的分离与鉴定,从其根皮醇提物的乙酸乙酯部位纯化了 9 个单体,经理化常数检测和波谱学方法,分别鉴定为 4-羟基苯甲醛(*p*-hydroxybenzaldehyde) (**1**), 2,4-二羟基苯甲酸(2,4-dihydroxybenzoic acid) (**2**), 香豆酸(*p*-coumaric acid) (**3**), 儿茶素[(+) catechin] (**4**), (*E*)-阿魏酸甲酯[(*E*)-ferulic acid methyl ester] (**5**), *E*-对-羟基肉桂酸甲酯(*p*-*E*-

hydroxycinnamic acid methyl ester) (**6**), norartocarpetin (**7**), 反式氧化白黎芦醇(*trans*-oxyresveratrol) (**8**), moracin M(**9**)。化合物 **1,2,5,6** 为首次从桑科植物中获得,化合物 **3** 为首次在波罗蜜属植物中发现,而化合物 **7~9** 为首次从南川木波罗中分离得到。

1 材料

Avance 600 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司),Triple TOF 5600 + 型液质联用色谱仪(AB SCIEX 公司),LC3000 型高效液相色谱仪(北京创新通恒科技有限公司),Sephadex LH-20 凝胶(瑞士 Pharmacia 公司),ODS-A 反相色谱硅胶(12 nm ~ 75 μm,日本 YMC 公司),HP20 大孔吸附树脂和 MCI GEL CHP20P(75 ~ 150 μm)精细分离树脂(日本 Mitsubishi 公司),1200 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司),YMC-Pack ODS 半制备柱(10 mm × 250 mm,5 μm,日本 YMC 公司),薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂);所用试剂均为市售分析纯。

南川木波罗根皮于 2011 年 3 月采集于重庆市南川区南川木波罗种植基地,经南川木波罗研究所郝平一所长鉴定为 *Artocarpus nanchuanensis*,凭证标本(TCM 2011-03-21)保存于本校标本馆。

2 提取与分离

南川木波罗干燥根皮 1.5 kg 经过粉碎后在室温下用体积分数为 10:1 的 95% 乙醇溶液浸提 3 次。滤取浸提液,减压浓缩得浸膏 136 g。加适量水混悬后依次用石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取得到各个部位。将乙酸乙酯部位(28 g)加适量水混悬,经 MCI 柱色谱,以甲醇-水(0,20%,40%,60%,80%,100%)为洗脱剂进行梯度洗脱,得到 Fr. 1~4 组分。Fr. 1 经 Sephadex LH-20 柱色谱,以纯甲醇洗脱,得到化合物 **2**(11.2 mg)。组分 Fr. 2 经过反相硅胶柱色谱以甲醇-水(10%,30%,50%,70%,90%,100%)为洗脱剂进行梯度洗脱,得到 Fr. 2-1~Fr. 2-4 共 4 个组分;Fr. 2-2 经过反相硅胶柱色谱,以甲醇-水(3:2)等度洗脱,得到化合物 **9**(12 mg)。Fr. 2-3 经过反相硅胶柱色谱,以甲醇-水(2:3)等度洗脱,得到化合物 **7**(23.6 mg)。组分 Fr. 2-4 经过 Sephadex LH-20 柱色谱,以 100% 甲醇洗脱,再经过反相硅胶柱色谱,以甲醇-水(3:7)洗脱,得化合物 **4**(26 mg)。Fr. 3 经过 Toyopearl HW-40F 柱色谱(甲醇洗脱),再经过 ODS 柱色谱,以甲醇-水(7:13)等度洗脱,分别得到化合物 **3**(5.7 mg),化合物 **1**(5.3 mg),化合物 **8**(5.6 mg)。组分 Fr. 4 经过 Sephadex LH-20 柱色谱,以 100% 甲醇洗脱,再经过硅胶柱色谱,以三氯甲烷-丙酮(3:1~1:1)梯度洗脱,得到化合物 **5**(141 mg),化合物 **6**(43.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色羽状结晶(甲醇),mp 119.0~120.0℃。10% 硫酸乙醇显色后呈褐色,5% 三氯化铁溶液反应阳性,提示有酚羟基存在。¹H-NMR(600 MHz, CD₃OD) δ:9.76(1H, s, H-7), 7.78(2H, d, *J*=8.4 Hz, H-2, 6), 6.91(2H, d, *J*=8.4 Hz, H-3, 5)。¹³C-NMR(150 MHz, CD₃OD) δ:128.5(C-1), 132.1(C-2, 6), 115.7(C-3, 5), 164.6(C-4), 191.4(C-7)。上述数据与文献[5]对照基本一致,故鉴定该化合物为 4-羟基苯甲醛(*p*-hydroxybenzaldehyde)。

化合物 **2** 白色针晶(甲醇),mp 225.0~227.0℃。10% 硫酸乙醇显色后呈棕褐色,5% 三氯化铁溶液反应阳性,提示有酚羟基存在,溴甲酚绿反应阳性,提示有羧基存在。¹H-NMR(600 MHz, CD₃OD) δ:7.67(1H, d, *J*=8.4 Hz, H-6), 6.25(1H, dd, *J*=2.4, 8.4 Hz, H-5), 6.21(1H, d, *J*=2.4 Hz, H-3)。¹³C-NMR(150 MHz, CD₃OD) δ:110.9(C-1), 161.4(C-2), 101.5(C-3), 162.9(C-4), 105.8(C-

5), 131.6(C-6), 175.4(C-7)。上述数据与文献[6]对照基本一致,故鉴定该化合物为 2,4-二羟基苯甲酸(2,4-dihydroxybenzoic acid)。

化合物 **3** 白色粉末(甲醇),mp 296.0~296.8℃。10% 硫酸乙醇显色后呈棕灰色。¹H-NMR(600 MHz, CD₃OD) δ_H:7.38(2H, d, *J*=8.1 Hz, H-2, 6), 7.35(1H, d, *J*=15.9 Hz, H-7), 6.80(2H, d, *J*=8.1 Hz, H-3, 5), 6.35(1H, d, *J*=15.9 Hz, H-8)。¹³C-NMR(150 MHz, CD₃OD) δ_C:127.4(C-1), 128.7(C-2, 6), 115.2(C-3, 5), 158.3(C-4), 139.8(C-7), 121.8(C-8), 171.1(C-9)。以上数据与对香豆酸的文献[7]数据基本一致,故鉴定该化合物为对香豆酸(*p*-coumaric acid)。

化合物 **4** 无色结晶形固体(甲醇)。10% 硫酸乙醇显色后呈棕黄色,5% 三氯化铁溶液显色呈阳性,判断为酚类成分。¹H-NMR(600 MHz, CD₃OD) δ_H:6.84(1H, d, *J*=1.5 Hz, H-2'), 6.76(1H, d, *J*=8.1 Hz, H-5'), 6.72(1H, dd, *J*=1.5, 8.1 Hz, H-6'), 5.93(1H, d, *J*=2.2 Hz, H-8), 5.86(1H, d, *J*=2.2 Hz, H-6), 4.57(1H, d, *J*=7.5 Hz, H-2), 3.98(1H, m, H-3), 2.85(1H, dd, *J*=5.4, 16.1 Hz, H-4_{eq}), 2.51(1H, dd, *J*=8.2, 16.1 Hz, H-4_{ax})。¹³C-NMR(150 MHz, CD₃OD) δ_C:82.8(C-2), 68.8(C-3), 28.5(C-4), 100.8(C-4a), 156.9(C-5), 96.2(C-6), 157.5(C-7), 95.5(C-8), 156.9(C-8a), 132.1(C-1'), 115.2(C-2'), 146.1(C-3'), 146.2(C-4'), 116.1(C-5'), 120.0(C-6')。以上数据与文献[8]数据基本一致,故鉴定该化合物为儿茶素[(+)-catechin]。

化合物 **5** 白色粉末(甲醇)。10% 硫酸乙醇显色呈亮黄色。ESI-MS *m/z* 231 [M + Na]⁺, 结合 NMR 数据,确定其分子式为 C₁₁H₁₂O₄。¹H-NMR(600 MHz, CD₃OD) δ_H:7.62(1H, d, *J*=15.6 Hz, H-7), 7.18(1H, d, *J*=2.4 Hz, H-6), 7.07(1H, dd, *J*=2.4, 8.4 Hz, H-2), 6.81(1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5), 6.35(1H, d, *J*=15.6 Hz, H-8), 3.90(3H, s, H-10), 3.78(3H, s, H-11)。¹³C-NMR(150 MHz, CD₃OD) δ_C:125.7(C-1), 110.3(C-2), 145.6(C-3), 148.3(C-4), 113.3(C-5), 115.4(C-6), 150.5(C-7), 123.0(C-8), 168.5(C-9), 50.6(C-10), 55.1(C-11)。上述数据与文献[9]对照基本一致,故鉴定该化合物为(*E*)-阿魏酸甲酯[(*E*)-ferulic acid methyl ester]。

化合物 **6** 白色粉末(吡啶),mp 195.0~197.0

℃。10% 硫酸乙醇显色呈亮黄色。ESI-MS m/z 177 $[M - H]^-$, 结合 NMR 数据, 确定其分子式为 $C_{10}H_{10}O_3$ 。 1H -NMR (600 MHz, C_5D_5N) δ_H : 7.73 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H-7), 7.33 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-2, 6), 6.82 (2H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3, 5), 6.15 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H-8), 3.72 (3H, s, H-10)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) δ_C : 127.3 (C-1), 132.0 (C-2, 6), 118.1 (C-3, 5), 162.8 (C-4), 146.6 (C-7), 116.0 (C-8), 169.1 (C-9), 52.6 (C-10)。上述数据与文献[10]对照基本一致, 故鉴定该化合物为 *E*-对-羟基肉桂酸甲酯 (*p*-*E*-hydroxycinnamic acid methyl ester)。

化合物 7 淡黄色无定形粉末(甲醇)。10% 硫酸乙醇显色呈黄色。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_H : 7.33 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-6), 7.28 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7), 6.82 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-7'), 6.45 (2H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2', 6'), 6.33 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3), 6.32 (1H, dd, $J = 9.1$, 2.3 Hz, H-5), 6.15 (1H, t, $J = 2.1$ Hz, H-4')。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ_C : 116.5 (C-1), 155.9 (C-2), 102.2 (C-3), 157.8 (C-4), 107.0 (C-5), 127.0 (C-6), 123.4 (C-7), 140.8 (C-1'), 104.3 (C-2', 6'), 158.2 (C-3', 5'), 100.9 (C-4'), 125.1 (C-7')。综合数据与文献[11]对照后基本一致, 故鉴定该化合物为反式氧化白黎芦醇 (*trans*-oxyresveratrol)。

化合物 8 淡黄色粉末(甲醇), mp 332.0 ~ 335.0 ℃。10% 硫酸乙醇显色呈棕黄色, 紫外吸收显示有黄酮类化合物的特征吸收。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_H : 7.78 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6'), 7.15 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.44 (1H, dd, $J = 2.2$, 9.0 Hz, H-5'), 6.43 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ_C : 161.9 (C-2), 107.9 (C-3), 183.2 (C-4), 104.0 (C-4a), 159.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.7 (C-7), 93.7 (C-8), 162.2 (C-8a), 109.6 (C-1'), 158.3 (C-2'), 103.0 (C-3'), 163.0 (C-4'), 107.2 (C-5'), 129.8 (C-6')。综合上述数据与文献[12]对照基本一致, 确定化合物 8 为 norartocarpetin。

化合物 9 淡黄色琥珀样粉末(甲醇)。10% 硫酸乙醇显色后呈棕黄色。在硅胶薄层板上经紫外灯照射呈淡蓝色荧光, 与 5% 三氯化铁溶液呈紫褐色, 推测可能为酚性化合物。ESI-MS m/z 241 $[M -$

$H]^-$, 提示其相对分子质量为 242。结合 NMR 数据确定其分子式为 $C_{14}H_{10}O_4$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ_H : 7.36 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-4), 6.92 (1H, s, H-3), 6.91 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-7), 6.77 (2H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2', 6'), 6.75 (1H, dd, $J = 2.0$, 8.3 Hz, H-5), 6.25 (1H, t, $J = 2.2$ Hz, H-4')。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ_C : 154.9 (C-2), 101.1 (C-3), 121.9 (C-3a), 120.9 (C-4), 112.1 (C-5), 155.7 (C-6), 97.3 (C-7), 156.1 (C-7a), 132.7 (C-1'), 102.8 (C-2', 6'), 158.8 (C-3', 5'), 102.4 (C-4')。综合上述数据与文献[13]对照基本一致, 确定化合物 9 为 moracin M。

[参考文献]

[1] 《中国植物志》编委会. 中国植物志. 第 23 卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1982: 49.

[2] 汪松. 中国物种红色名录. 第 1 卷 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 316.

[3] 孙容, 郝平一, 刘华芳. 南川木波罗人工繁殖技术研究 [J]. 重庆林业科技, 2005, 70(3): 32.

[4] 任刚, 胡志成, 相恒云, 等. 南川木波罗枝条的化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(22): 92.

[5] 王炜, 周渊, 唐玲, 等. 滇藏荨麻根中化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(9): 711.

[6] Sadtler Research Laboratories. Sadtler standard NMR spectra [M]. Pennsylvania (USA): Sadtler Research Laboratories, 1970: 18331M.

[7] 张永勇, 罗佳波. 白花蛇舌草化学成分的研究 [J]. 南方医科大学学报, 2008, 28(1): 127.

[8] Foo L Y, Hrstich L, Vilain C. Phylloflavan, a characteristic constituent of *Phyllocadus* species [J]. Phytochemistry, 1985, 24(7): 1495.

[9] 刘慧杰, 汪治. 石松非生物碱化合物的研究 [J]. 山地农业生物学报, 2011, 30(1): 60.

[10] 常忠义, 龚维红. 丽江蚤缀的化学成分 [J]. 广西植物, 2005, 25(3): 278.

[11] 傅大煦, 陈蕾, 侯爱君, 等. 黑桑的化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(9): 1296.

[12] Lin C N, Lu C M, Huang P L. Flavonoids from *Artocarpus heterophyllus* [J]. Phytochemistry, 1995, 39(6): 1447.

[13] Basnet P, Kadota S, Terashima S, et al. Two new 2-arylbenzofuran derivatives from hypoglycemic activity bearing fractions of *Morus insignis* [J]. Chem Pharm Bull, 1993, 41(7): 1238.

[责任编辑 邹晓翠]