

[成分分析] 光叶巴豆根的化学成分研究

李昌松¹, 赵俊凌¹, 张丽霞¹, 高微微²

(1. 中国医学科学院, 北京协和医学院药用植物研究所, 云南分所, 云南 景洪 666100; 2. 中国医学科学院, 北京协和医学院药用植物研究所, 北京 100193)

摘要:目的 研究光叶巴豆根的化学成分。方法 利用溶剂法及多种色谱技术进行化学成分的分离纯化, 并运用现代波谱技术及理化性质鉴定化合物结构。结果 从光叶巴豆根部的 95% 乙醇提取物中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为 levatin(I) , croverin(II) , crovatin(III) , sonderianial(IV) , 棕榈酸(palmitic acid ,V) , 反式肉桂酸(cinnamic acid ,VI) , 苯甲酸(benzoic acid ,VII) 。结论 以上化合物均是首次从该植物中分离得到。

关键词: 光叶巴豆; 化学成分; 二萜

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2011) 10-1740-03

Chemical constituents of roots of *Croton laevigatus*

LI Chang-song¹, ZHAO Jun-ling¹, ZHANG Li-xia¹, GAO Wei-wei²

(1. Yunnan Branch of Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Jinghong 666100, China; 2. Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College Institute of Medicinal Plant Development, Peking 100193, China)

ABSTRACT: **AIM** To investigate the chemical constituents of roots of *Croton laevigatus* Vahl. **METHODS** Compounds were isolated by chromatography method, and their structures were identified by NMR and MS analyses. **RESULTS** Seven compounds were isolated from the ethanol extract of the roots of *Croton laevigatus* Vahl. Their structures were identified as levatin (I) , croverin (II) , crovatin (III) , sonderianial (IV) , palmitic acid (V) , transcinnamic acid (VI) , benzoic acid (VII) . **CONCLUSION** Above mentioned compounds are isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Croton laevigatus* Vahl.; chemical constituent; diterpenes

光叶巴豆 *Croton laevigatus* Vahl. 为大戟科巴豆属乔木, 主要分布于云南、广东、海南等省。傣语称抱尤, 其根、叶在云南西双版纳民间作药用, 味辛, 性温, 有毒。具有活血散瘀、退烧热、止痛、通经、消肿之功效。主治跌打损伤、骨折、疟疾、胃痛^[1]。对巴豆属植物化学成分研究表明二萜及其内脂、多酚类(鞣质)是该属植物的主要化学成分, 其它成分还包括三萜、黄酮及生物碱^[2]。光叶巴豆根的化学成分迄今尚未见报道, 本试验对该种植物根部化学成分进行了研究, 分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为 levatin(I) , croverin(II) , crovatin(III) , sonderianial(IV) , 棕榈酸(V) , 反式肉桂酸(VI) , 苯甲酸(VII) 。以上成分均是从该植物中首次分离得到。

1 仪器和材料

X4 型数字纤维熔点仪, 温度计未校正(北京福凯科技发展有限公司); Bruker Avance-III 600 型核磁共振仪, TMS 为内标; Bruker Daltonics-Bio-TOF-Q 液质联用仪测定; R-210V 旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司); 反相硅胶 Lichroprep RP-18(德国 MERK 公司); 柱色谱硅胶(200-300 目)(青岛海洋化工厂); 大孔树脂 HP20(日本三菱化学公司); 化学试剂均为工业纯产品。

光叶巴豆药材于 2009 年 9 月采自云南省西双版纳傣族自治州, 采收部位为根部。于阴凉处晾干 20 d, 粉碎成粗粉备用。经中国医学科学院药用植物研究所云南分所彭朝忠教授鉴定为大戟科巴豆属

收稿日期: 2010-05-12

作者简介: 李昌松(1979—), 男, 博士, 研究方向: 天然产物化学。Tel: 15087656842, E-mail: masquerade2046@163.com

植物光叶巴豆 *Croton laevigatus* Vahl. 的根,标本保存于中国医学科学院药用植物研究所云南分所标本室。

2 提取与分离

光叶巴豆根粉末(35 kg)用 100 L 95% 乙醇浸泡 3 次,每次 7 d。提取液用旋转蒸发仪减压浓缩至无醇味,用水分散,依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取,萃取液浓缩蒸干,分别得石油醚萃取物(200 g),乙酸乙酯萃取物(500 g),正丁醇萃取物(100 g)。将乙酸乙酯部分经大孔树脂柱色谱(先用甲醇-水体系 60%、75%、85% 梯度洗脱,最后纯丙酮洗脱),得到 21 个流份。3~6 流份浓缩后溶解于丙酮中,从中结晶出化合物 I(10.100 g)。7~13 流份经硅胶柱色谱分离(石油醚-丙酮 5:1)得到富含化合物 II 和 III 的流份,两者浓缩后分别在丙酮结晶,得到化合物 II(7.505 g)和化合物 III(3.200 g)。14~19 流份分别浓缩后溶解于丙酮中,从中共结晶出化合物 III(40.000 g),合并母液,浓缩后经硅胶柱色谱分离石油醚-丙酮(25:1 和 5:1)洗脱,得到富含化合物 IV 和化合物 III 的部分,前者在乙酸乙酯中结晶得到化合物 IV(10 mg),后者在丙酮中结晶得化合物 III(8.492 g)。石油醚部分进行硅胶柱色谱梯度洗脱(石油醚-乙酸乙酯系统 10:0 20:1,10:1 5:1 2:1,1:1)梯度洗脱,重结晶等手段反复分离纯化,得到化合物 V(30 mg),化合物 VI(12 mg),化合物 VII(13 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色米粒状结晶(丙酮), mp 198℃, $[\alpha]_D^{20} + 59^\circ$ (CHCl₃; c 1.12)。ESI-MS m/z : 351 $[M + Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 2.12 (1H, m, H-1), 1.76 (1H, m, H-1), 1.70 (1H, m, H-2), 2.17 (1H, m, H-2), 4.65 (1H, t, $J = 5.4$ Hz, H-3), 2.31 (1H, ddd, $J = 11.7, 6.0, 2.2$ Hz, H-4), 1.67 (1H, m, H-4), 2.03 (1H, dt, $J = 13.5, 3.6$ Hz, H-6), 1.46 (1H, td, $J = 13.2, 3.6$ Hz, H-6), 2.26 (1H, dt, $J = 13.7, 3.6$ Hz, H-7), 3.67 (1H, m, H-7), 1.79 (1H, m, H-10), 2.84 (1H, dd, $J = 14.3, 7.2$ Hz, H-11), 2.46 (1H, dd, $J = 14.3, 9.0$ Hz, H-11), 5.45 (1H, dd, $J = 8.6, 7.2$ Hz, H-12), 6.35 (1H, t, $J = 1.2$ Hz, H-14), 7.41 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-15), 7.42 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-16), 4.81 (1H, brs, H-17), 5.02 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-17)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 22.6 (C-1), 28.8 (C-2), 74.0 (C-3), 47.1 (C-4), 44.7 (C-5), 32.7 (C-6), 29.4 (C-7),

147.1 (C-8), 52.9 (C-9), 51.7 (C-10), 40.8 (C-11), 71.2 (C-12), 125.8 (C-13), 108.1 (C-14), 139.7 (C-15), 144.3 (C-16), 111.1 (C-17), 173.9 (C-19), 176.7 (C-20)。与文献[3]报道基本一致,故确定其为 levatin。

化合物 II: 无色针状结晶(丙酮), mp 151~153℃, $[\alpha]_D^{20} - 30^\circ$ (CHCl₃; c 1.22)。ESI-MS m/z : 393 $[M + Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.04 (1H, dd, $J = 5.4, 1.5$ Hz, H-3), 5.34 (1H, dd, $J = 9.0, 6.6$ Hz, H-12), 6.37 (1H, d, $J = 0.6$ Hz, H-14), 7.71 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-15), 7.42 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-16), 4.91 (1H, brs, H-17), 4.81 (1H, brs, H-17), 5.65 (1H, s, H-20), 3.76 (3H, s, H-21)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 22.9 (C-1), 26.5 (C-2), 140.7 (C-3), 149.5 (C-4), 46.9 (C-5), 35.6 (C-6), 32.1 (C-7), 132.8 (C-8), 50.4 (C-9), 48.6 (C-10), 39.4 (C-11), 73.7 (C-12), 127.2 (C-13), 108.5 (C-14), 144.0 (C-15), 139.4 (C-16), 107.8 (C-17), 166.8 (C-18), 170.9 (C-19), 107.2 (C-20), 51.9 (C-21)。与文献[4]对照一致,故确定其为 croverin。

化合物 III: 无色片状结晶(丙酮), mp 162℃, $[\alpha]_D^{20} - 50^\circ$ (CHCl₃; c 1.56)。ESI-MS m/z : 397 $[M + Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 1.96 (1H, m, H-1), 2.32 (1H, m, H-1), 1.85 (1H, m, H-2), 1.57 (1H, m, H-2), 4.49 (1H, m, H-3), 2.84 (1H, dd, $J = 4.8, 0.6$ Hz, H-4), 1.35 (1H, m, H-6), 1.71 (2H, m, H-6, H-8), 2.02 (1H, m, H-7), 1.44 (1H, m, H-7), 2.39 (1H, m, H-10), 2.24 (1H, dd, $J = 13.8, 7.2$ Hz, H-11), 2.14 (1H, dd, $J = 13.8, 9.0$ Hz, H-11), 5.32 (1H, dd, $J = 9.0, 7.2$ Hz, H-12), 6.37 (1H, d, $J = 0.6$ Hz, H-14), 7.36 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-15), 7.38 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-16), 0.94 (3H, d, $J = 0.6$ Hz, H-17), 5.12 (1H, s, H-19), 5.27 (1H, s, H-20), 3.69 (3H, s, H-21)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 20.3 (C-1), 26.7 (C-2), 75.9 (C-3), 54.2 (C-4), 44.4 (C-5), 30.6 (C-6), 31.7 (C-7), 37.6 (C-8), 50.5 (C-9), 39.0 (C-10), 38.7 (C-11), 75.1 (C-12), 127.3 (C-13), 108.8 (C-14), 143.6 (C-15), 139.4 (C-16), 17.1 (C-17), 170.4 (C-18), 104.5 (C-19), 100.8 (C-20), 51.8 (C-21)。与文献[5]报道的一致,故确定其为 crovatin。

化合物 IV: 无色针状晶体(乙酸乙酯), 易溶于

三氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮。mp 130 ~ 133℃ ,
[α]_D²⁰ -84° (CHCl₃; c 1.22) 。 ESI-MS m/z : 383 [M + Na]⁺ , 399 [M + K]⁺ 。 ¹H-NMR (600 MHz ,CDCl₃)
 δ : 1.97 (1H ,m ,H-1) ,2.10 (1H ,m ,H-1) ,2.28
(1H ,m ,H-2) 2.1 (1H ,m ,H-2) 6.71 (1H ,dd J =
3.6 ,1.5 Hz ,H-3) ,1.75 (1H ,m ,H-6) 2.35 (1H ,
m ,H-6) ,1.51 (1H ,m ,H-7) ,1.31 (1H ,m ,H-7) ,
1.53 (1H ,m ,H-10) ,1.19 (1H ,dd J = 13.8 ,7.2
Hz ,H-11) 2.33 (1H ,dd J = 13.8 ,9.0 Hz ,H-11) ,
5.19 (1H ,dd J = 9.0 ,7.2 Hz ,H-12) 6.42 (1H ,d ,
 J = 0.6 Hz ,H-14) 7.39 (1H ,d J = 1.8 Hz ,H-15) ,
7.41 (1H ,d J = 1.8 Hz ,H-16) 0.94 (3H ,d J = 0.6
Hz ,H-17) 1.34 (3H ,s ,H-19) 5.33 (1H ,s ,H-20) ,
3.65 (3H ,s ,H-21) 。 ¹³C-NMR (150 MHz ,CDCl₃) δ :
21.6 (C-1) 29.3 (C-2) ,139.4 (C-3) ,141.5 (C-
4) 38.9 (C-5) 44.8 (C-6) 29.3 (C-7) 44.6 (C-
8) 53.9 (C-9) 52.7 (C-10) 36.7 (C-11) 70.4
(C-12) 125.7 (C-13) 109.2 (C-14) 143.5 (C-
15) 139.4 (C-16) 18.2 (C-17) 168.1 (C-18) ,
20.9 (C-19) 100.5 (C-20) 51.4 (C-21) 。与文献
[6]报道的一致 ,故确定其为 sonderianial ,并结合
HMBC ,HSQC ,NOESY 完成了全部数据的指认。

化合物 V: 白色固体 ,易溶于三氯甲烷 ,mp 57
~ 59℃ 。 EI-MS m/z (%): 256 (M⁺ ,55) 227 (8) ,
213 (27) ,199 (10) ,185 (20) ,171 (16) ,157
(14) ,143 (8) ,129 (50) ,115 (18) ,97 (30) ,83
(35) ,73 (100) 。与标准质谱图 [7]及对照品薄层对
照鉴定该化合物为棕榈酸 (palmitic acid) 。

化合物 VI: 白色粉末 ,mp 99 ~ 105℃ ,ESI-MS
 m/z : 147 [M-H]⁻ 。 ¹H-NMR (600 MHz ,CDCl₃) δ :
7.80 (1H ,d J = 16.00 Hz ,H-7) 6.46 (1H ,d J =
16.00 Hz ,H-8) 7.56 (2H ,dd J = 7.25 2.12 Hz ,H-
2 6) 7.42 (3H ,m ,H-3 4 5) 。与文献 [8]报道的
数据基本一致 ,故确定其为反式肉桂酸 (trans-cinn-
amic acid) 。

化合物 VII: 白色针晶 (乙酸乙酯) ,mp 121 ~
123℃ ,ESI-MS m/z : 122 [M]⁺ 。 ¹H-NMR (600 MHz ,
CDCl₃) δ : 7.41 (2H ,dd J = 7.8 6.3 Hz ,H-3 5) ,
7.55 (1H ,dd J = 7.8 1.2 Hz ,H-4) 8.05 (2H ,dd J =
6.3 1.2 Hz ,H-2 6) 。 ¹³C-NMR (150 MHz ,CDCl₃)
 δ : 130.1 (C-1) ,131.3 (C-2 6) ,129.4 (C-3 5) ,
133.8 (C-4) ,167.8 (C-7) 。以上数据与文献 [9]报
道的一致 ,故确定其为苯甲酸 (benzoic acid) 。

化合物 I ~ IV 的结构图见图 1。

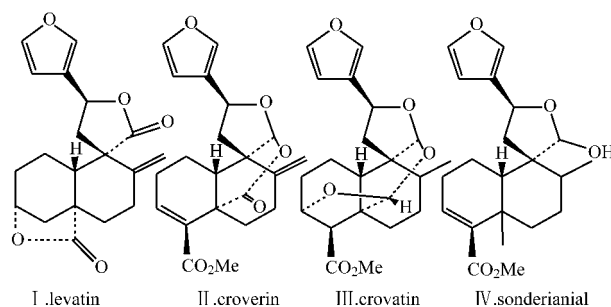


图 1 化合物 I ~ IV 的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of compound I - IV

4 讨论

以上化合物均是从该植物中首次报道 ,其中克
罗烷型的二萜仍是该植物中最主要的化学成分 ,这
与绝大部分巴豆属植物的化学成分基本一致。其中
levatin (10. 100 g) ,croverin (7. 505 g) ,crovatin
(51. 692 g) 三种成分的量较高 ,可能是该植物的活
性成分。光叶巴豆在傣族民间用药历史悠久 ,但目
前尚未见其药理药效研究。鉴于此下一步有必要开
展上述化学成分活性研究。

参考文献:

- [1] 中国医学科学院药用植物研究所云南分所编. 西双版纳南药
园药用植物名录 [M]. 云南: 中国医学科学院药用植物研究所
云南分所出版 2007: 85.
- [2] 吴新安 ,赵毅民. 巴豆属植物化学成分及药理作用研究进展
[J]. 天然产物研究与开发 2004 ,16 (5) : 467-472.
- [3] Moulis C ,Fouraste I ,Bon M. Levatin ,an 18-norclerodane diter-
pene from *Croton levatii* [J]. J Nat Prod ,1992 ,55 (4) : 445-449.
- [4] Fujita E ,Node M ,Nishide K ,et al. Structures of croverin (X-ray
analysis) and dihydrocroverin , two new diterpene lactones from
Croton verreauxii Baill [J]. J Chem Soc Chem Commun ,1980
(19) : 920-921.
- [5] Moulis C ,Bon M ,Jaud J ,et al. Crovatin , a furanoid diterpene
from *Croton levatii* [J]. Phytochemistry ,1992 ,31 (4) : 1421-
1423.
- [6] McChesney J D ,Silveira E R. 12-hydroxyhardwickic acid and son-
derianial ,neo-clerodanes from *Croton sonderianus* [J]. Phyto-
chemistry ,1989 ,28 (12) : 3411-3414.
- [7] 丛浦珠 ,苏克曼. 分析化学手册第九分册: 质谱分析 [M]. 北
京: 化学工业出版社 2000: 296.
- [8] 范妙璇 ,王宏洁 ,李晓明 ,等. 小承气汤化学成分研究及挥发油
成分分析 [J]. 中国中药杂志 2008 ,33 (9) : 1027-1031.
- [9] 隆金桥 ,林 华 ,羊晓东 ,等. 广西山豆根化学成分的研究 [J].
云南大学学报: 自然科学版 2011 ,33 (1) : 72-76.