

柘木的化学成分

王安平, 刘明川, 杨胜杰, 胡德禹, 杨松*

(贵州大学精细化工研究开发中心, 绿色农药与农业生物工程国家重点实验室培育基地
绿色农药与农业生物工程教育部重点实验室, 贵阳 550025)

[摘要] 目的: 对柘木化学成分进行研究。方法: 采用硅胶和 D-101 大孔树脂色谱方法进行提取分离, 利用理化数据及波谱技术鉴定结构。结果: 从柘木根的乙醇提取物中分离得到 8 个化合物: 羽扇豆醇 (1), β -谷甾醇 (2), 2', 3'-dihydroxy propylpentadecanoate (3), itesmol (4), 白桦酯醇 (5), 熊果酸 (6), 蔗糖 (7), 胡萝卜苷 (8)。结论: 化合物 1, 3, 4, 5, 6 为首次从该属植物中分离得到的, 化合物 4 为首次从桑科植物中分离得到。

[关键词] 柘属; 柘木; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)15-0113-03

[DOI] CNKI: 11-3495/R. 20110608. 0946. 006 **[网络出版时间]** 2011-06-08 09: 46

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20110608.0946.006.html>

Chemical Constituents of *Cudrania tricuspidata*

WANG An-ping, LIU Ming-chuan, YANG Sheng-jie, HU De-yu, YANG Song*

(Research and Development Center for Fine Chemicals, Guizhou University, State Key Laboratory Breeding Base of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Key Laboratory of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Ministry of Education, Guiyang 550025, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Cudrania tricuspidata*. **Method:** The compounds were isolated by column chromatography with silica gel and D-101 macroporous resin. The structures were identified on the basis of spectral analysis. **Result:** Eight compounds were obtained and identified as lupeol (1), β -sitosterol (2), 2', 3'-dihydroxy propylpentadecanoate (3), itesmol (4), betulin (5), ursolic acid (6), sucrose (7) and daucosterol (8). **Conclusion:** Compounds 1, 3, 4, 5, 6 were obtained from *Cudrania* genus for the first time, compound 4 was obtained from Moraceae for the first time.

[Key words] *Cudrania* genus; *Cudrania tricuspidata*; chemical constituents

柘木为桑科柘属植物柘树 *Cudrania tricuspidata* (Carr.) Bur. 的干燥根及木材, 又名柘桑、刺钉、黄痘树等, 为落叶灌木或小乔木, 高可达 8 m 以上, 生于阳光充足的荒山、坡地、丘陵及溪旁, 主要分布在中国、日本和韩国及我国华东、华南、西南以及河北

以南地区。在民间主要以该植物的根、茎入药, 树皮、根皮、茎叶和果实亦供药用, 其主要功效是清热凉血、舒筋活络, 用于疟疾、咯血、腰腿疼痛以及跌打损伤等^[1]。为寻找柘木中的有效成分, 我们对产自贵州的柘木化学成分进行了研究。从柘木 95% 乙醇的提取物中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为羽扇豆醇 (1)、 β -谷甾醇 (2)、2', 3'-dihydroxy propylpentadecanoate (3)、itesmol (4)、白桦酯醇 (5)、熊果酸 (6)、蔗糖 (7) 和胡萝卜苷 (8)。

1 材料

日本电子 JOEL-ECX500 型 500 MHz 核磁共振

[收稿日期] 20110312(002)

[基金项目] 国家 973 计划项目 (2010CB126105); 国家自然科学基金项目 (20662004)

[第一作者] 王安平, 在读研究生, 从事天然产物研究

[通讯作者] * 杨松, 教授, 博士生导师, Tel: 0851-3620521, E-mail: jhzx-msn@gmail.com

仪(TMS 为内标),RE 2000 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂),HPMS 5973 型质谱仪(美国惠普公司),X-4 型数字显微熔点测定仪(温度未校正)。薄层色谱硅胶及柱色谱硅胶均为青岛海洋化工集团产品,所用试剂为分析纯。

柘木采自贵州省安龙县,经贵阳医学院药用植物与生药学教研室龙庆德教授鉴定为桑科柘属植物柘树 *C. tricuspidata* 的干燥根,标本存放于贵州大学精细化工研究开发中心。

2 提取和分离

干燥柘木根 10 kg,粉碎,用 95% 乙醇冷浸提取 3 次,减压回收乙醇,得到浸膏。将浸膏加适量蒸馏水混悬,依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取,减压浓缩,得到石油醚部分 68 g,氯仿部分 123 g,乙酸乙酯部分 180 g。

取石油醚部分(33 g)经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(50:1~0:1)进行梯度洗脱,薄层色谱检测合并相似成分,得到 5 个部分(Fr. 1~5)。经进一步细分纯化后,从 Fr. 3 得到化合物 1(18 mg),3(52 mg),从 Fr. 1 得到化合物 2(153 mg);氯仿部分(65 g)经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(20:1~0:1)进行梯度洗脱,取石油醚-乙酸乙酯(5:1~3:1)部分再用石油醚-丙酮(15:1~0:1)进行细分,经重结晶得到化合物 4(12 mg) 5(15 mg) 6(28 mg);乙酸乙酯部分(80 g)经 D-101 大孔树脂分段,在 50% 乙醇洗脱部分经过反复硅胶柱色谱,经重结晶得到化合物 7(125 mg) 8(16 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末(丙酮), $C_{30}H_{50}O$, mp 212~213 °C,5% 浓硫酸加热显紫红色。 ^1H-NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 3.28(1H, t, H-3), 0.97(3H, s, H-23), 0.72(3H, s, H-24), 0.92(3H, s, H-25), 1.26(3H, s, H-26), 0.94(3H, s, H-27), 0.83(3H, s, H-28), 4.57(1H, br. s, H-29), 4.67(1H, br. s, H-29), 1.68(3H, s, H-30); $^{13}C-NMR$ (CD_3OD , 125 MHz) δ : 36.9(C-1), 27.3(C-2), 78.3(C-3), 38.7(C-4), 55.5(C-5), 18.2(C-6), 30.3(C-7), 40.6(C-8), 50.6(C-9), 34.2(C-10), 25.5(C-11), 26.7(C-12), 36.7(C-13), 39.1(C-14), 29.3(C-15), 32.0(C-16), 42.2(C-17), 49.1(C-18), 48.3(C-19), 150.7(C-20), 29.5(C-21), 37.8(C-22), 29.4(C-23), 14.8(C-24), 15.4(C-

25), 15.3(C-26), 13.7(C-27), 18.0(C-28), 108.8(C-29), 20.7(C-30)。以上数据与文献[2]报道的羽扇豆醇数据基本一致,且与羽扇豆醇对照品对照,Rf 值及斑点颜色一致,相互混合熔点不下降,故鉴定化合物 1 为羽扇豆醇。

化合物 2 白色针晶(乙酸乙酯), $C_{29}H_{50}O$, mp 138~139 °C;波谱数据与文献[3]报道的 β -谷甾醇数据基本一致,且与 β -谷甾醇对照品对照,Rf 值及斑点颜色一致,相互混合熔点不下降,故鉴定化合物 2 为 β -谷甾醇。

化合物 3 白色粉末(乙酸乙酯), $C_{18}H_{36}O_4$, mp 140~142 °C;EI-MS(m/z): 316[M] $^+$; ^1H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ : 0.86(3H, t, $J=6.9$ Hz, H-15), 1.71~1.31(m, $-CH_2-$), 1.61(2H, m, H-3), 2.33(2H, t, $J=6.4$ Hz, H-2), 3.68(1H, dd, $J=11.7$ A, 2 Hz, H-3 $_a$), 3.58(1H, dd, $J=11.7$, 5.7 Hz, H-3 $_b$), 3.92(1H, m, H-2'), 4.18(1H, dd, $J=4.8$, 11.7 Hz, H-1 $_a$), 4.12(1H, dd, $J=6.3$, 11.7 Hz, H-1 $_b$); $^{13}C-NMR$ ($CDCl_3$, 125 MHz) δ : 14.2(C-15), 22.8(C-14), 25.0(C-3), 29.2(C-4), 29.3(C-5), 29.5(C-12), 29.5(C-6), 29.7(C-11), 29.8(C-10, C-9, C-8, C-7), 32.0(C-13), 34.2(C-2), 63.4(C-3'), 65.3(C-1'), 70.4(C-2'), 174.5(-COOR)。以上数据与文献[4]报道的 2',3'-dihydroxy propylpentadecanoate 数据完全一致,故鉴定化合物 3 为 2',3'-dihydroxy propylpentadecanoate。

化合物 4 白色粉末(丙酮), $C_{29}H_{50}O_2$, mp 175~177 °C;EI-MS(m/z): 430[M] $^+$; ^1H-NMR (CD_3COCD_3 , 500 MHz) δ : 5.36(1H, d, $J=5.0$ Hz, H-6), 3.76(1H, m, H-22), 3.42~3.50(1H, m, H-3 α), 1.07(3H, s, CH_3 -10), 1.01(3H, d, $J=6.0$ Hz, CH_3 -21), 0.91(3H, d, $J=6.0$ Hz, CH_3 -27), 0.89(3H, d, $J=6.0$ Hz, CH_3 -26), 0.87(3H, t, $J=4$ Hz, CH_3 -29), 0.77(3H, s, CH_3 -13); $^{13}C-NMR$ (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 11.5(C-18), 11.4(C-29), 19.0(C-26), 21.0(C-27), 18.4(C-21), 18.5(C-19), 19.3(C-11), 22.9(C-28), 24.1(C-15), 36.5(C-23), 37.4(C-16), 28.1(C-25), 32.0(C-2), 31.8(C-8), 31.6(C-7), 70.7(C-22), 39.8(C-20), 33.9(C-10), 36.1(C-1), 25.9(C-12), 45.9(C-13), 42.3(C-4), 42.4(C-24),

50.4 (C-9), 56.1 (C-17), 56.8 (C-14), 70.9 (C-3), 120.7 (C-6), 141.5 (C-5)。以上数据与文献[5]报道的 itesmol 数据基本一致,故鉴定化合物 4 为 itesmol。

化合物 5 白色粉末(丙酮), $C_{30}H_{50}O_2$, mp 254 ~ 256 °C; 1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 4.68 (1H, br. s, Hb-29), 4.57 (1H, br. s, Hb-29), 1.67 (3H, s, H-30), 0.98 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, s, H-26), 0.93 (3H, s, H-23), 0.83 (3H, s, H-25), 0.73 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 38.5 (C-1), 29.5 (C-2), 78.3 (C-3), 38.0 (C-4), 55.5 (C-5), 18.2 (C-6), 36.8 (C-7), 38.7 (C-8), 50.6 (C-9), 37.9 (C-10), 20.7 (C-11), 25.5 (C-12), 37.0 (C-13), 40.6 (C-14), 27.3 (C-15), 30.4 (C-16), 48.3 (C-17), 42.2 (C-18), 49.1 (C-19), 150.7 (C-20), 32.0 (C-21), 34.2 (C-22), 26.7 (C-23), 14.8 (C-24), 15.3 (C-25), 15.4 (C-26), 13.7 (C-27), 56.1 (C-28), 108.8 (C-29), 18.1 (C-30)。以上数据与文献[6]报道的白桦脂醇数据基本一致,故鉴定化合物 5 为白桦脂醇。

化合物 6 白色粉末(甲醇), $C_{30}H_{48}O_3$, mp 241 ~ 242 °C; 茴香醛-浓硫酸显紫红色。 1H -NMR ($DMSO-d_6$, 500 MHz) δ : 5.24 (1H, s, H-12), 3.19 ~ 3.22 (1H, m, H-3), 2.16 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-18), 1.24 (1H, s, H-27), 1.07 (1H, s, H-26), 0.97 (1H, s, H-25), 0.91 (1H, s, H-23), 0.76 (1H, s, H-24), 0.93 (3H, d, $J = 3.8$ Hz, H-29), 0.86 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-30); ^{13}C -NMR ($DMSO-d_6$, 125 MHz) δ : 178.8 (C-28), 138.9 (C-13), 125.1 (C-12), 77.3 (C-3), 55.3 (C-5), 52.9 (C-18), 47.5 (C-9), 47.3 (C-17), 42.1 (C-14), 39.0 (C-8), 38.9 (C-19), 38.9 (C-4), 38.7 (C-20), 37.1 (C-22), 36.8 (C-10), 33.2 (C-7), 30.7 (C-1), 29.5 (C-21), 28.8 (C-23), 28.1 (C-15), 27.5 (C-2), 24.3 (C-16), 23.8 (C-11), 23.4 (C-27), 21.6 (C-30), 18.5 (C-6), 17.6 (C-26), 17.4 (C-29), 16.6 (C-25), 12.8 (C-24)。以上数据与文

献[7]报道的熊果酸数据基本一致,故鉴定化合物 6 为熊果酸。

化合物 7 白色颗粒状晶体(石油醚-乙酸乙酯), $C_{12}H_{22}O_{11}$, mp 193 ~ 194 °C; Molisch 反应呈阳性, Fehling 反应呈阴性。波谱数据与文献报道[8]的蔗糖数据一致,且与蔗糖对照品对照, Rf 值及斑点颜色一致,相互混合熔点不下降,故鉴定化合物 7 为蔗糖。

化合物 8 白色粉末(甲醇), $C_{35}H_{60}O_6$, mp 295 ~ 297 °C; Liebermann-Burchard 反应显阳性, Molish 反应显阳性。波谱数据与文献[9]报道的胡萝卜苷数据基本一致,且与胡萝卜苷对照品对照, Rf 值及斑点颜色一致,相互混合熔点不下降,故鉴定化合物 8 为胡萝卜苷。

[参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1998: 1502.
- [2] 罗永明, 刘爱华, 余邦伟, 等. 中药草珊瑚的化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2005, 40(17): 1296.
- [3] 姜守刚, 蒋建勤, 祖元刚. 玄参的化学成分研究[J]. 植物研究, 2008, 28(2): 254.
- [4] Sabudak T, Isik E, Oksuz S. Lipid constituents of *Trifolium resupinatum* var. *microcephalum* [J]. Nat Prod Res, 2007, 21(9): 828.
- [5] Dominguez X A, Barragan V A, Leon J O, et al. The constituents of *Thelocactus bicolor* L. The isolation of itesmol, a new steroid and eisacol a new pentacyclic triterpenoid [J]. Planta Medica, 1968, 16(4): 458.
- [6] 杜佳, 安宁, 刘春雨, 等. 准噶尔大戟的化学成分研究[J]. 中草药, 2008, 39(4): 497.
- [7] 李医明, 蒋山好, 高文运, 等. 玄参的脂溶性化学成分[J]. 药学学报, 1999, 34(6): 448.
- [8] 王志东, 宋宝安, 杨松, 等. 贵州中草药三颗针化学成分研究[J]. 贵州大学学报: 自然科学版, 2009, 26(3): 11.
- [9] 徐成坤, 王建中. 北京石韦的化学成分研究[J]. 广东药学院学报, 1995, 15(1): 21.

[责任编辑 邹晓翠]