

棒柄花中反式-4-(1-丙烯基)-苯酚- β -D-吡喃葡萄糖苷的化学结构分离鉴定^{*}

Structure Analysis for Trans-4-(1-Propenyl)-Phenol- β -D-glucopyranoside from *Cleidion brevipetiolatum*

刘布鸣, 卢文杰, 牙启康, 陈家源

Liu Buming, Lu Wenjie, Ya Qikang, Chen Jiayuan

(广西中医药研究所, 广西南宁 530022)

(Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要: 从大戟科植物棒柄花 (*Cleidion brevipetiolatum* Pax et Hoffm.) 中分离得一化合物, 经理化常数、UV、IR、¹HNMR、¹³CNMR、MS 等波谱测试和解析, 鉴定为反式-4-(1-丙烯基)-苯酚- β -D-吡喃葡萄糖苷。该化合物是首次从该植物中分离鉴定。

关键词: 糖苷 反式-4-(1-丙烯基)-苯酚- β -D-吡喃葡萄糖苷 分离 结构鉴定 棒柄花

中图分类号: O656.4 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2005)03-0214-02

Abstract: One compound was isolated and identified from *Cleidion brevipetiolatum* Pax et Hoffm for the first time. This compound structure was identified as Trans-4-(1-Propenyl)-Phenol- β -D-glucopyranoside by spectral analysis (UV, IR, ¹HNMR, ¹³CNMR, MS).

Key words: glucoside, Trans-4-(1-Propenyl)-Phenol- β -D-glucopyranoside, isolated, structure identify, *Cleidion brevipetiolatum* Pax et Hoffm

棒柄花为大戟科植物棒柄花 (*Cleidion brevipetiolatum* Pax et Hoffm.), 始载于《海南植物志》, 别名大树三台, 分布于广东、广西、贵州、云南, 有消炎解表, 利湿解毒、通便的功能, 常用于治疗感冒、急慢性肝炎、疟疾、膀胱炎^[1,2]。棒柄花还具有治疗肝炎的作用, 对其化学成分研究已有报道^[3]。我们从棒柄花植物中分离得一化合物, 通过理化常数、ESI/MS、EI/MS、UV、IR、¹HNMR、¹³CNMR 等波谱综合解析, 鉴定为反式-4-(1-丙烯基)-苯酚- β -D-吡喃葡萄糖苷, 简称对丙烯基苯酚糖苷, 它是首次从该植物中分离鉴定, 结构式如图 1 所示。本文报道其分离和结构鉴定。

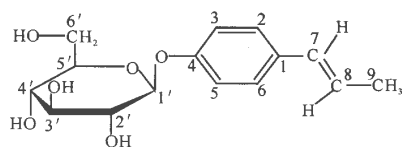


图 1 反式-4-(1-丙烯基)-苯酚- β -D-吡喃葡萄糖苷的结构式

Fig. 1 Structure of Trans-4-(1-Propenyl)-Phenol- β -D-glucopyranoside

1 实验部分

1.1 样品

棒柄花采集于广西天等县。由广西中医药研究所赖茂祥副研究员采集并鉴定。

1.2 仪器与试剂

仪器: 美国 PE Lambda 12 型紫外光谱仪, 日本岛津 IR 470 型红外光谱仪, 美国 Varian Mercury 400 型核磁共振波谱仪, 美国 Finnigan/MAT95 质谱仪。试剂: 氘代丙酮, 氘代吡啶, 内标 TMS, 均为分析纯; 层析 D101 大孔树脂、层析硅胶 H。

收稿日期: 2005-04-05

修回日期: 2005-05-16

作者简介: 刘布鸣(1956-), 男, 湖南人, 副研究员, 主要从事药物化学成分、质量标准与质量控制方法研究。

^{*} 广西科技攻关(桂科攻 032024-5A)项目和广西大型仪器协作共用专项资金(115-2003-51)资助项目。

1.3 提取分离

粉碎棒柄花, 用水煮提取 3 次, 滤过, 合并滤液, 浓缩, 过 D101 大孔树脂层析, 用水洗脱, 再用 30% 乙醇洗脱, 收集 30% 乙醇洗脱液, 浓缩, 再进行硅胶柱层析, 用氯仿、氯仿-甲醇混合溶剂洗脱, 得粗结晶。将粗结晶反复进行硅胶 H 柱层析(加压)用氯仿-甲醇混合溶剂洗脱, 得粗结晶, 经混合溶剂反复重结晶、纯化, 得白色粉末结晶, 即为对丙烯基苯酚糖苷。

2 结果与分析

2.1 理化常数

对丙烯基苯酚糖苷为白色粉末结晶, 熔点 190 ~ 191 °C, 溶于甲醇、乙醇、丙酮、水、氯仿, 醋酸乙酯微溶。

2.2 结构鉴定

IR(KBr) ν / cm^{-1} 3410(O-H), 3020(苯环, C=C), 2885(-CH₂-, -CH₃), 1604、1506(苯环), 1234、1070(C-O), 962(反式 C=C-H), 839(苯环对位取代)。UV(甲醇) nm 260(有不饱和共轭体系)。¹HNMR(C₅D₅N, 400MHz, TMS) δ : 1.72(3H, d, J=6Hz, 9-H), 4.11~4.58(m, glc-H), 5.64(1H, d, J=7Hz, glc 1'-H), 6.04(1H, dq, J=6.0, 16Hz, 8-H), 6.38(1H, d, J=16Hz, 7-H), 偶合常数 J=16 Hz 两个反式烯氢, 7.31(4H, m, 芳-H)。¹³CNMR(C₃D₅O, 400MHz, TMS) δ : 18.1(CH₃, C-9), 61.9(CH₂, glc C-6'), 70.6(CH, glc C-4'), 74.0(CH, glc C-2'), 77.2(2CH, glc C-3', 5'), 101.4(CH, glc C-1'), 117.0(2CH, C-3, 5), 123.9(CH, C-8), 127.2(2CH, C-2, 6), 130.8(CH, C-7), 132.5(C, C-1), 157.4(C, C-4)。DEPT 示有 1 个 -CH₃ 伯碳, 1 个 -CH₂ 仲碳, 11 个 -CH- 叔碳, 2 个季碳。ESI/MS: m/z 319.1181([M+Na]⁺, C₁₅H₂₀O₆Na, 计算值 319.1158), 可确定其分子式为 C₁₅H₂₀O₆, 由于葡萄糖苷类化合物的分子离子常常测不出, EI/MS 分子离子的相对丰度较小, 采用电喷雾离子化质谱(ESI/MS)测定, 正离子检测的 ESI/MS 分子离子有: [M+Na]⁺ m/z 319, [2M+Na]⁺ m/z 614, [2M+K]⁺ m/z 631, 负离子检测的 ESI/MS 分子离子有: [M-H]⁻ m/z 295(准分子离子峰), [2M-H]⁻ m/z 591, 可推断分子量为 296。EI/MS: m/z 296(M⁺), 162, 134(100), 133, 117。综合各 MS 数据分析, 分子量为 296, 分子式 C₁₅H₂₀O₆, 计算不饱和度为: $\Omega = (2 \times 15 + 2 - 20) / 2 = 6$, 与反式-4-(1-丙烯基)-苯酚- β -D-吡喃葡萄糖苷的化合物分子式为 C₁₅H₂₀O₆ 相符^[4]。

MS 主要裂解途径: 分子离子 m/z 296, 碎片离子有 m/z 134(100)为 M-162, 是失去葡萄糖得苷元离子,

即丙烯基苯酚离子[Propenylphenol]⁺, 组成是 C₉H₁₀O; 分子离子 m/z 162 为 M-苷元的葡萄糖基离子[hexos-gl]⁺, 组成是 C₆H₁₀O₅; 单糖氧苷在 EI 谱中大多无分子离子, 苷元离子常为基峰, 葡萄糖苷失去 162amu 得苷元离子^[5], 据此判断分子为单糖氧苷, 主要特征离子和裂解途径如图 2 所示。

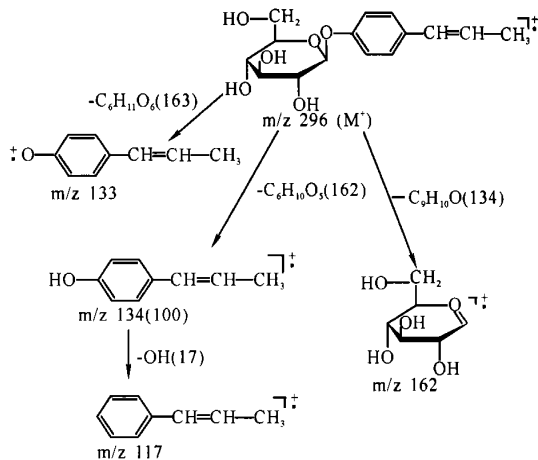


图 2 EI/MS 主要特征离子和裂解途径

Fig. 2 The characteristic ions and fragmentation patterns in EI/MS

3 结论

化合物经质谱测得 EI/MS 分子离子峰为 m/e 296, 分子量为 296, ESI/MS 为 319.1181([M+Na]⁺, C₁₅H₂₀O₆Na, 计算值 319.1158), 负离子检测获得 [M-H]⁻ m/z 295 的准分子离子峰, 推断其分子式为 C₁₅H₂₀O₆, 为单糖氧苷化合物, IR、UV、¹HNMR、¹³CNMR、MS 均证明结构单元中含有反式 C=C、O-H、CH₃-、-CH₂-、苯环, 质谱特征碎片离子也证明其化学结构。综合各光谱数据, 各理化常数和光谱数据与反式-4-(1-丙烯基)-苯酚- β -D-吡喃葡萄糖苷化合物结构相符, 并与文献[4]基本一致, 确定为反式-4-(1-丙烯基)-苯酚- β -D-吡喃葡萄糖苷。

参考文献:

- [1] 冉先德. 中华药海[M]. 哈尔滨: 哈尔滨出版社, 1993. 1856.
- [2] 中国药材公司. 中国中药资源志要[M]. 北京: 科学出版社, 1994. 623.
- [3] 李翠红, 周红娇, 羊晓东, 等. 棒柄花的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(6): 514.
- [4] Kimiko Nakanno, Koji Nishizawa, Ikumi Takemoto, et al. Flavonol and phenylpropanoid glycosides from lilium cordatum[J]. Phytochemistry, 1989, 28(1): 301.
- [5] 丛浦珠, 李笋玉. 天然有机质谱学[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2003.

(责任编辑: 邓大玉)