

云南地方晾晒烟化学成分研究

余文怡¹, 邓 亮¹, 李 兰¹, 徐兴梦¹, 郭亚东¹,
母 多¹, 施建莲¹, 赵明智^{2*}, 陈钰沁²

(1. 昆明医科大学 药学院暨云南省天然药物药理重点实验室, 云南 昆明 650500;

2. 昆明医科大学 海源学院, 云南 昆明 650106)

摘要: 为研究云南大理云龙天登晾晒烟的化学成分, 将烟叶用 95% 乙醇提取、浓缩, 对浓缩液用乙酸乙酯萃取, 将乙酸乙酯萃取部分进行系统化学成分分离, 采用正相硅胶柱色谱及 MCI, PLgel, Sephadex LH-20, C18 反相半制备高效液相色谱等柱色谱方法进行分离, 根据理化性质和波谱数据对其结构鉴定。结果表明, 从乙酸乙酯部分得到 7 个化合物, 分别为 7-Hydroxy-6-methoxy-2H-1-benzopyran-2-one Scopoletin (1), (7S, 8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol (2), N-trans-feruloyltyramine (3), N-cis-feruloyltyramine (4), 香草酸 (5), 对羟基苯乙醇 (6), 3, 4-二羟基苯甲酸 (7)。其中除化合物 5 外, 其余 6 个化合物均为首次从该烟草中分离鉴定。

关键词: 晾晒烟; 化学成分; 结构鉴定; 高效液相色谱

中图分类号: S572 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5639(2015)06-0025-03

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2015.06.006

Study on Chemical Ingredients of Air-cured Tobacco in Yunnan Province

YU Wen-yi¹, DENG Liang¹, LI Lan¹, XU Xing-meng¹, GUO Ya-dong¹, MU Duo¹, SHI Jian-lian¹, ZHAO Ming-zhi^{2*}, CHEN Yu-qin²

(1. College of Pharmaceutical Sciences and Yunnan Key Laboratory of Pharmacology for Natural Products,
Kunming Medical University, Yunnan Kunming 650500, China;

2. Haiyun College, Kunming Medical University, Yunnan Kunming 650106, China)

Abstract: To study the chemical constituents of Air-cured tobacco selected from Yunlong Tianden Dali, Yunnan province, 95% ethanol was used to extract the tobacco leaf; the ethyl acetate part was isolated and purified by repeated column chromatography on silica gel, MCI, PLgel, Sephadex LH-20, C18 HPLC. The structures of chemical constituents were identified according to the physicochemical property and spectral data of compounds. The result showed that seven compounds were isolated from the ethyl acetate part identified as 7-Hydroxy-6-methoxy-2H-1-benzopyran-2-one Scopoletin (1), (7S, 8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol (2), N-trans-feruloyltyramine (3), N-cis-feruloyltyramine (4), vanillic acid (5), tyrosol (6), protocatechuic acid (7). Among them except No. 5, other six ones are the first to be isolated and identified from the tobacco.

Key words: air-cured tobacco; chemical constituents; structure identification; HPLC

烟草 (*Nicotianatabacum* L.) 是双子叶植物纲 (*Dicotyledoneae*), 管状花目 (*Tubiflorae*), 茄科 (*Solanaceae*), 烟草属 (*Nicotiana*), 是一种既可 1 a 生, 又可有限多年生的草本植物, 基部稍木质化。花序顶生, 圆锥状, 多花; 蒴果卵状或矩圆状, 长约

等于宿存萼。夏秋季开花结果。主要分布于南美洲、中国等地, 具有治疗疔疮、头癣、白癣、秃疮、蛇毒咬伤等药用价值。烟草中主要有黄酮、酚类、萜类、香豆素类、木质素类等化合物, 本文对云南大理云龙栽培的晾晒烟进行研究, 试验得到并鉴定

收稿日期: 2015-08-18

基金项目: 云南省教育厅基金资助项目 (2015C016Y); 云南省天然药物药理重点实验室开放研究基金资助项目 (2014G005)。

作者简介: 余文怡 (1992—), 女, 湖北随州人, 在读硕士研究生, 主要从事药物分析研究。

* 通讯作者: 赵明智 (1984—), 男, 黑龙江海伦人, 助教, 主要从事药物分析研究, E-mail: 986202777@qq.com.

了 7 个化合物的结构,其中 6 个化合物为首次从本样品中分离鉴定.

1 材料与方法

1.1 试验样品

样品为云南大理云龙产的天登晾晒烟,由云南省烟草科学研究院提供.

1.2 仪器和试剂

ARX-600 型核磁共振波谱仪 (Bruker, 德国); Agilent 1260 制备型高效液相色谱仪 (Agilent Technologies, 美国); Agilent 1200 分析型高效液相色谱仪; 旋转蒸发仪 (Buchi, 瑞士); SHZ-CB 型循环水式多用真空泵 (河南巩义市英峪予华仪器厂); Agilent C18 色谱柱 (250 mm × 9.4 mm, 5 μm; 250 mm × 10 mm, 5 μm; 250 mm × 21.2 mm, 5 μm. Agilent Technologies, 美国); 色谱用硅胶 H (粗孔, 粒度为 100 ~ 200 目及 200 ~ 300 目硅胶, 青岛海洋化工厂); MCI 小孔树脂 (聚苯乙烯基反向树脂填料, 北京慧地易科技有限公司); Sephadex LH-20 填料 (Pharmacia, 瑞士).

HPLC 用色谱纯甲醇和乙腈 (天津康科德科技有限公司); 四氢呋喃 (西格玛奥德里奇, 上海贸易有限公司); 超纯水 (倍捷科技); 提取、分离所用甲醇、乙醇、氯仿等均为工业纯, 使用前经过重蒸, 其余为分析纯.

2 结果与分析

将自然干燥后的烟叶 (10 kg) 粉碎过筛, 用体积分数为 95% 乙醇回流提取 3 次, 浸出液减压得乙醇提取物 750 g. 浸膏用乙酸乙酯萃取 6 次后进行浓缩, 得到浓缩样品 150 g, 将其用 80 ~ 100 目硅胶拌样后, 以氯仿洗脱得到 I, 氯仿-丙酮 [(V(氯仿): V(丙酮) = 9:1)] 洗脱得到 II, 氯仿-丙酮 [(V(氯仿): V(丙酮) = 8:2)] 洗脱得到 III.

所得 I 再经过石油醚-乙酸乙酯系统进行梯度洗脱, 进一步利用 MCI 和制备高效液相色谱进行分离纯化, 得到化合物 1 (1.5 mg) 和 2 (2 mg), II 经过 C18 反相硅胶色谱柱进行分离纯化, 得到化合物 3 (2.1 mg), 4 (1.4 mg) 和 5 (2.2 mg), III 经过 C18 反相硅胶色谱柱进行分离纯化得到化合物 6 (1.2 mg) 和 7 (1.8 mg). 化合物 1 为香豆素类, 化合物 2 为木质素类, 化合物 3 和 4 为酚

胺类, 化合物 5 ~ 7 为苯酚类, 其结构见图 1. 结构鉴定如下.

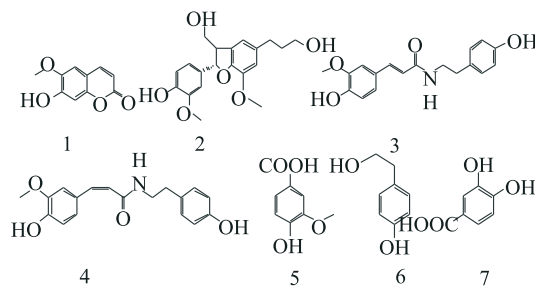


图1 化合物1~7结构

化合物 1: 淡褐色液体, $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 3.90 (3H, s, 6-OCH₃), 6.19 (1H, s, 7-OH), 6.21 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 6.7 (1H, s, H-5), 7.11 (1H, s, H-8), 7.85 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 56.9 (6-OCH₃), 104.1 (C-8), 109.9 (C-5), 112.6 (C-3), 112.7 (C-10), 146.3 (C-4), 147.2 (C-6), 151.6 (C-9), 153.1 (C-7), 164.2 (C-2). 由以上光谱数据和理化性质并结合文献[1~2], 鉴定该化合物为 scoplin.

化合物 2: 无晶型粉末, $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 6.95 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.75 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.83 (1H, dd, $J = 1.6, 8.0$ Hz, H-6), 5.49 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7), 3.46 (1H, m, H-8), 3.74 (1H, dd, $J = 11.2, 5.6$ Hz, H-9), 3.47 (1H, dd, $J = 11.2, 6.4$ Hz, H-9), 3.81 (3H, s, 3-OMe), 6.81 (1H, s, H-2'), 6.81 (1H, s, H-6'), 2.63 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7'), 1.82 (2H, m, H-8'), 3.56 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9'), 3.85 (3H, s, 3'-OMe). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 134.9 (C-1), 110.5 (C-2), 149.2 (C-3), 147.5 (C-4), 116.2 (C-5), 119.8 (C-6), 89.1 (C-7), 55.6 (C-8), 65.1 (C-9), 56.4 (3-OMe), 137.0 (C-1'), 114.1 (C-2'), 145.3 (C-3'), 147.6 (C-4'), 129.9 (C-5'), 118.0 (C-6'), 33.0 (C-7'), 36.0 (C-8'), 63.3 (C-9'), 56.8 (C-3, CH₃O). 由以上光谱数据和理化性质并结合文献[3], 鉴定该化合物为 (7S,8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol.

化合物 3: 白色结晶, $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 2.75 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7'), 3.46 (2H, q, $J = 6.4$ Hz, H-8'), 3.87 (3H, s, 3-OMe), 6.50 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8), 6.75 (2H, dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-5), 7.01 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 7.04 (1H, dd, $J = 8.1, 2.1$ Hz, H-

6), 7.06 (2H, dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, H-2', 6'), 7.44 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz): δ : 35.9 (C-7'), 42.7 (C-8'), 56.4 (C-5-OCH₃), 111.5 (C-2), 116.4 (C-5, C-3', 5'), 118.8 (C-8), 123.3 (C-6), 128.3 (C-1), 130.9 (C-2', 6'), 131.4 (C-1'), 142.2 (C-7), 149.4 (C-3), 149.9 (C-4), 157.0 (C-4'), 169.3 (C=O). 由以上光谱数据和理化性质并结合文献[4~5], 鉴定该化合物为 N-trans feruloyltyramine (N-反式阿魏酰酪胺).

化合物4: 浅黄色粉末, $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz): δ : 2.75 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-7'), 3.46 (2H, q, $J = 6.4$ Hz, C-8'), 3.88 (3H, s, 3-OMe), 6.50 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8), 6.75 (2H, dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-5), 7.01 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2), 7.04 (1H, dd, $J = 8.1, 2.1$ Hz, H-6), 7.06 (2H, dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, H-2', 6'), 7.44 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz): δ : 35.7 (C-7'), 42.5 (C-8'), 56.4 (C-5-OCH₃), 113.9 (C-2), 115.9 (C-5, C-3', 5'), 116.3 (C-8), 125.0 (C-6), 128.6 (C-1), 130.8 (C-2', 6'), 131.3 (C-1'), 138.6 (C-7), 148.6 (C-3), 148.7 (C-4), 157.1 (C-4'), 170.4 (C=O). 由以上光谱数据和理化性质并结合文献[4~5], 鉴定该化合物为 N-cis-feruloyltyramine (N-顺式阿魏酰酪胺).

化合物5: 无色针状结晶, $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz): δ : 7.46 (1H, brs, H-2), 7.43 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-6), 6.70 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-5), 3.88 (3H, s, -OCH₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz): δ : 125.1 (C-1), 113.9 (C-2), 152.1 (C-3), 148.6 (C-4), 115.9 (C-5), 125.1 (C-6), 170.0 (C=O), 56.4 (-OCH₃). 由以上光谱数据和理化性质并结合文献[6], 鉴定该化合物为 vanillic acid (香草酸).

化合物6: 无色针状结晶, $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz): δ : 7.03 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-4, 8), 6.74 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5, 7), 3.69 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-1), 2.71 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz): δ : 156.6 (C-6), 133.0 (C-3, 4, 8), 116.2 (C-5, 7), 64.6 (C-1), 39.3 (C-2). 由以上光谱数据和理化

性质并结合文献[7], 鉴定该化合物为 tyrosol (对羟基苯乙醇).

化合物7: 无色针状结晶, $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz): δ : 7.42 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-2), 6.80 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-5), 7.44 (1H, s, H-6). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz): δ : 170.3 (-COOH), 151.5 (C-4), 146.0 (C-3), 123.9 (C-6), 123.0 (C-1), 117.7 (C-2), 115.87 (C-5). 由以上光谱数据和理化性质并结合文献[8], 鉴定该化合物为 3,4-二羟基苯甲酸.

3 小结

云南大理云龙产的天登晾晒烟的乙醇提取物, 经不同溶剂洗脱后, 用制备高效液相色谱进行分离纯化, 得到7个化合物单体, 经波谱数据并结合相关文献鉴定了化合物的结构, 其中6个是第1次从该样品中分离鉴定.

[参考文献]

- [1] ALBERTO J, FABIOLA J, MARA DEL C C, et al. New approach for the construction of the coumarin frame and application in the total synthesis of natural products [J]. Helvetica Chimica Acta, 2011, 94: 185–198.
- [2] JOAO M J V, ARTUR M S S, JOSE A S C. Chromones and Flavanones from *Artemisia campestris* subsp. *maritima* [J]. Phytochemistry, 1998, 38(4): 1421–1424.
- [3] KUANG Hai-xue, XIA Yong-gang, YANG Bing-you, et al. Lignan constituents from *Chloranthus japonicus* sieb. [J]. Archives of Pharmacal Research, 2009, 32(3): 329–334.
- [4] CHEN J Y, XIE Y F, ZHOU T X, et al. Chemical constituents of *Menispermum dauricum* [J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2012, 10(4): 292–294.
- [5] 尹海龙, 李建, 董俊兴. 白英的化学成分研究: II [J]. 军事医学, 2013, 37(4): 279–282.
- [6] 刁玉林, 热增才旦, 王如峰, 等. 秀丽莓茎中酚类成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(1): 11–14.
- [7] 秦雪, 张昌浩, 姚大雷, 等. 软枣猕猴桃根的化学成分研究 [J]. 延边大学医学学报, 2013, 36(3): 187–189.
- [8] XIAO J Y, HUO M S, GUANG Y C, et al. Chemical Constituents from Barks of *Lannea coromandelica* [J]. Chinese Herbal Medicines (CHM), 2014, 6(1): 65–69.