维普资讯 http://www.cqvip.com

滑桃树茎皮的化学成分

冯 玲,沈月毛*

(中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室,昆明 650204)

摘 要:从大戟科植物滑桃树的茎皮中分离得到七个化合物,通过波谱分析或与已知化合物进行薄层层析对比,分别鉴定为β-谷甾醇(1)、胡萝卜甙(2)、蒲公英赛酮(3)、苔色酸乙酯(4)、苔色酸乙酯和甲酯混合物(4和5)、麦角甾-5α,8α-二环氧-22*E*,24*R*-6,22-二烯-3β-醇(6)和(2*S*,3*S*,4*R*,12*E*,2′*R*)-2-(2′-羟基-二十二碳酰胺基)二十碳-1,3,4-三羟基-12-烯(7)。其中化合物4、5、6和7为首次从该种植物中分离得到。

关键词:滑桃;大戟科;蒲公英赛酮;苔色酸酯;麦角甾醇过氧化物;神经酰胺

中图分类号:Q946.91

Chemical Constituents from the Stem Bark of *Trewia nudiflora*

FENG Ling, SHEN Yue-mao*

(*State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences*, Kunming 650204, China)

Abstract: Seven compounds were isolated from the stem bark of *Trewia nudiflora* L. (Euphabiaceae). By means of spectroscopic method or TLC comparison with known compounds, their structures were elucidated as β-sitosterol(1), daucosterol(2), taraxerone(3), ethyl orsellinate(4), a mixture of ethyl and methyl orsellinate(4 and 5) and 3β-hydroxy-5α,8α-epidioxyergosta-6,22-diene(6), and(2*S*,3*S*,4*R*,12*E*,2′*R*)-2-(2′-hydroxydocosanoylamino) eicosane- 1,3,4-trihydroxy-12-ene(7). Compounds 4,5,6,7 were obtained for the first time from *Trewia nudiflora*.

Key words: *Trewia nudiflora* L.; Euphabiaceae; taraxerone; orsellinate; ergostaperoxide; sphingosine

滑桃树(*Trewia nudiflora* L.)属于大戟科滑桃树属植物,产印度、马来西亚与我国亚热带地区,在云南省西双版纳州也有分布。滑桃树种子中含有美登木素类化合物,李炳钧等[1]采用常规提取与分离手段,对采自云南省的滑桃树种子的化学成分研究表明,其美登木素类化合物含量比美登木(*Maytenus hookeri* Loes.)高出约150倍,但到目前为止,尚未有在该植物其它部位发现美登木素类化合物的报道。在1964年,Adityachaudhury N等[2]对滑桃树茎皮中的化学成分进行了分析,从中分离得到β-谷甾醇与蒲公英赛酮;本课题组曾进行过滑桃树果皮的化学成分研究,但从中未发现美登木素类化合物的存在[3]。

本文对采自云南省西双版纳的滑桃树茎皮部位进行了分离,共得到七个化合物,利用波谱分析结果,确定为β谷甾醇(1),胡萝卜甙(2),蒲公英赛酮(3),苔色酸甲酯与乙酯混合物(4和5),苔色酸乙酯(4,31 mg),麦角甾-5α,8α-二环氧-22*E*,24*R*-6,22-二烯-3β-醇(6,15 mg),(2*S*,3*S*,4*R*,12*E*,2′*R*)-2-(2′-羟基-二十二碳酰胺基)二十碳-1,3,4-三羟基-12-烯(7,18 mg)。其中化合物4、5、6和7均为首次从这种植物中分离得到。

1 实验部分

1.1 仪器和材料

熔点用XRC-1型熔点仪测定(温度计未校正),旋光用Jasco-20旋光仪测定,质谱用VG Autospec-3000型质谱仪测定,核磁共振用Bruker AM-400型核

收稿日期:2004-07-15 接受日期:2004-08-15

基金项目:国家自然科学基金项目(30070007)

* 通讯作者 E-mail: yshen@mail.cib.ac.cn

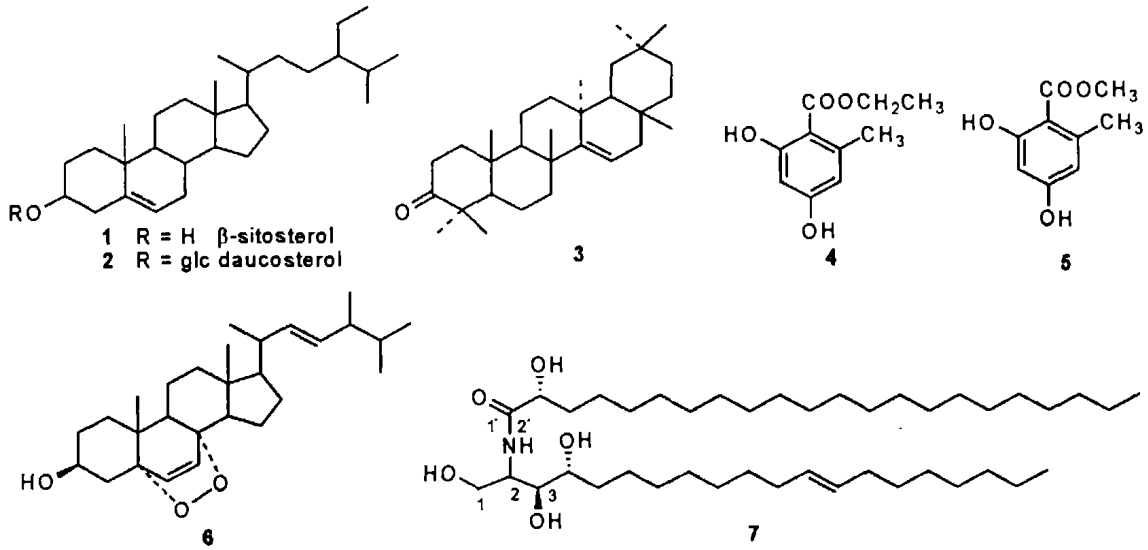
维普资讯 http://www.cqvip.com

磁仪测定,TMS 为内标。柱层析用硅胶与薄层层析用硅胶板均为青岛海洋化工厂产品。样品于 2002 年 4 月采集自云南省西双版纳热带植物园,标本由昆明植物所植物园的陈渝老师鉴定。

1.2 提取与分离

干燥样品 1400 g 用氯仿提取三次,然后用 70% 的乙醇回流提取 5 次,减压蒸馏除去溶剂后,分别悬浮于水依次用石油醚,氯仿和正丁醇萃取,合并相同相,得石油醚萃取物 6.565 g,氯仿萃取物 8.803 g;和正丁醇萃取物 20.377 g。石油醚萃取物用 200 g 硅胶(200 ~ 300 目)装柱加压柱层析,石油醚 - 丙酮(40:1 ~ 5:1)洗脱,得到白色片状结晶(化合物 **3**,120 mg)与白色针状结晶(化合物 **1**,150 mg)。氯仿溶解物用 200 g 硅胶(200 ~ 300 目)装柱加压柱层析,氯仿-甲醇(100:1)洗脱部分经硅胶柱层析,Sephadex LH-20(甲醇)反复纯化,得化合物 **6**(15 mg);氯仿 - 甲醇(50:1)洗脱部分减压浓缩后有难溶物质存在,依次用氯仿,甲醇,丙酮洗涤多次,得一白色粉末化合物 **7**(18 mg);氯仿-甲醇系统(40:1)洗脱部分,经 Sephadex LH-20(丙酮)纯化,得到一混合物(化合物 **4** 和 **5**,20 mg)和化合物 **4**(31 mg)。

正丁醇萃取物用 200 g 硅胶(200 ~ 300 目)装柱加压柱层析,乙酸乙酯-甲醇(50:1)洗脱部分经反复硅胶柱层析,得白色粉末(化合物 **2**,132 mg)。



2 物理常数与波谱数据

化合物 1 β-谷甾醇,白色针晶(丙酮),mp.140 ~ 142 ℃,与 β-谷甾醇标准品熔点相同,多种溶剂系统 TLC 比对,R_f 值相同。

化合物 2 胡萝卜甙,白色粉末,mp.283 ~ 284 ℃,难溶于氯仿或甲醇,与胡萝卜甙标准品熔点相同,多种溶剂系统 TLC 比对,R_f 值相同。

化合物 3 蒲公英赛酮(taraxerone),$C_{30}H_{48}O$,白色片状晶体(石油醚-丙酮),mp.239 ~ 241 ℃,$[\alpha]_D^{23}$ +9.4 °(c 0.82, $CHCl_3$);EI-MS *m/z*: 424,300,204。^{1}H NMR($CDCl_3$):δ 5.53(1H,dd,*J* = 8.2,3.3 Hz,H-15),2.56(1H,m,H-2),2.30(1H,m,H-16),2.04(1H,m,H-16),1.89(1H,m,H-18),1.84(1H,m,H-2),1.11(3H,s,Me-27),1.06(3H,s,Me-23),1.05(3H,s,Me-26),1.04(3H,s,Me-25),0.93(3H,s,Me-24),0.89(3H,s,Me-29),0.88(3H,s,Me-30),0.80(3H,s,Me-28);^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ38.3(C-1),34.1(C-2),217.6(C-3),47.6(C-4),55.7(C-5),19.9(C-6),35.1(C-7),38.8(C-8),48.7(C-9),37.7(C-10),17.4(C-11),35.8(C-12),37.7(C-13),157.6(C-14), 117.2(C-15),36.6(C-16),37.7(C-17),48.7(C-18),40.6(C-19),28.8(C-20),33.5(C-21),33.0(C-22),26.1(C-23),21.5(C-24),14.8(C-25),29.9(C-26),25.6(C-27),29.8(C-28),33.3(C-29),21.3(C-30)。以上数据与文献值[4]一致。

4 与 5 混合物 淡黄色固体,EI-MS *m/z*(%): 196(55),151(43),150(100),122(78.5),94(33.7)。^{1}H NMR(CD_3COCD_3):δ11.70(1H,s),11.60(1H,s),9.26(2H,brs),6.25(2H,d,*J* = 2.4 Hz),6.21(2H,d,*J* = 2.4 Hz),4.35(2H,q,*J* = 7.1 Hz),3.88(3H,s),2.44(3H,s),2.41(3H,s),1.36(3H,t,*J* = 7.1 Hz)。^{13}C NMR(CD_3COCD_3):δ172.9,172.5(C = O);166.4,166.2(C-4);163.3,163.2(C-2);144.4,144.3(C-6);

维普资讯 http://www.cqvip.com

112.3,112.0(C-5,CH);105.3,105.2(C-1);101.6,101.6(C-3,CH);61.9(OCH_2);52.1(OCH_3);24.4,24.2(CH_3);14.4(CH_3)。

化合物4 苔色酸乙酯,$C_{10}H_{12}O_4$,淡黄色针晶(丙酮),mp. 130~132 ℃。EI-MS m/z(%):196(55),151(43),150(100),122(78.5),94(34)。^{1}H NMR(CD_3COCD_3):δ 11.72(1H,s),9.21(1H,brs),6.26(1H,d,J=2.4 Hz),6.22(1H,d,J=2.4 Hz),4.35(2H,q,J=7.1 Hz),2.43(3H,s),1.38(3H,t,J=7.1 Hz)。^{13}C NMR(CD_3COCD_3):δ172.6(C=O),166.4(C-4),163.2(C-2),144.4(C-6),112.3(C-5),105.4(C-1),101.7(C-3),61.9(OCH_2),24.4(CH_3),14.4(CH_3)。

以上数据与文献值[5]一致。从混合物的NMR谱中扣除化合物4的部分后得化合物5。

化合物5 苔色酸甲酯,$C_9H_{10}O_4$,EI-MS m/z(%):182(55),151(43),150(100),122(78.5),94(34);^{1}H NMR(CD_3COCD_3):δ 11.60(1H,s),9.26(1H,brs),6.25(1H,d,J=2.4 Hz),6.21(1H,d,J=2.4 Hz),3.88(3H,s),2.44(3H,s);^{13}C NMR(CD_3COCD_3):δ 172.9(C=O),166.2(C-4),163.3(C-2),144.3(C-6),112.0(C-5),105.2(C-1),101.6(C-3),52.1(OCH_3),24.2(CH_3)。以上数据和文献值[5]吻合。

化合物6 麦角甾-5α,8α-二环氧-22*E*,24*R*-6,22-二烯-3β-醇,$C_{28}H_{44}O_3$,无色长方晶(甲醇),mp.180~182 ℃,$[\alpha]_D^{23}$-31.2 °(c 1.22,$CHCl_3$);EI-MS m/z:428$[M]^+$,410,396,303,251;^{1}H NMR($CDCl_3$):δ 6.50(1H,d,J=8.5 Hz,H-7),6.24(1H,d,J=8.5 Hz,H-6),5.19(1H,dd,J=15.2,8.0 Hz,H-22),5.11(1H,dd,J=15.2,8.0 Hz,H-23),3.97(1H,m,H-3),1.00(3H,d,J=6.7 Hz,Me-28),0.88(3H,s,Me-19),0.83(3H,d,J=6.8 Hz,Me-27),0.82(3H,d,J=6.7 Hz,Me-26),0.82(3H,s,Me-18);^{13}C NMR($CDCl_3$):δ 34.7(C-1),30.2(C-2),66.5(C-3),37.0(C-4),82.1(C-5),135.4(C-6),130.8(C-7),79.4(C-8),51.2(C-9),37.0(C-10),23.4(C-11),39.4(C-12),44.6(C-13),51.7(C-14),20.6(C-15),28.6(C-16),56.3(C-17),12.9(C-18),18.2(C-19),39.7(C-20),20.9(C-21),135.2(C-22),132.4(C-23),42.8(C-24),33.1(C-25),19.9(C-26),19.6(C-27),17.6(C-28)。以上数据与文献[6]数据比较完全一致。

化合物7 (2*S*,3*S*,4*R*,12*E*,2′*R*)-2-(2′-羟基-二十二碳酰胺基)二十碳-1,3,4-三羟基-12-烯,$C_{42}H_{83}O_5N$,白色粉末,mp.123~125 ℃,$[\alpha]_D^{23}$+10.1°(c 0.52,C_5H_5N);FAB(-)-MS m/z:680(M-1);^{1}H NMR(C_5D_5N):δ 8.51(1H,d,J=8.4 Hz,NH),5.53(2H,m,H-12,13),5.05(1H,brs,H-2),4.59(1H,m,H-2′),4.48(1H,m,H-1),4.39(1H,m,H-1),4.31(1H,brs,H-3),4.26(1H,m,H-4),0.88(2CH_3)。^{13}C NMR(C_5D_5N):δ62.1(C-1),53.0(C-2),76.9(C-3),72.5(C-4),33.9(C-5),26.8(C-6),29.5~30.4(C-7 to 10,C-15 to 17),33.9(C-11),130.8(C-12),130.7(C-13),33.6(C-14),33.0(C-18),23.0(C-19),14.3(C-20);175.1(C-1(),73.0(C-2′),35.7(C-3′),25.8(C-4′),29.5~30.4(C-5′ to 19′),33.3(C-20′),23.0(C-21′),14.3(C-22′)。以上数据与文献[7]数据比较完全一致。

3 结果与讨论

滑桃树在印度民间有药用记载,但其药用部位、适用病症与使用方法均未见报道,据报道[7],化合物6在体外对多种人体癌细胞具抑制作用,而且还具有抗炎,抗补体,免疫抑制,促进血小板凝聚和抗流感病毒等药理活性,可能是滑桃树的药用活性成分之一。美登木素类化合物在植物中含量甚微(最高仅为3×10^{-5}左右[1]),对其生物来源是植物还是微生物,抑或是两者协同进化的结果,一直颇有争议,由此引出的植物与共生菌的相互关系的研究,是本课题组的主要研究内容。从实验的结果看来,滑桃树茎皮与果皮的化学成分(3β-乙酰石栗酸、16-碳酸-1-甘油酯、莽草酸、β-谷甾醇以及胡萝卜甙)[3]相比,除β-谷甾醇和胡萝卜甙以外,几乎无相似性,同时,从其生物来源来看,化合物4,5,6多分离自地衣、海绵等低等生物中,是其主要的次生代谢产物,少见有分离自高等植物的报道,因此,本实验结果从化学的角度,为研究滑桃树茎皮中的共生菌提供了一定的依据,但上述化合物的生物来源,还有待进一步的研究。

参考文献

1 Li BJ(李炳钧),Wang C(王春),Xu XK(许秀坤),*et al*. Maytansinoids from the seeds of *Trewia nudiflora*. *Acta Bot Yunnan*(云南植物研究),1991,13:432-439

2 Adityachaudhury N,Ganguli G. Chemical investigation of the bark of *Trewia nudiflora* Linn. *Indian J Chem*,1964,2:171-

维普资讯 http://www.cqvip.com

172

3 Du ZZ(杜芝芝),Shen YM(沈月毛),Li BJ(李炳钧),*et al*. Study on the chemical constituents of *Trewia nudiflora*. Pericarp. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发),2002,14(2):9-10

4 Sakurai N, Yaguchi Y, Inoue T. Triterpenoids from *Myrica rubra*. *Phytochemistry*,1987,26:217-219

5 Li CM(李朝明),Wu SG(吴曙光),Tao GD(陶国达),*et al*. Chemical constituents from the stem bark of *Croton hutchinsonianus*. *Acta Bot Yunnan*(云南植物研究),1990,12:457-459

6 Gao JM(高锦明),Dong ZJ(董泽军),Liu JK(刘吉开). The constituents of the Basidiomycetes *Russula cyanoxantha*. *Acta Bot Yunnan*(云南植物研究),2000,22:85-89

7 Wang LQ(王利勤),Xu X(许兴),Shen YM(沈月毛),*et al*. The chemical constituents of the roots of *Cynanchum komarovii*. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发),2002,14(5):1-5