第33卷第13期
2008年7月

中国中药杂志
China Journal of Chinese Materia Medica

Vol. 33, Issue 13
July, 2008

滑桃树茎皮的化学成分研究

吴少华[1*]，沈月毛[2]，陈有为[1]，杨丽源[1]，李绍兰[1]，李治滢[1]

（1. 云南大学 云南省微生物研究所，云南 昆明 650091；
2. 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，云南 昆明 650204）

[摘要] **目的**：研究滑桃树茎皮的化学成分。**方法**：利用硅胶、凝胶柱色谱法进行分离纯化，波谱法进行结构鉴定。**结果**：从滑桃树茎皮乙醇提取物的醋酸乙酯部分分离得到10个化合物，分别鉴定为：豆甾-4-烯-6α-醇-3-酮（**1**），豆甾-4-烯-6β-醇-3-酮（**2**），7β-羟基谷甾醇（**3**），7α-羟基谷甾醇（**4**），schleicheol 2（**5**），蒲公英赛酮（**6**），abbeokutone（**7**），β-hydroxypropiovanillone（**8**），邻香兰醇（**9**），单棕榈酸甘油酯（**10**）。**结论**：化合物**1**～**5**，**7**～**9**为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 滑桃树；化学成分；甾醇

[中图分类号] R 284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1001-5302(2008)13-1566-03

滑桃树 *Trewia nudiflora* L. 为大戟科滑桃树属植物，属大乔木，是单科单属植物，主要分布于印度、马来西亚和我国广东、广西和云南南部地区，既是速生树种又是一种木本油料植物[1]。据文献报道，该植物的主要化学成分为美登素类化合物，并具有较强的抗肿瘤活性[2,3]。有关该植物的化学成分研究主要集中在种子和果皮部位，对茎皮部位的研究较少，仅见强心甾类化合物[4]和冯玲等[5]从中分离鉴定了7个化合物的报道。本研究从滑桃树茎皮乙醇提取物中分离到了10个化合物，其中化合物**1**～**5**，**7**～**9**为首次从该植物中分离得到。

1 材料

XRC-1型显微熔点测定仪（温度未校正）；Bruker AM-400型核磁共振仪（TMS内标）；VG Auto Spec-3000型质谱仪；薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂出品；Sephadex LH-20（Pharmacia公司）；实验所用试剂均为分析纯。滑桃树茎皮于2002年10月采集于云南省西双版纳，由昆明植物所植物园陈瑜副研究员鉴定。

2 提取分离

滑桃树干燥茎皮8.8 kg粉碎后，用80%工业乙醇室温浸提3次，回收乙醇，浓缩液混悬于水后，醋酸乙酯萃取4次，减压浓缩得到醋酸乙酯提取物32 g，进行硅胶柱色谱分离，用氯仿-甲醇（100:0～0:100）梯度洗脱，得到15个组分。组分1经丙酮重结晶得到化合物**6**（57 mg）。组分2经硅胶柱色谱，用氯仿-丙酮（97:3～80:20）洗脱，得到3个组分，其中组分2.1再经Sephadex LH-20凝胶柱色谱，以丙酮洗脱得化合物**5**（13 mg）；组分2.2再经RP-C_{18}柱色谱分离，以丙酮-水（1:1～4:1）梯度洗脱，得化合物**1**（11 mg），**2**（23 mg）。组分3经硅胶柱色谱，用石油醚-丙酮（4:1～3:2）梯度洗脱，再经RP-C_{18}柱色谱分离，用丙酮-水（4:6～7:3）梯度洗脱，得化合物**3**（27 mg），**4**（22 mg），**7**（14 mg）。组分4经硅胶柱色谱，用氯仿-丙酮（9:1～7:3）洗脱得化合物**8**（34 mg），**10**（65 mg）。组分5经硅胶柱色谱，用氯仿-甲醇（95:5）洗脱得化合物**9**（25 mg）。

3 结构鉴定

化合物**1** 白色针晶（丙酮），mp 206～208 ℃。EI-MS *m/z*(%) 428[M]$^+$(60)，413(18)，410(27)，287(33)，245(100)，231(29)，137(34)；^{1}H-NMR（$CDCl_3$，400 MHz）δ：5.78(1H,s,H-4)，4.35(1H,br s,H-6)，1.35(3H,s,H-19)，0.90(3H,d,J=6.2 Hz,H-21)，0.83(3H,t,J=7.3 Hz,H-29)，0.81(3H,d,J=7.3 Hz,H-26)，0.78(3H,d,J=7.3 Hz,H-27)，0.72(3H,s,H-18)；^{13}C-NMR数据见表1。以上数据与文献[6]报道一致，故确定为豆甾-4-烯-6β-醇-3-酮。

化合物**2** 白色针晶（丙酮），mp 215～217 ℃。EI-MS *m/z*(%) 428[M]$^+$(32)，413(36)，410(100)，287(42)，246(33)，231(24)，152(28)；^{1}H-NMR

[收稿日期] 2007-11-28

[通讯作者] *吴少华，Tel：(0871)5033539，E-mail：shwu123@126.com

表1 化合物**1**~**6**的^{13}C-NMR数据($CDCl_3$,100 MHz)

C	1	2	3	4	5	6
1	37.1	36.2	36.9	37.0	36.7	38.3
2	34.2	34.1	31.6	31.3	31.4	34.1
3	200.5	202.6	71.5	71.4	71.4	217.5
4	126.3	119.3	41.7	42.1	42.7	47.6
5	168.6	157.8	143.5	146.2	146.1	55.7
6	73.2	68.6	125.5	123.8	121.1	19.9
7	38.5	39.4	73.4	65.4	73.9	35.1
8	29.7	33.8	40.9	37.5	31.2	38.8
9	53.6	53.7	48.3	42.4	42.7	48.8
10	37.9	39.2	36.4	37.5	37.2	37.5
11	20.9	21.0	21.1	20.7	21.0	17.4
12	39.6	39.5	39.6	39.3	39.0	37.7
13	42.5	41.4	42.9	42.2	42.7	35.8
14	55.9	55.6	55.4	49.3	49.1	157.6
15	24.1	24.1	26.4	24.3	24.3	117.2
16	28.2	28.1	28.6	28.3	28.2	36.6
17	56.0	55.9	55.9	55.7	55.7	37.7
18	12.0	11.9	11.8	11.6	11.5	48.7
19	19.8	18.2	19.2	18.2	18.3	40.6
20	36.1	36.1	36.1	36.2	36.1	28.8
21	18.7	18.6	18.8	18.9	18.8	33.6
22	33.8	33.8	34.0	34.0	34.0	33.1
23	26.0	26.0	26.4	26.2	26.0	26.1
24	45.8	45.8	45.8	45.9	45.8	21.5
25	29.1	29.1	29.1	29.2	29.1	14.8
26	19.5	19.5	19.8	19.8	19.8	29.9
27	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	25.6
28	23.0	23.0	23.1	23.0	23.1	29.8
29	12.0	11.9	12.0	12.0	12.0	33.4
30						21.3
OCH_3					55.6	

($CDCl_3$,400 MHz)δ:6.15(1H,s,H-4),4.32(1H,m,H-6),1.18(3H,s,H-19),0.90(3H,d,J=6.2 Hz,H-21),0.84(3H,t,J=7.1 Hz,H-29),0.82(3H,d,J=7.2 Hz,H-26),0.79(3H,d,J=7.1 Hz,H-27),0.71(3H,s,H-18);^{13}C-NMR数据见表1。以上数据与文献[6]报道一致,故确定为豆甾-4-烯-6α-醇-3-酮。

化合物**3** 白色针晶(丙酮),mp 210~212 ℃。EI-MS m/z(%) 430[M]$^+$(100),412(36),398(54),384(21),271(47),229(58);^{1}H-NMR($CDCl_3$,400 MHz)与^{13}C-NMR数据(表1)。与文献[7]报道一致,故确定为7β-羟基谷甾醇。

化合物**4** 白色针晶(丙酮),mp 200~202 ℃。EI-MS m/z(%) 430[M]$^+$(65),412(100),398(47),384(52),252(26),229(73),211(65);^{1}H-NMR($CDCl_3$,400 MHz)与^{13}C-NMR数据(表1)。与文献[7]报道一致,故确定为7α-羟基谷甾醇。

化合物**5** 白色针晶(甲醇),mp 99~101 ℃;EI-MS m/z 444[M]$^+$(52),426(100),412(46),231(32),152(61);^{1}H-NMR($CDCl_3$,400 MHz)δ:5.72(1H,dd,J=4.5,1.3 Hz,H-6),3.63(1H,m,H-3),3.35(3H,s,OCH_3),3.27(1H,t,J=4.5 Hz,H-7),0.96(3H,s,H-19),0.91(3H,d,J=5.2 Hz,H-21),0.83(3H,d,J=5.4 Hz,H-27),0.82(3H,t,J=5.4 Hz,H-29),0.80(3H,d,J=5.4 Hz,H-26),0.64(3H,s,H-18);^{13}C-NMR数据见表1。以上数据与文献[8]报道一致,故确定为schleicheol 2。

化合物**6** 白色针晶(丙酮),mp 242~244 ℃;EI-MS m/z 424[M]$^+$(36),409(32),300(41),218(58),204(35),189(17),147(63),69(100);^{1}H-NMR($CDCl_3$,400 MHz)δ:5.54(1H,dd,J=8.4,3.0 Hz,H-15),2.52(1H,m,H-2α),2.33(1H,m,H-2β),1.91,1.65(2H,m,H-16),1.82(1H,m,H-18),1.12(3H,s,H-27),1.07(3H,s,H-23),1.06(3H,s,H-26),1.04(3H,s,H-25),0.95(3H,s,H-24),0.90(3H,s,H-29),0.87(3H,s,H-30),0.82(3H,s,H-28);^{13}C-NMR数据见表1。以上数据与文献[9]报道一致,故确定为蒲公英赛酮。

化合物**7** 白色粉末,mp 189~191 ℃;EI-MS m/z(%) 320[M]$^+$(3),289(100),271(32),247(10),229(11),145(24),91(33);^{1}H-NMR($CDCl_3$,400 MHz)δ:3.76(1H,d,J=11.1 Hz,H-17a),3.64(1H,d,J=11.1 Hz,H-17b),2.48(2H,dd,J=8.5,6.4 Hz,H-2),2.06(1H,m,H-13),1.08(6H,s,H-18,20),1.03(3H,s,H-19);^{13}C-NMR($CDCl_3$,100 MHz)δ:218.1(C-3),81.5(C-16),65.9(C-17),55.3(C-9),54.2(C-5),52.4(C-15),47.1(C-4),45.0(C-13),44.3(C-8),40.8(C-7),39.1(C-1),38.4(C-10),36.7(C-14),33.9(C-2),27.1(C-18),25.9(C-12),21.6(C-6),20.8(C-19),18.7(C-11),17.7(C-20)。以上数据与文献[10]报道一致,故确定为abbeokutone。

化合物**8** 白色粉末,mp 112~114 ℃;EI-MS m/z(%) 196[M]$^+$(17),178(13),151(100),123(19);^{1}H-NMR($CDCl_3$,400 MHz)δ:7.49(1H,dd,J=8.0,2.2 Hz,H-6),7.47(1H,d,J=2.2 Hz,H-2),6.89(1H,d,J=8.0 Hz,H-5),3.98(2H,t,J=5.2 Hz,H-3′),3.14(2H,t,J=5.2 Hz,H-2′),3.89(3H,s,OCH_3);^{13}C-NMR($CDCl_3$,100 MHz)δ:129.4(C-1),109.6(C-2),146.7(C-3),150.9(C-4),113.9(C-5),123.6(C-6),199.0(C-1′),39.6(C-2′),58.2(C-3′),55.9(OCH_3)。以上数据与文献

[11]报道一致，故确定为β-hydroxypropiovanillone。

化合物**9** 白色粉末，mp 73～75 ℃；EI-MS *m/z*(%) 154[M]$^+$(78)，136(45)，105(100)；^{1}H-NMR ($CDCl_3$，400 MHz)δ：6.89(1H，dd，*J*=7.7，1.8 Hz，H-6)，6.85(1H，dd，*J*=7.8，1.8 Hz，H-4)，6.72(1H，t，*J*=7.7 Hz，H-5)，4.45(2H，s，H-7)，3.75(3H，s，OCH_3)；^{13}C-NMR ($CDCl_3$，100 MHz)δ：118.2(C-1)，142.0(C-2)，146.2(C-3)，109.5(C-4)，117.1(C-5)，128.3(C-6)，57.9(C-7)，55.8(OCH_3)。以上数据与文献[12]报道一致，故确定为邻香兰醇。

化合物**10** 白色粉末，mp 69～71 ℃；EI-MS *m/z*(%) 330[M]$^+$(3)，313(4)，299(35)，270(20)，239(79)，134(78)，98(100)，57(96)；^{1}H-NMR ($CDCl_3$，400 MHz)δ：4.18(1H，dd，*J*=11.4，6.0 Hz，H-1a)，4.13(1H，dd，*J*=11.4，4.9 Hz，H-1b)，3.91(1H，m，H-2)，3.68(1H，dd，*J*=11.2，5.3 Hz，H-3a)，3.58(1H，dd，*J*=11.2，4.7 Hz，H-3b)，2.32(2H，t，*J*=6.0 Hz，H-2′)，1.60(2H，m，H-15′)，1.25(24H)，0.85(3H，t，*J*=5.6 Hz，H-16′)；^{13}C-NMR($CDCl_3$，100 MHz)δ：65.2(C-1)，70.4(C-2)，63.4(C-3)，174.4(C-1′)，34.2(C-2′)，31.9(C-3′)，29.7-29.1(C-4′ to C-13′)，24.9(C-14′)，22.7(C-15′)，14.0(C-16′)。以上数据与文献[13]报道一致，故确定为单棕榈酸甘油酯。

[参考文献]

[1] 李炳钧，王 春，许秀坤，等. 滑桃树种子的美登木素类成分[J]. 云南植物研究，1991，13(4)：432.

[2] Powell R G, Weisleder D, Smith C R, et al. Novel maytansinoid tumor inhibitors from *Trewia nudiflora*: trewiasine, dehydrotrewiasine, and demethyltrewiasine[J]. J Org Chem, 1981, 46(22): 4398.

[3] Powell R G, Weisleder D, Smith C R, et al. Treflorine, trenudine, and *N*-methyl-trenudone: novel maytansinoid tumor inhibitors containing two fused macrocyclic rings[J]. J Am Chem Soc, 1982, 104(18): 4929.

[4] Kang Q J, Zhao P J, He H P, et al. Cardenolides and cardiac aglycone from the stem bark of *Trewia nudiflora*[J]. Helv Chim Acta, 2005, 88(10): 2781.

[5] 冯 玲，沈月毛. 滑桃树茎皮的化学成分[J]. 天然产物研究与开发，2005，17(3)：294.

[6] Greca M D, Monaco P, Previtera L. Stigmasterols from *Typha latifolia*[J]. J Nat Prod, 1990, 53(6): 1430.

[7] Guerriero A, Ambrosio M D, Pietra F. Pteridines, sterols, and indole derivatives from the lithistid sponge *Corallistes undulatus* of the coral sea[J]. J Nat Prod, 1993, 56(11): 1962.

[8] Pettit G R, Numata A, Cragg G M, et al. Isolation and structures of schleicherastatins 1-7 and schleicheols 1 and 2 from the teak forest medicinal tree *Schleichera oleosa*[J]. J Nat Prod, 2000, 63(1): 72.

[9] Sakurai N, Yaguchi Y, Inoue T, et al. Triterpenoids from *Myrica rubra*[J]. Phytochemistry, 1987, 26(1): 217.

[10] Tinto W F, Blyden G, Reynolds W, et al. Diterpene and anthraquinone constituents of *Glycydendron amazonicum*[J]. J Nat Prod, 1991, 54(4): 1127.

[11] Karonen M, Hamalainen M, Nieminen R, et al. Phenolic extractives from the bark of *Pinus sylvestris* L. and their effects on inflammatory mediators nitric oxide and prostaglandin E_2[J]. J Agric Food Chem, 2004, 52(25): 7532.

[12] Meier C, Clercq E D, Balzarini J. Nucleotide delivery from cycloSaligenyl-3′-azido-3′-deoxythymidine monophosphates (*cyclo* Sal-AZTMP)[J]. Euro J Org Chem, 1998, 1998(5): 837.

[13] 尚明英，蔡少青，林文翰，等. 胡芦巴的化学成分研究[J]. 中国中药杂志，2002，27(4)：277.

Studies on chemical constituents from stem bark of *Trewia nudiflora*

WU Shao-hua[1], SHEN Yue-mao[2], CHEN You-wei[1], YANG Li-yuan[1], LI Shao-lan[1], LI Zhi-ying[1]

(1. *Yunnan Institute of Microbiology, Yunnan University, Kunming* 650091, *China*;
2. *State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming* 650204, *China*)

[**Abstract**] **Objective**: To study the chemical constituents from the stem bark of *Trewia nudiflora*. **Method**: The chemical constituents were isolated by silica gel and sephadex LH－20 column chromatography, and the structures were elucidated by means of spectral analysis. **Result**: Ten compounds were obtained from EtOAc fraction of EtOH extract and identified as stigmast-4-en-6β-ol-3-one (**1**), stigmast-4-en-6α-ol-3- one (**2**), 7β-hydroxysitosterol (**3**), 7α-hydroxysitosterol (**4**), schleicheol 2 (**5**), taraxerone (**6**), abbeokutone (**7**), β-hydroxypropiovanillone (**8**), *o*-vanillyl alcohol (**9**), glycerol monopalmitate (**10**). **Conclusion**: Compounds **1-5** and **7-9** were isolated from this plant for the first time.

[**Key words**] *Trewia nudiflora*; chemical constituents; sterols

[责任编辑 王亚君]