

201-206

80662(16)

云南植物研究 1997; 19(2): 201~206
Acta Botanica Yunnanica

红木荷树皮的化学成分*

陈昌祥¹ 叶海亚¹ 申永乐² 郝小江

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

Q949.758.4

A

摘要 从红木荷(*Schima wallichii* (DC) Korthals)树皮中分离出4个化学成分, 经光谱解析和化学降解, 分别被鉴定为 α -菠甾醇(A), α -菠甾醇葡萄糖甙, 表儿茶素和一新的三萜皂甙 22-O-当归酰酯 A₁-barrigenol-3-O-[α -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 2)]-[β -D-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 2)]- β -D-半乳糖吡喃糖基(1 \rightarrow 4)]- β -D-葡萄糖醛酸甙。

关键词 红木荷, 三萜皂甙, 菠甾醇, 表儿茶素

化学成分

山茶科

THE CHEMICAL CONSTITUENTS FROM SCHIMA WALLICHII

Chen Changxiang, Ye Haiya, Shen Yongle, Hao Xiaojiang

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract Four compounds were isolated and elucidated from the bark of *Schima wallichii* (DC) Korthals. On the basis of spectroscopic and chemical evidences, the structures of four compounds were established as α -spinasterol (A), α -spinasterol glycoside (B), epicatechin (C) and a new triterpenoid saponin (D). The structure of D evidences as 22-O-angelic acid ester-A₁-barrigenol-3-O-[α -L-rhamnopyransyl (1 \rightarrow 2)]-[β -D-glucopyranosyl (\rightarrow 2)]- β -D-galactopyranosyl (1 \rightarrow 4)]- β -D-glucuronopyranoside.

Key words *Schima wallichii*, Triterpenoid saponin, α -spinasterol, Epicatechin

红木荷[*Schima wallichii* (DC) Korthals]系山茶科银木荷属植物, 在云南省广泛分布, 民间用该属植物的树皮和根皮杀虫和灭钉螺, 兽医用作驱虫药。陈维新等(1977)从同属的 *Schima argenter* Dritz 树皮中提取的皂甙, 经酸水解, 分离鉴定了其皂甙元为 A₁-barrigenol-22-angelic ester。Chandel等(1980)曾从红木荷中分离鉴定了 28-O-angeloyl-barrigenol A₁ 和 barrigenol-R₁。我们对滇产红木荷树皮中的化学成分进行了研究, 分离鉴定了 α -菠甾醇(A)、 α -菠甾醇葡萄糖甙(B)、表儿茶素(C)及一新的三萜皂甙(D), 现将其结构研究结果报道如下。

三萜皂甙(D)为白色粉末, FAB质谱示其分子量为1218, 红外光谱示其具有羟基(3400 cm⁻¹)及 α 、 β -不饱和酯(1720, 1680 cm⁻¹), 核磁共振碳谱表明其具有 Δ^{12} -齐墩果烷型母核、 α 、 β -不饱和酯及4个糖的端基碳(δ 104.9, 102.3, 101.9及100.8)。D经酸水解, 得到水解产物甙元D₁和一单糖甙D₂, 质谱示D₁的分子量为572, 且具有 retro Diels-Alder 反应的特征碎片峰(m/z:207和364), 符合 Δ^1 -齐墩

*国家自然科学基金资助课题

¹新疆师范大学教师, ²云南中医学院96届毕业实习生

1996-08-24 收稿, 1997-01-14 接受发表

果烷型化学成分的质谱裂解规律。 m/z 364的碎片峰则表明在母核的D、E环上存在3个羟基和1个酯基,由D₁的核磁共振碳谱可知3个羟基分别为伯羟基(δ 63.2)及2个仲羟基(δ 67.6, 72.2);酯基为5碳酯基,除酰基碳(δ 168.0)外,具有2个甲基(δ 20.8, 15.8)及三取代的共轭烯键(δ 136.3, 129.6),根据D₁的核磁共振氢谱中2个甲基[δ 1.81(s), 1.83(s)]及烯键氢[δ 5.84 (q, J=7Hz)]的化学位移并与文献(Yoshikawa *et al.*, 1989)对照,可知其为当归酯。至于上述4个取代基的位置,由于¹H-¹H COSY谱中化学位移相近的两个含氧取代偕氢[4.30, 4.52(各1H, d, J=4Hz)]相关,表明C₁₅, C₁₆各具- α -羟基;其酯基偕氢[δ 6.21(dd, J=6, 12 Hz)]的偶合情况表明其只能为C₂₂- α 取代;而¹³C-¹H COSY示 δ 3.66、3.82的两个含氧取代偕氢归属于同一碳原子,故知伯羟基为C₂₈-取代。D₁与其经皂化分离得到的甙元D₃比较,核磁共振氢谱中C₂₂氢由 δ 6.21位移至4.63,核磁共振碳谱中C₂₂则由 δ 75.1位移至72.8,皆符合酰化位移规律,表明当归酰基应为C₂₂取代。D₃的物理常数与A₁-barrigenol的文献(Higuchi *et al.*, 1983)相符,故D₁的化学结构为22-angeloyl-A₁-barrigenol。

表1 化合物A,B,D₁,D₃和D的¹³C NMR(吡啶-d₅, δ)化学位移Table 1 ¹³C NMR chemical shifts of compounds A, B, D₁, D₃ and D (in pyridine-d₅, δ)

C	A	B	D ₁	D ₃	D		D	D ₁
1	37.7	37.5	39.4	39.4	38.7	1'	167.7	167.6
2	32.5	30.1	28.8	28.8	26.1	2'	128.9	129.2
3	70.4	78.7	78.2	78.2	89.6	3'	135.8	136.0
4	34.7	34.3	41.9	41.6	39.3	4'	20.6	20.5
5	40.8	40.3	55.7	55.7	56.9	5'	15.7	15.4
6	30.2	30.1	19.2	19.2	18.4	angeloyl		
7	118.1	117.9	36.8	36.9	36.4			
8	139.7	139.7	41.9	41.6	39.3			
9	49.9	49.9	47.4	47.5	47.4			
10	34.7	34.9	37.5	37.5	36.6			
11	21.9	21.9	24.1	24.1	23.6			
12	39.8	39.9	125.0	124.3	124.5			
13	43.6	43.7	144.5	145.1	144.1			
14	55.5	55.4	45.3	45.8	44.9			
15	23.4	23.6	67.6	67.5	67.2			
16	28.9	28.3	72.2	74.5	72.2			
17	56.2	56.2	47.9	48.4	47.5			
18	12.5	12.5	41.6	43.4	41.5			
19	13.3	13.1	47.2	47.5	46.8			
20	41.1	41.1	30.8	31.7	31.7			
21	21.3	21.3	41.8	39.4	41.2			
22	138.7	138.7	75.1	72.8	75.5			
23	129.8	129.8	29.2	29.2	29.6			
24	51.5	51.5	16.9	16.6	17.3			
25	32.2	32.2	16.0	16.0	16.4			
26	21.7	21.7	17.7	17.7	17.9			
27	19.3	19.3	21.2	21.9	20.9			
28	26.7	25.7	63.2	69.8	63.3			
29	12.3	12.3	33.5	33.9	33.1			

单糖甙D₂再经甘草酸水解酶(glycyrrhizinic acid hydrolase)酶解分离得甙元D₁并检出有葡萄糖醛酸,核磁共振碳谱中,由于D₂的C₃讯号的化学位移(δ 88.9)较D₁的C₃讯号(δ 78.2)低场位移10.7,由此可知D₂的化学结构为22-当归酰基-A₁-barrigenol-3-O- β -D-葡萄糖醛酸甙。

三萜皂甙(D)再经葡萄糖酶酶解后分离得到二糖甙D₄和三糖甙D₅,D₄的核磁共振碳谱中示有两分子

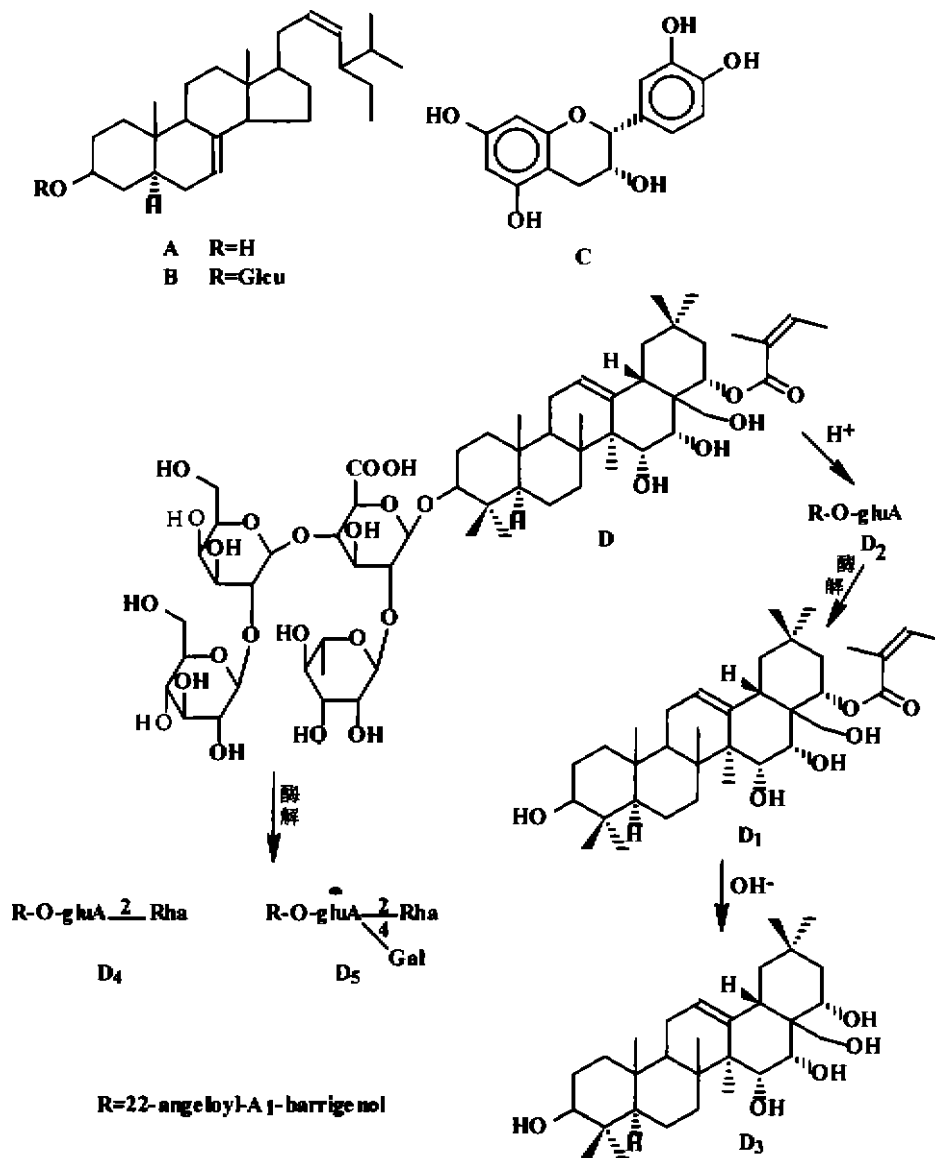
糖的端基碳($\delta 103.8$ 及 102.1), 其中 $\delta 102.1$ 及与之相对应的碳讯号 $\delta 18.2$ 表明另一分子糖为鼠李糖。将 D_4 及 D_2 糖部分碳讯号的化学位移相比较, D_4 内侧葡萄糖醛酸的 C_2 讯号($\delta 83.1$)较 D_2 的相应讯号($\delta 75.6$)向低场位移 8.5 , 由此表明 D_4 的化学结构为 22-当归酰基- A_1 -barrigenol-3-O-[α -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 2)]- β -D-葡萄糖醛酸式。次甙 D_5 的核磁共振碳谱中示有 3 分子糖的端基碳讯号($\delta 102.5$, 101.9 及 106.3), 其中 $\delta 106.3$ 为半乳糖的端基碳讯号。与次甙 D_4 比较, D_5 的内侧葡萄糖醛酸部分中 C_4 的碳讯号向低场位移($\delta 8.5$)至 82.0 , 而其 β -碳讯号则分别向高场位移 0.9 及 0.7 , 表明半乳糖连在内侧葡萄糖的 C_4 位上。故次甙 D_5 的化学结构为 22-当归酰基- A_1 -barrigenol-3-O[α -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 2)]- β -D-半乳糖吡喃糖基(1 \rightarrow 4)]- β -D-葡萄糖醛酸式。

表 2 化合物 B, D_2 , D_4 , D_5 糖部分 ^{13}C NMR(δ , 吡啶- d_5)Table 2 ^{13}C NMR chemical shifts of sugar moieties of B, D_2 , D_4 , D_5 and D (in pyridine- d_5 , δ)

C	B	D_2	D_4	D_5	D
gluA.1		106.2	103.8	102.5	101.9
2		75.6	83.1	82.6	82.5
3		78.1	76.9	76.0	75.9
4		73.6	74.5	82.0	81.5
5		77.8	77.2	76.5	77.7
6		173.0	170.3	172.4	171.7
rha.1			102.1	101.9	102.3
2			71.9	72.1	72.2
3			72.3	72.4	72.5
4			74.2	74.2	74.7
5			70.0	69.4	69.5
6			18.2	18.3	18.5
gal.1				106.3	100.8
2				72.6	79.0
3				75.0	73.6
4				71.4	71.0
5				77.4	76.6
6				62.2	61.7
glc.1	102.4				104.9
2	75.4				74.7
3	78.4				78.0
4	72.0				72.8
5	77.4				76.8
6	63.1				62.8

gluA: β -D-glucuronic acid; rha. α -L-rhamnopyranosylgal. β -D-galactopyranosyl; glc. β -D-glucopyranosyl

三萜皂甙(D)经酸水解中和后, 利用薄层层析检查出鼠李糖、半乳糖、葡萄糖及葡萄糖醛酸, 其比例为 1:1:1:1, 即还有一葡萄糖的连接位置需要确定。比较 D 和次甙 D_5 糖部分的核磁共振碳谱, D_5 中半乳糖的 C_2 讯号($\delta 72.6$)较 D 中半乳糖的 C_2 讯号($\delta 79.0$)向高场位移 6.4 , 表明末端葡萄糖连接于半乳糖的 C_2 位置。D 的 FAB 质谱中存在 m/z 1072[M^+ -rha], 1054[M^+ -glc], 909[M^+ -rha-glc]亦表明糖链为支链, 末端糖分别为鼠李糖和葡萄糖; 而 894[M^+ -(gal+glc)]则表明末端葡萄糖直接连在半乳糖上。综上所述, 三萜皂甙(D)的化学结构为 22-当归酰基- A_1 -barrigenol-3-O-[(α -L-鼠李糖吡喃糖基(1 \rightarrow 2)]- β -D-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 2)- β -D-半乳糖吡喃糖基(1 \rightarrow 4)]- β -D-葡萄糖醛酸式。



实验部分

熔点为显微熔点仪测定，温度未校正。¹H NMR 和¹³C NMR 用 Bruker AM-400 兆超导核磁共振仪测试，以 TMS 为内标，C₂D₂N 为溶剂。FAB-MS 和 EI-MS 使用 VG Autospec 300 高分辨质谱仪测试，IR 为 Perkin-Elmer 577 分光光度计，紫外光谱为 UV-210A 型光谱仪测定。TLC 硅胶 G 板为青岛海洋化工厂生产，R_p-8 薄层和反相材料板为 Merck 公司产品，甘草醇酶系日本 Maruzen Kasei 公司产品。

红木荷树皮由杨世雄先生采自云南省玉溪，本课题组长闵天禄研究员鉴定标本，标本存放植物分类室。

12.8 kg 树皮粉用 80% EtOH 热回流萃取 4 次，得 514 g 糖浆状萃取物。取 414 g 溶于 300 mL MeOH

中, 滴入 1000 mL $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 中, 得 272 g 沉淀物; 回收溶剂得 242 g。

从 242 g 中取出 150 g, 经硅胶多次柱层析, $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}(10:1, \text{V/V})$ 洗脱得化合物 A 56 mg; 化合物 B 212 mg。从 $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}(8:2 \text{V/V})$ 洗脱部分所得馏分, 再经 Sephadex-LH-20 柱层析, MeOH 洗脱, 得纯化化合物 C 45 mg。

从 272g $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 沉淀物中取出 220 g, 经硅胶 H 柱层析, 用 $\text{CHCl}_3\text{-MeOH-H}_2\text{O}(7:3:0.5, \text{V/v})$ 洗脱, 所得主要馏分再经 $\text{R}_p\text{-8}$ 反相柱层分离, $\text{MeOH-H}_2\text{O}(6:4, \text{V/V})$ 洗脱得化合物 D 420 mg。

化合物 A: 无色针晶(MeOH), EI-MS(m/z) $\text{M}^+412(\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O})^+$, 397, 369, 351, 271, 255, 246, 229, 213, 149, 135. TLC: 硅胶 G, 石油醚-Acoet 6:4 (v/v) 为展开剂, 与已知 α -蒎甾醇对照 R_f 值 (0.52) 一致, ^{13}C NMR 见表 2。

化合物 B: 无色针晶 (MeOH), mp > 300°C. EI-MS(m/z): $\text{M}^+574(\text{C}_{35}\text{H}_{58}\text{O})^+$, 410($\text{M}^+\text{-glc}$)⁺, 394($\text{C}_{29}\text{H}_{46}$)⁺, 255. 化合物 B 50 mg 加入 3mL MeOH 和 3mL 4mol/L 盐酸回流水解 4h, 常法处理得 12 mg 甙元。与已知甙元 α -蒎甾醇 TLC 对照 R_f 值一致。水解液中和后, TLC 检查, n-BuOH-ACOOH-H₂O(4:1:5, V/V 上层) 含葡萄糖。甙 B 的 ^{13}C NMR 见表 2。

化合物 C: 无色针晶, mp 249°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -61^\circ$ (MeOH c 0.35); $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}(\log\epsilon)$: 225.5(4.32), 279.5(3.69), 287(3.55). EI-MS m/z 290($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$)⁺; ^{13}C NMR[$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$]: δ 80.14(C-2), 67.05(C-3), 29.69(C-4), 158.73, 158.68, 157.67(C-5, C-7, C-9) 96.86, 95.94, (C-7, C-8), 100.3(C-10), 132.2(C-1'), 119.4(C-2', C-6'), 146.8, 146.9(C-3', C-4'). ^1H NMR[$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$] δ 3.57(1H, dd, J=16, 3.2 Hz, H-4a), 3.46(1H, dd, J=16, 4.4 Hz, H-4b); 4.74(1H, s, H-2), 5.39(1H, s, H-3); 6.67(1H, d+J=2 Hz, H-6), 6.69(1H d J=2 Hz, H-8), 7.29(1H, d, J=8 Hz, H-5'), 7.36(1H, dd, J=8, 1.6 Hz, H-6'), 7.93(1H, d, J=1.2 Hz, H-2').

化合物 D: 白色粉末 (MeOH), mp > 300°C. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$: 3400, 1718, 1675, 1074, 1040; FAB-MS(m/z): M^+1218 , 1072[$\text{M}^+\text{-rha}$], 1054[$\text{M}^+\text{-glc}$], 909[$\text{M}^+\text{-rha-glu}$], 747[909-gal]⁺, 647[$\text{M}^+\text{-甙元}$], 894[$\text{M}^+\text{-glc-gal}$], 729[894-rha]. ^{13}C NMR 见表 1。

取 D 300 mg 用 10% $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-MeOH}$ 30 mL 加热回流水解 5 h, 加入 15 mL 水回收 MeOH 后冷却, 过滤沉淀物水洗至中性。CHCl₃ 溶解沉淀硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯(2:1, V/V) 洗脱得甙元 D₁(128 mg) 和次甙 D₂(35 mg)。

D₁ 在 CHCl₃ 中为针状结晶, mp 204~206°C. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$: 3400, 1720, 1680, 1243. EI-MS(m/z) M^+572 , 554($\text{M}^+\text{-H}_2\text{O}$), 536, 472, 454, 364, 207, 83, 55. ^1H NMR 0.97(3H, s, CH₃), 1.03, 1.05(6H, s, 2CH₃), 1.09(3H, s, CH₃), 1.22, 1.28(12H, s, 4CH₃), 1.81(3H, s, CH₃), 1.83(3H, s, CH₃), 2.02(3H, d, J=7 Hz, rha-CH₃), 3.47(1H, d, J=11 Hz, C₂₈-H), 4.30(1H, d, J=4 Hz, C₁₅-H), 4.53(1H, br.s, C₁₆-H), 5.53(1H, m, C₁₂-H), 5.84(1H, q, J=7 Hz), 6.21(1H, dd, J=6, 12 Hz C₂₂-H)。

D₂: 无色针晶 (MeOH). mp 267~269°C. FAB-MS(m/z): 749($\text{M}^+\text{+H}$), $\text{M}^+=748$, 571($\text{M}^+\text{-glUA}$). 甙元部分: ^{13}C NMR: δ 88.9(C₃), δ 124.3(C₁₂), δ 144.5(C₁₃), δ 67.6(C₁₅), δ 72.9(C₁₆), δ 41.8(C₂₁), δ 63.24(C₂₈), 糖部分见表 1。

D₁ 皂化得 D₃: 50 mg D₁ 加入 5% KOH-MeOH 12 mL 回流 2 h, 常法处理。经硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯(1:1, V/V) 洗脱得 D₃ 22 mg, 无色针状 (MeOH), mp 229~230°C, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$: 3400~3380(OH), 1425, 1280, 1170, 1035, 1010. EI-MS(m/z), 490(M^+), 472($\text{M}^+\text{-H}_2\text{O}$), 453($\text{M}^+\text{-2H}_2\text{O}$), 282, 264. ^1H NMR 0.98(3H, s, CH₃), 1.04(3H, s, CH₃), 1.05(3H, s, CH₃), 1.08(3H, s, CH₃), 1.14(3H, s, CH₃), 1.19(3H, s, CH₃), 1.90(3H, s, CH₃), 3.47(1H, tlike), 3.74(1H, d, J=11Hz, C₂₈-H), 4.16(1H, d, J=11 Hz, C₂₈-H), 4.37(1H, br.s, C₁₅-H), 4.48(1H,

br.s, C₁₆-H), 4.63(1H, dd, J=5.12 Hz, C₂₂-H), 5.47(1H, m, C₁₂-H)。

D₂ 酶解得 D₁ 和葡萄糖醛酸 D₂(20 mg)溶于 2 mL 甘草酸水解酶中加入 2 mL 1mol/L NaAc-HAc 缓冲液中(pH=5.0), 置 40℃ 恒温水浴上 48 h, 过滤, 水解液经 Diaion HP-20 柱. 沉淀物经 CHCl₃ 重结晶得(3 mg). D₁. 混合 mp 205~207℃, TLC 的 R_f 值一致。

甙 D 酶解得次甙 D₄ 和 D₅: 100 mg 甙 D 加入 β-D-葡萄糖酶 32 mL(pH=5)于 40℃ 酶解 24 h, 取出 16 mL 处理, 余下 16 mL 再酶解 36 h。

酶解 60 h 的化合物经硅胶柱层析 CHCl₃-MeOH-H₂O(8:2:0.2, V/V)分离得 D₄ 15 mg。

酶解 24 h 的化合物经同样处理分离得 D₅ 18 mg。

D₄: 无色针状(MeOH), mp 284~286℃. FAB-MS(m/z), 895(M⁺+1), M⁺=894, 748(M⁺-rha), 572(M⁺-rha-gl.UA). ¹³C NMR 见表 1. ¹H NMR 4.90(1H, d, J=7.8, gl.UA C₁-H), 5.42(1H, rha C₁-H)。

D₅: 无色针晶(MeOH), mp 279~281℃. FAB-MS(m/z 1041(M+1), M⁺=1040, 894(M⁺-rha), 876(M⁺-gal.), 730(M⁺-rha-gal.). ¹H NMR 4.92(1H, d, J=7.7 Hz, glUA C₁-H), 6.40(1H,s, rha C₁-H)。

致谢 本室物理仪器组测试 FAB-MS, EI-MS, ¹H NMR, ¹³C NMR, UV 和 IR. 杨世雄采集样品, 闵天禄研究员鉴定植物标本。

参 考 文 献

- 陈维新, 吴大刚, 1977. 银木荷皂甙元研究 化学学报, 36(3): 229~232
- Chandel R S, Rastogi R P, 1980. Saponins of *Schima wallichii*. *Indian Journal of Chemistry*, 19B: 283~289
- Ryuichi Higuchi, Tetsuya Komori, Toshio Kawasaki *et al*, 1983. Triterpenoid saponin from leaves of *Pittosporum undulatum*. *Phytochemistry*, 22(5): 1235~1237
- Yoshikawa Kazuko, Kayoko Aminoto, Shigenobu Arihara *et al*, 1989. Structure studies of new antisweet constituents from *Gymnema sylvestre*. *Tetrahedron Letters*, 30(9): 1103~1106