文章编号:1001-6880(2006)02-0243-03

肥牛木根化学成分研究

梅文莉[1,2*],戴好富[1],吴大刚[2]

(1.中国热带农业科学院热带生物技术研究所热带作物生物技术国家重点实验室,海口 571101;
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,昆明 650204)

摘 要:从肥牛木(*Cephalomappa sinensis*)根的乙醇提取物中分离得到了7个化合物,经波谱分析确定其结构分别为:羽扇豆-20(29)-烯-2α,3β-二醇(**1**),苏门树脂醇酸(**2**),油桐酸(**3**),3β-stigmast-5-en-3-*O*-β-D-xylopyranoside(**4**),东莨菪内酯(**5**),香草酸(**6**),油酸(**7**)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词:大戟科;肥牛木;化学成分

中图分类号:Q946.91 **文献标识码**:A

Chemical Constituents from the Roots of *Cephalomappa sinensis*

MEI Wen-li[1,2*], DAI Hao-fu[1], WU Da-gang[2]

(1. *State Key Laboratory of Tropical Crops Biotechnology, Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricuture Sciences*, Haikou 571101, China; 2. *State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences*, Kunming 650204, China)

Abstract: Seven compounds, 2α, 3β-dihydroxy-lup-20(29)-ene(**1**), 3β, 6β-sumaresinolic acid(**2**), 3β-OAc-28-COOH-acetylaleuritolic acid(**3**), 3β-stigmast-5-en-3-O-β-D-xylopyranoside(**4**), scopoletin(**5**), vanillic acid(**6**) and oleic acid(**7**) were isolated from the roots of *Cephalomappa sinensi*. Their structures were identified by spectroscopic evidences(IR, NMR, MS, etc) and comparison of the data with those of the literatures. All the compounds were isolated from this species for the first time.

Key words: Euphorbiaceae; *Cephalomappa sinensis*; chemical constituent

肥牛木(或称肥牛树)(*Cephalomappa sinensis*)为大戟科(Euphorbiaceae)一单种属植物,为常绿乔木,其分布区狭窄,局限于广西西南部石灰岩山地,由于近年来遭受滥伐,将有濒临灭绝的危险,已被国家列为稀有濒危植物。肥牛木为优良木本饲料树种,是牛、马、羊的好饲料,用该植物饲牛,可使牛肥壮,故有肥牛木的名称[1]。其化学成分未见报道。我们研究其化学成分,目的在于探讨开发饲料添加剂或兽药的可能性。我们从肥牛木根的乙醇提取物中分离鉴定出7个化合物,结构类型包括三萜皂苷、甾体苷和香豆素,这些化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 实验部分

1.1 实验仪器和材料

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定(温度未校正);旋光在 JASCO-20 C 数字旋光仪上测定;IR 用 Bio-Rad FTS-135 红外光谱仪测定,KBr 压片;MS 谱在 Autospec-300 D 质谱仪上测定;NMR 用 Brucker AM-400 及 DRX-500 型超导核磁仪测定,以 TMS 为内标;薄层层析硅胶和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品。

1.2 提取和分离

肥牛木(*Cephalomappa sinensis*)根采自广西壮族自治区南宁市大新县昌明乡俸备村,由广西植物研究所邓德山老师鉴定。肥牛木根晒干后加工成粗粉(12 kg),用工业乙醇回流提取三次,依次用氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取。将乙酸乙酯部分(69 g)进行硅胶柱层析,以氯仿-丙酮梯度洗脱,再经硅胶柱(以氯仿-丙酮梯度洗脱)和 Sephadex LH-20(以95%乙醇洗脱)反复柱层析,分离得到7个单体化合物,其结构经各种波谱数据以及与标准品对照的方法得到鉴定。

2 结构鉴定

羽扇豆-20(29)-烯-2α,3β-二醇(1) 无色晶体

收稿日期:2004-11-08 接受日期:2004-12-13

* 通讯作者 E-mail:meiwenli@yahoo.com.cn

(氯仿-丙酮)，$C_{30}H_{50}O_2$，mp.232～234 ℃，EI-MS *m/z* (%)：442[M]$^+$(53)，427(11)，384(18)，370(28)，358(100)，342(52)，328(62)，314(26)，205(29)，189(26)，161(19)，147(24)，135(28)，121(46)；^{1}H NMR($CDCl_3$，400 MHz)：δ4.66(1H，brs，H-29a)，4.55(1H，brs，H-29b)，3.66(1H，m，H-2)，2.95(1H，d，*J* = 9.5 Hz，H-3)，2.33(1H，m，H-19)，2.01(1H，dd，*J* = 4.5，12.3 Hz，H-1a)，1.89(2H，m，H-22a，H-1b)，1.66(3H，s，CH_3-30)，1.37(1H，m，H-18)，1.00(3H，s，CH_3-26)，0.99(3H，s，CH_3-27)，0.92(3H，s，CH_3-25)，0.87(3H，s，CH_3-23)，0.78(3H，s，CH_3-28)，0.76(3H，s，CH_3-24)；^{13}C NMR($CDCl_3$，100 MHz)：δ46.9(C-1)，69.3(C-2)，84.0(C-3)，39.3(C-4)，55.6(C-5)，18.4(C-6)，34.3(C-7)，41.0(C-8)，50.5(C-9)，38.7(C-10)，21.1(C-11)，25.2(C-12)，38.2(C-13)，43.0(C-14)，27.5(C-15)，35.7(C-16)，43.1(C-17)，48.4(C-18)，48.1(C-19)，150.8(C-20)，30.0(C-21)，40.1(C-22)，28.5(C-23)，16.1(C-24)，17.4(C-25)，16.5(C-26)，14.6(C-27)，18.1(C-28)，109.4(C-29)，19.4(C-30)。以上数据与文献报道[2]一致。

苏门树脂醇酸(2) 无色晶体(氯仿-丙酮)，$C_{30}H_{48}O_4$，EI-MS *m/z* (%)：472[M]$^+$(1)，412(3)，362(12)，305(20)，250(22)，224(29)，153(36)，139(90)；^{1}H NMR(CD_3COCD_3，400 MHz)：δ5.27(1H，m，H-12)，4.54(1H，brs，H-6)，3.07(1H，dd，*J* = 11.2，4.0 Hz，H-3)，2.89(1H，m，H-18)，1.32(3H，s，CH_3-25)，1.17(3H，s，H-24)，1.13(3H，s，CH_3-27)，1.08(3H，s，CH_3-23)，1.04(3H，s，CH_3-26)，0.93(3H，s，CH_3-30)，0.90(3H，s，CH_3-29)；^{13}C NMR($CDCl_3$，100 MHz)：δ41.5(C-1)，28.4(C-2)，79.1(C-3)，40.4(C-4)，56.8(C-5)，68.4(C-6)，41.6(C-7)，39.5(C-8)，49.0(C-9)，37.4(C-10)，24.2(C-11)，123.4(C-12)，144.3(C-13)，41.6(C-14)，28.5(C-15)，23.9(C-16)，43.1(C-17)，42.4(C-18)，46.9(C-19)，31.3(C-20)，34.6(C-21)，33.5(C-22)，28.3(C-23)，17.6(C-24)，17.2(C-25)，18.7(C-26)，26.4(C-27)，178.9(C-28)，33.4(C-29)，23.9(C-30)。以上数据与文献报道[3]一致。

油桐酸(3) 无色晶体(氯仿-丙酮)，$C_{32}H_{50}O_4$，mp.301～302 ℃，$[\alpha]_D$ + 23.1(*c* = 0.6 in $CHCl_3$)，$IR\upsilon_{max}^{KBr}$：1735，1240，1689，830 cm^{-1}；EI-MS *m/z* (%)：498[M]$^+$(4)，452(12)，368(28)，329(7)，269(8)，234(100)，189(69)；^{1}H NMR($CDCl_3$，400 MHz)：δ5.50(1H，dd，*J* = 8.0，4.0 Hz，H-15)，4.44(1H，dd，*J* = 10.0，6.0 Hz，H-3)，2.36(2H，m，H-16a)，1.90(2H，m，H-16b)，2.25(1H，d，*J* = 10.8 Hz，H-18)，2.02(3H，s，CH_3CO-)，1.45(1H，m，H-9)，1.0-0.7(3H × 7，s，CH_3-23-27，CH_3-29，30)；^{13}C NMR($CDCl_3$，100 MHz)：δ37.8(C-1)，23.5(C-2)，81.0(C-3)，37.8(C-4)，55.7(C-5)，18.8(C-6)，40.9(C-7)，39.1(C-8)，49.2(C-9)，38.0(C-10)，17.4(C-11)，33.4(C-12)，37.4(C-13)，160.6(C-14)，116.6(C-15)，31.5(C-16)，51.4(C-17)，41.6(C-18)，35.5(C-19)，29.3(C-20)，33.8(C-21)，30.8(C-22)，28.0(C-23)，16.6(C-24)，15.6(C-25)，26.2(C-26)，22.5(C-27)，184.0(C-28)，32.0(C-29)，28.7(C-30)。以上数据与文献报道[4]一致。

3β-Stigmast-5-en-3-O-β-D-xylopyranoside (4) 无色晶体(氯仿-丙酮)，$C_{33}H_{56}O_5$，mp.301～302 ℃，$IR\upsilon_{max}^{KBr}$ 3403，2960，2937，1464，1380，1239，1164，1084，1072，974，897，801 cm^{-1}；负离子 FAB-MS *m/z*：531[M-H]$^-$；^{1}H NMR(pyridine-d_5，400 MHz)：δ5.38(1H，brs，H-6)，4.92(1H，d，*J* = 7.6 Hz，H-1')，4.38(1H，dd，*J* = 11.0，4.8 Hz，H-5'eq)，4.27(1H，dd，*J* = 9.6，4.8 Hz，H-4')，4.22(1H，t，*J* = 8.4 Hz，H-2')，4.04(1H，t，*J* = 8.0 Hz，H-3')，3.89(1H，m，H-3)，3.75(1H，t，*J* = 10.4 Hz，H-5'ax)，1.01(3H，d，*J* = 6.5 Hz，CH_3-21)，0.97(3H，s，CH_3-19)，0.89(3H，d，*J* = 7.0 Hz，CH_3-27)，0.86(3H，d，*J* = 7.0 Hz，CH_3-26)，0.86(3H，d，*J* = 7.0 Hz，CH_3-29)，0.67(3H，s，CH_3-18)，以上数据与文献报道[5]一致。

东莨菪内酯(5) 无色针晶(丙酮)，$C_{10}H_8O_4$，UV(甲醇) λ_{max} (logε) 228 (4.12)，252.5 (3.70)，257 (3.68)，346 (4.10)，383.5 (3.61) nm；$IR\upsilon_{max}^{KBr}$ 3334，2948，1704，1629，1608，1511，1454，1434，1375，1291，1263，1220，1190，1141，1017，922，859 cm^{-1}；EI-MS *m/z* (%)：192[M]$^+$(100)，177(70)，164(41)，149(60)，135(17)，121(32)，105(9)，92(12)，79(35)，69(54)，65(25)；^{1}H NMR(CD_3COCD_3，400 MHz)：δ7.84(1H，d，*J* = 9.4 Hz，H-4)，7.19(1H，s，H-5)，6.79(1H，s，H-8)，6.17(1H，d，*J* = 9.4 Hz，H-3)，3.90(3H，s，OCH_3)；^{13}C NMR(CD_3COCD_3，100 MHz)：δ160.5(s，C-2)，113.4(d，C-3)，144.6(d，C-4)，110.2(d，C-5)，146.0(s，C-6)，150.5(s，C-7)，103.8(d，C-8)，151.9(s，C-9)，112.0(s，C-10)，56.8(q，OCH_3)。以上数据与文献报道[6]一致。

香草酸(6) 无色针晶(氯仿-丙酮),$C_8H_8O_4$,mp.177 ~ 179 ℃,EI-MS m/z(%):168[M]$^+$(100),153(87),125(52),108(21),97(71),79(33),69(14),63(27),55(14);^{1}H NMR(CD_3COCD_3,400 MHz):δ7.60(1H,dd,J = 1.9,8.2 Hz,H-6),7.56(1H,d,J = 1.8 Hz,H-2),6.92(1H,d,J = 8.2 Hz,H-5),3.91(3H,s,OCH_3);^{13}C NMR(CD_3COCD_3,100 MHz):δ123.0(s,C-1),113.7(d,C-2),152.2(s,C-3),148.2(s,C-4),115.6(d,C-5),125.0(d,C-6),167.7(s,C-7),56.4(q,OCH_3)。该化合物 MS,^{1}H NMR 和^{13}C NMR 数据与文献报道[7]一致。

油酸(7) 白色膏状物,$C_{18}H_{34}O_2$,负离子 FAB-MS m/z:281[M-H]$^-$;^{1}H NMR($CDCl_3$,400 MHz):δ5.34(m),2.34(t,J = 7.6 Hz),2.01(m),1.61(m),0.87(t,J = 6.8 Hz)。经 TLC 与油酸标准品对照,在各种溶剂系统下 R_f 值均为一致。

致谢 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仪器组测试所有光谱数据。

参考文献

1 Chen HY(陈焕镛),Hou KZ(侯宽昭). Six new species of economic tree in South China. *Acta Botanica Sinica*(植物学报),1956,5:15-16.

2 Kumar N,Seshadri TR. Triterpenoids of Pterocarpus santalinus: constitution of a new lupene diol. *Phytochemistry*, 1975, 14: 521-523.

3 Sakakibara J,Kaiya T,Fukuda H. Triterpenoids from *Enkianthus campanulatus*. *Phytochemistry*,1984,23:627-630.

4 Mclean S,Perpick-Dumont M. Unambiguous structural and nuclear magnetic resonance spectral characterization of two triterpenoids of *Maprounea guianensis* by two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Can J Chem*, 1987, 65: 2519-2525.

5 Iribarren AM, Pomilio AB. Sitosterol 3-O-β-D-xylopyranoside from Bauhinia candicans. *Phytochemistry*, 1984, 23: 2087-2088.

6 Sibanda S, Ndengu B, Multari V, *et al*. A coumarin glucoside from *Xeromphis obovata*. *Phytochem*,1989,28:1550-1552.

7 Li B(李波),Zheng CC(郑传痴),Lin ZW(林中文), *et al*. Chemical studies of *Ajuga lupulina var*. Major. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发),2000,12(3):45-47.

(上接第 224 页)

10 Ferrer I, Ballabriga J, Mart E, *et al*. BDNF up-regulates TrkB protein and protein and prevents the death of CA_1 neurons following transient forebrain ischemia. *Brain Pathol*,1998,8:253-261.

11 Wang P(王佩),Qi HB(齐浩波),Qiao ZT(乔占涛), *et al*. Expression of brain-derived neurotrophic factor and TrkB after focal cerebral ischemia in rats. *Chin J Intergrat Med Cardio/Cerebrovascular Dis*(中西医结合心脑血管病杂志),2003,1:138-139.

12 Sauer H, Fischer W, Nikkhah G, *et al*. Bran-derived neurotrophic factor enhances function rather than survival of in trastriatal dopamine cell-rich grafts. *Brain Res*, 1993, 626 (12):37.

13 Ma YQ(马郁琪),Li T(李彤),Xiao JC(肖建初), *et al*. Study on pharmacokinetics of 3H-notogisenoside Rg_1 in rats. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药),1987,18(9):21-24.

14 He XH(何希辉),Yan B(炎彬),Pan WS(潘卫松), *et al*. Pharmacokinetics ofnotogisenoside R_1、Rg_1 in panax notogiseng sponins (PNS) in normal and cerebral ischemia-reperfusion rats. *Chin Tradit Med Pharmacol Clin*(中药药理与临床),2001,17(6):12-14.

15 Zhang JT(张均田),Liu Y(刘云),Qu ZW(屈志炜), *et al*. Influence of ginsenoside Rb_1 and Rg_1 on some central neurotransmitter recepters and protein biosynthesis in mouse brain. *Acta Pharm Sin*(药学学报),1988,23(1):12-16.