

甜菜树化学成分研究

柳建军^{1,2}, 刘锡葵^{1*}

¹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;

²中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要:对我国特有植物甜菜树(*Yunnanopilia longistaminata*)的化学成分进行了研究,从它的嫩芽叶石油醚提取物中经反复柱层析分离得到10个化合物,运用光谱和化学的方法分别鉴定为:13b(S)-hydroxy-17c-ethoxypheaphorbide a (1), diisobutyl phthalate (2), 十八酸单甘油酯(3), 二十四酸(4), 三十烷醇(5), 油酸甲酯(6), 亚麻酸甲酯(7), 二十八烷(8), 三十二烷(9)和油酸(10)。

关键词:甜菜树;嫩芽叶;化学成分

中图分类号:R284.1;Q946.91

文献标识码:A

Chemical Constituents from *Yunnanopilia longistaminata*

LIU Jian-jun^{1,2}, LIU Xi-kui^{1*}

¹State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; ²Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract: Ten compounds were isolated from the petroleum ether extract of the tender leaves and shoots of *Yunnanopilia longistaminata* (W. Z. Li) C. Y. Wu & D. Z. Li by using the silica gel column chromatogram repeatedly. Through chemical methods and spectrum data, their structures were identified as 13b(S)-hydroxy-17c-ethoxypheaphorbide a (1), diisobutyl phthalate (2), glyceryl monostearate (3), tetracosanoic acid (4), 1-triacontanol (5), methyl oleate (6), methyl linolenate (7), octacosane (8), dotriacontane (9), and 9-(Z)-octadecenoic acid (10), respectively.

Key words: *Yunnanopilia longistaminata*; tender leaves and shoots; chemical constituents

甜菜树 [*Yunnanopilia longistaminata* (W. Z. Li) C. Y. Wu & D. Z. Li] 系山柚子科 (Opiliaceae) 我国特有的木本植物, 最早见于1989年, 李文政将其列入 *Melientha* 属^[1]; 1993年陶德定根据其与台湾山柚子和 *Melientha* 属的区别将其并入 *Champereia* 属^[2], 2000年吴钲鎰进一步根据其花的分化形态将其单独成立一属, 命名为甜菜树属 *Yunnanopilia*^[3], 主要分布于云南元江、新平、墨江、石屏山谷密林中。4~7月间民间采集其幼嫩芽叶, 直接炒食、煮汤或腌制食用, 非常新鲜可口, 近年来逐渐为外人所认识, 价格远高于一般野生蔬菜, 具有广泛的市场开发前景^[4]。关于它的化学成分至今未见报导。为了深入开发这一特色野生食用资源, 提供分类学和应用上的依据, 我们开展了甜菜树化学成分的研究。从它的石油醚萃取物中分离得到10个化合物, 经光谱

数据和化学分别鉴定为: 13b(S)-hydroxy-17c-ethoxypheaphorbide a (1), diisobutyl phthalate (2), 十八酸单甘油酯(3), 二十四酸(4), 三十烷醇(5), 油酸甲酯(6), 亚麻酸甲酯(7), 二十八烷(8), 三十二烷(9)和油酸(10), 为甜菜树的食用和开发提供了依据。

1 仪器与材料

XRC-I 显微熔点测定 (未校正); Bruker DRX-500 和 AM-400 型核磁共振仪, TMS 为内标; VG AutoSpec-3000 质谱仪; 层析硅胶 (200~300 目) 和 TLC 板 (青岛美高公司)。

甜菜树鲜嫩芽叶于2004年4月采自云南省石屏县, 标本保存于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。

2 提取和分离

甜菜树鲜嫩芽叶 (食用部位) 10 kg 切碎后用 95% 乙醇提取 5 次, 减压回收至无乙醇味, 得浸膏

收稿日期: 2007-11-06

接受日期: 2008-01-28

基金项目: 云南省自然科学基金项目 (2005B0049M)

* 通讯作者 Tel: 86-871-5215967; E-mail: liuxikui@mail.kib.ac.cn

570 g。浸膏用水混悬后分别用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取,得石油醚提取物 62 g。石油醚提取物经硅胶柱石油醚-丙酮梯度洗脱,洗脱液经 TLC 合并后分为 A~G 七个部位,分别经硅胶柱反复层析,从 A 部位中得到化合物 2(5 mg) 和 4(23 mg),从部位 C 中分离得到化合物 1(80 mg),从部位 E 中得到化合物 3(20 mg),从部位 G 中分离得到化合物 5(32 mg),6(44 mg),7(27 mg),8(13 mg),9(35 mg) 和 10(3.1 g)。

3 结构鉴定

化合物 1 棕黑色无定形颗粒, FAB-MS(positive) m/z : 637 $[M+H]^+$, HRFABMS m/z : 637.3026 $[M+H]^+$, ($C_{37}H_{41}N_4O_6$, 计算值 637.3026), 确定相对分子质量为 636, 分子式为 $C_{37}H_{40}N_4O_6$ 。 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.41(3H, s, H-2a), 3.18(3H, s, H-7a), 1.69(3H, t, $J=7.5$ Hz, H-8b), 3.63(3H, s, H-12a), 3.73(3H, s, OMe), 1.16(3H, t, $J=7.0$ Hz, H-17e), 1.62(3H, d, $J=7.0$ Hz, H=18a), 3.66(2H, q, $J=7.5$ Hz, H-8a), 2.29(2H, m, H-17a), 2.95, 2.56(2H, m, H-17b), 4.14(2H, q, $J=7.0$ Hz, H-17d), 9.39(1H, s, H-5), 9.55(1H, s, H-10), 8.64(1H, s, H-20), 7.98(1H, dd, $J=17.5, 11.5$ Hz, H-3a), 6.26(1H, brd, $J=17.5$ Hz, H-3b1), 6.16(1H, brd, $J=11.5$ Hz, H-3b2), 4.17(1H, m, H-17), 4.50(1H, m, H-18), 另外, 谱图中还有一个 13b-OH 的 D_2O 交换信号在 δ 5.53 (brs.)。 ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 142.0 (s, C-1), 131.7 (s, C-2), 12.0 (q, C-2a), 136.4 (s, C-3), 129.3 (d, C-3a), 122.7 (t, C-3b), 136.2 (s, C-4), 97.9 (d, C-5), 155.3 (s, C-6), 136.2 (s, C-7), 11.1 (q, C-7a), 145.1 (s, C-8), 19.4 (t, C-8a), 17.3 (q, C-8b), 150.9 (s, C-9), 104.1 (d, C-10), 137.8 (s, C-11), 129.0 (s, C-12), 12.2 (q, C-12a), 126.9 (s, C-13), 191.9 (s, C-13a), 88.9 (s, C-13b), 172.8 (s, C-13c), 53.3 (q, C-13d), 149.8 (s, C-14), 107.6 (s, C-15), 162.4 (s, C-16), 51.8 (d, C-17), 31.1 (t, C-17a), 31.6 (t, C-17b), 173.5 (s, C-17c), 60.5 (t, C-17d), 14.1 (q, C-17e), 50.3 (d, C-18), 22.6 (q, C-18a), 172.4 (s, C-19), 93.6 (d, C-20)。以上各波谱数据均与文献^[5]报道基本一致, 故鉴定其为 13b(S)-hydroxy-17c-ethoxyphaeophorbide a (结构见图 1)。

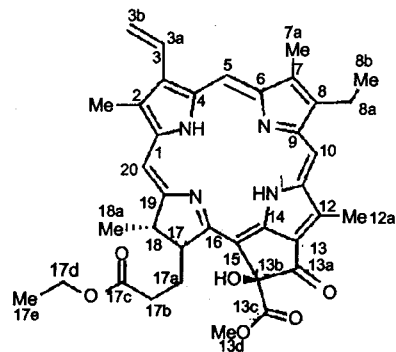


图 1 化合物 1 的结构

Fig. 1 The structure of compound 1

化合物 2 微黄色油状物(氯仿), EI-MS m/z : 279 $[M+H]^+$ 。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.95 (12H, d, $J=6.72$ Hz, $4 \times -CH_3$, H-10, H-10', H-11 和 H-11'), 2.04(2H, m, H-9 和 H-9'), 4.09(4H, d, $J=6.72$ Hz, H-8 和 H-8'), 7.53(2H, dd, $J=5.5, 3.5$ Hz, H-4 和 H-5), 7.72(2H, dd, $J=5.5, 3.5$ Hz, H-3 和 H-6); ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 19.1 (q, C-10, C-10', C-11 和 C-11'), 27.4 (d, C-9 和 C-9'), 71.7 (t, C-8 和 C-8'), 128.8 (d, C-3 和 C-6), 130.9 (d, C-4 和 C-5), 132.4 (s, C-1 和 C-2), 167.6 (s, C-7 和 C-7') ppm。以上数据与文献^[6]对照基本一致, 故确定其结构为 diisobutyl phthalate (结构见图 2)。

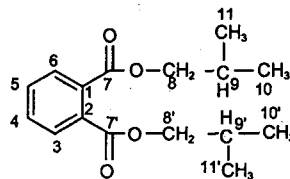


图 2 化合物 2 结构

Fig. 2 The structure of compound 2

化合物 3 白色粉末(石油醚-乙酸乙酯), mp. 81~82 °C。易溶于氯仿、乙酸乙酯, 难溶于石油醚。FAB-MS(positive) 给出准分子离子峰为 359 $[M+H]^+$, 分子量为 358, 结合 C 谱和 H 谱, 推出分子式为 $C_{21}H_{24}O_4$ 。 1H NMR (500 MHz, CD_3COCD_3) δ : 4.10 (2H, dd, $CH_2-O-C=O$), 3.96 (1H, d, CH-OH), 3.74 (2H, dd, CH_2-OH), 2.30 (2H, t, $CH_2-C=O$), 1.58 (2H, m, $CH_2-C=O$), 1.27 (28H, m, $CH_2 \times 14$), 0.86 (3H, t, $-CH_3$); ^{13}C NMR (500 MHz, CD_3COCD_3) δ : 174.5 (C=O), 70.8 (CH-OH), 66.1 ($CH_2-O-C=O$), 64.0 (CH_2-OH), 34.5 ($CH_2-C=O$), 32.6 ($CH_2-CH_2-C=O$), 30.4~23.3 ($CH_2 \times 14$), 14.3 ($-CH_3$)。以上光谱数据与文献^[7]报道的十

八酸单甘油酯的数据基本一致。

化合物 4 白色粉末(石油醚-乙酸乙酯),易溶于石油醚。EI-MS m/z : 368 $[M]^+$ 。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.35 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, $CH_2-C = O$), 1.64 (2H, brt, $CH_2-CH_2-C = O$), 1.27 (40H, m, $CH_2 \times 20$), 0.89 (3H, brt, $-CH_3$)。以上数据与文献^[7]对照基本一致,故确定其为二十四酸。

化合物 5 白色粉末, mp. 84 ~ 87 °C, EI-MS m/z : 421 $[M-OH]^+$, 392, 378, 306, 209, 195, 167, 153, 139, 125, 111, 97, 83, 69, 57, 呈长链脂肪醇的特征裂解。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.50 (2H, t, $J = 6.7$ Hz, $-CH_2-OH$), 1.46 (2H, m, $-CH_2-CH_2-OH$), 1.17 (54H, m, $CH_2 \times 27$), 0.81 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, $-CH_3$); ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 62.4 (t, C-1), 32.4 (t, C-2), 31.8-22.5 (C-3 ~ C-29), 13.8 (q, C-30)。以上数据与文献^[8]报道的三十烷醇一致。

化合物 6 淡黄色油状液体, EI-MS m/z (%): 296 ($[M]^+$, 4), 264 (12), 222 (7), 180 (8), 110 (13), 97 (27), 83 (28), 69 (50), 55 (100)。 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.35 (2H, t, $J = 5.3$ Hz, H-9, H-10), 3.67 (3H, s, $-OCH_3$), 2.30 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2), 2.01 (4H, m, H-8, H-11), 1.56 (2H, m, H-3), 1.28 ~ 1.30 ($10 \times CH_2$), 0.89 (3H, t, $J = 6.3$ Hz, H-18); ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 174.2 (s, C=O), 129.8 (d, C-9, C-10), 51.2 (q, $-OCH_3$), 33.9 (t, C-2), 22.4 ~ 31.7 ($13 \times CH_2$), 13.9 (q, C-18)。以上光谱数据与文献^[9]报道的油酸甲酯一致。

化合物 7 黄色油状液体, FAB-MS m/z : 293 $[M + H]^+$ 。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.34 (6H, m, H-9, H-10, H-12, H-13, H-15, H-16), 3.64 (3H, s, OMe), 2.78 (4H, m, H-8, H-17), 2.27 (4H, t, $J = 7.3$ Hz, H-11, H-14), 2.05 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 1.57 (2H, m, H-3), 1.28 (8H, m, H-4 ~ H-7), 0.95 (3H, t, $J = 7.7$ Hz, H-18); ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 174.2 (s, C-1), 127.1 (d, C-9), 127.7 (d, C-10), 128.2 (d, C-12), 128.2 (d, C-13), 130.2 (d, C-15), 131.9 (d, C-16), 51.4 (q, OMe), 34.0 (t, C-2), 29.0 (t, C-4), 29.0 (t, C-5), 29.1 (t, C-6), 29.5 (t, C-7), 25.5 (d, C-11), 25.6 (d, C-14), 24.8 (t, C-3), 20.5 (d, C-8), 27.2 (d, C-17), 14.2 (q, C-18)。以上光谱数据与文献^[10]报道的亚麻酸甲酯一致。

化合物 8 白色颗粒状固体, mp. 82 ~ 84 °C。C₂₈H₅₈, EI-MS m/z (%): 394 $[M]^+$, 281, 253, 225, 197, 168, 141, 127, 99, 85, 71, 57 (100), 43, 28。 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.26 (52H, m, $CH_2 \times 26$), 0.88 (6H, t, $J = 6.7$ Hz, $CH_3 \times 2$)。质谱符合直链烷烃裂解规律,且以上数据与文献^[11]报道相符,确认为二十八烷。

化合物 9 白色粉末, mp. 80 ~ 82 °C。EI-MS m/z (%): 435 $[M-CH_3]^+$, 129, 111, 97, 85 (100), 71, 57。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.88 (6H, t, $J = 6.8$ Hz, $2 \times CH_3$), 1.25 ($30 \times CH_2$)。化合物显示出长链烷烃的典型质谱图,与文献^[12]报道一致,鉴定为正三十二烷。

化合物 10 淡黄色油状液体, mp. 16 ~ 18 °C。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.34 (2H, m, H-9, H-10), 2.34 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-2), 2.01 (4H, m, H-8, H-11), 1.63 (2H, m, H-3), 1.25 ~ 1.30 (20H, m, H-4 ~ H-7, H-12 ~ H-17), 0.88 (3H, t, $J = 6.5$ Hz, H-18); ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 180.5 (s, C-1), 130.0 (d, C-10), 129.7 (d, C-9), 34.1 (t, C-2), 31.9 (t, C-16), 29.8 ~ 29.0 (t, C-4 ~ C-7, C-12 ~ C-15), 27.2 (t, C-11), 27.1 (t, C-8), 24.6 (t, C-3), 22.7 (t, C-17), 14.1 (q, C-18)。以上数据与文献^[13]报道完全一致,故确定其结构为油酸 (9-(Z)-octadecenoic acid)。

参考文献

- Li WZ (李文政). A new species of *Melientha* (A new record genus of *Opiliaceae* from China). *Acta Botanica Yunnanica* (云南植物研究), 1989, 11: 407-408.
- Tao DD (陶德定). A new combination of the genus *Champereia* (*Opiliaceae*). *Guihaia* (广西植物), 1993, 13: 8-11.
- Wu ZY (吴征镒), Li DZ (李德铎). *Yunnanopilia*-a primitive new genus of *Opiliaceae* from Yunnan plateau, China and its biogeographic significance. *Acta Botanica Yunnanica* (云南植物研究), 2000, 22: 248-250.
- Wu ZS (吴志霜), Wang YH (王跃华). Analysis of nutritional components in tender leaves and stems of wild plant *Yunnanopilia longistaminea*. *J Plant Resour Environ* (植物资源与环境学报), 2005, 14: 60-61.
- Jin PF, Deng ZW, Lin WH, et al. Two phaeophytin type analogues from marine sponge *Dysidea* sp. *Chin Chem Letts* (中国化学快报), 2005, 16: 209-211.

(下转第 13 页)

as phenanthrene by comparison of the NMR data^[7].

Compound 7 Yellow solid, mp. 304-306 °C, C₈H₈O₄. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.96 (6H, OCH₃), 5.96 (2H). Compound 7 was identified as 2,5-dimethoxy-1,4-benzoquinone by comparison of the NMR data^[8].

References

- 1 Xie ZW, Zhou LL. Resource distribution and utilization of *Fritillaria* in Anhui province. *J Anhui Agric Sci*, 1995, 23: 64-65.
- 2 Fang QC, Huo ZM. Study on extracting the total alkaloid from plants by ion exchange resin. *Acta Pharm Sin*, 1966, 13: 577-588.
- 3 Kô Kaneko, Mikako, Haruki K, *et al.* ¹³C NMR studies on the cevanine alkaloids: the application of ¹³C NMR spectrum for structure elucidation of new alkaloids, baimonidine and isovericine. *Tetrahedron Lett*, 1979, 39: 3737-3740.
- 4 Wang HY, Zhang AJ, Tang XY, *et al.* Isolation and structure elucidation of alkaloids from the bulb of *Fritillaria wabuensis* S. Y. Tang *et al.* S. C. Yueh. *J Sichuan Univ, Med Sci*, 1996, 27: 100-105.
- 5 Ling QH, Wu ZH, Zhang LL, *et al.* Isolation and identification of alkaloids from *Fritillaria ningguoensis* S. C. chen *et al.* S. F. Yin. *Acta Pharm Sin*, 1988, 23: 415-421.
- 6 Chan P, Hong CY, Tomlinson B, *et al.* Myocardial protective effect of trilinolein; an antioxidant isolated from the medicinal plant *Panax pseudoginseng*. *Life Sci*, 1997, 61: 1999-2006.
- 7 Yu DQ, Yang JS. *Analytical Chemistry Handbook-7*, 2nd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1999. 550.
- 8 Yan MM, Jin XQ, Xu DM. Study on the stems and leaves of *Fritillaria thunbergii*. *Chin Tradit Herb Drugs*, 1994, 25: 344-346.
- 6 Zhang W, Lou HX, Li GY, *et al.* A new triterpenoid from *Entodon okamurae* Broth. *J Asian Nat Prod Res* (亚洲天然产物研究), 2003, 5: 189-195.
- 7 Yang ZL (杨中林), Wei YJ (韦英杰), Ye WC (叶文才). Studies on the chemical constituents of *Arisaema amurense* Maxim. *J Chin Med Pharm* (中医药学报), 2003, 31 (2): 26-27.
- 8 Yao CF (姚春风), Zeng HP (曾和平), Wang XJ (王小菁). Chemical constituents from cultivated *Calophyllum inophyllum* Linn. *Guangdong Chem Indus* (广东化工), 2005, 8: 40-41.
- 9 Chen SC, Hong LL, Chang CY, *et al.* Antiproliferative constituents from *Cynura divaricata* subsp. *formosana*. *The Chin Pharm J* (中华药理学杂志), 2003, 55: 109-119.
- 10 Yoshiki T, Yoshihito K, Masatake N, *et al.* Antioxidant constituents of radish sprout (*Kaiware-daikon*), *Raphanus sativus* L. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 8061-8066.
- 11 Xu YC (徐艳春), Wei LX (魏璐雪). Studies on the chemical constituents of *Astragalus chinensis* L. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1995, 20: 296-297.
- 12 Liang GY (梁光义), Wang DP (王道平), Xu BX (徐必学), *et al.* Studies on the compounds from *Pimoinella candolleana*. *Guizhou Sci* (贵州科学), 2003, 21 (1-2): 58-60.
- 13 Chikayo A, Tatsuya K, Fumitoshi K, *et al.* Solid-state ¹³C NMR study on order→disorder phase transition in oleic acid. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 4862-4868.