

红果榿木化学成分研究*

逯忠祥^{1,2}, 郝小江², 赵庆¹, 何红平^{2△}

(1. 云南中医学院中药学院, 云南昆明 650500;

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: 研究红果榿木 (*Dysoxylum binectariferum*) 茎皮中的化学成分。方法: 利用硅胶, 反相 RP18, 凝胶 LH-20 等柱色谱及 HPLC 对红果榿木茎皮 95% 乙醇提取部分进行分离和纯化, 用波谱方法鉴定其结构。结果: 从红果榿木茎皮中分离得到 5 个化合物, 包括 3 个倍半萜类化合物, 鉴定的 5 个化合物分别为 10 β , 15-Hydroxy-T-murolol (1)、10 β , 15-Hydroxy- α -cadinol (2)、10 α , 15-Hydroxy- α -cadinol (3)、异莰萜亭 (4)、3, 4-二甲氧基苯甲醇 (5)。结论: 化合物 1、2、4、5 为首次从该属植物中分离得到。

关键词 楝科; 红果榿木; 倍半萜; 化学成分

中图分类号: R284 文献标志码: A 文章编号: 1000-2723(2010)05-0017-03

红果榿木 (*Dysoxylum binectariferum* (Roxb.) Hook. f. ex Bedd.) 为楝科榿木属木本植物, 产于海南及云南南部地区, 生于山地沟谷密林中, 海拔 550~1700m。斯里兰卡、印度、中南半岛也有分布^[1]。我国楝科植物中约有 10 属 19 种入药使用, 其中有些种类为比较著名中药的基源植物, 例如川楝 (*Melia toosendan* Sieb. et Zucc.) 的果实名川楝子或名金铃子, 有退热、镇静、驱肠胃寄生虫、利尿、治疝气之功效; 川楝及苦楝 (*Melia azedarach* L.) 的树皮和根皮亦用于驱蛔虫, 我国药学者曾从中分得驱蛔有效成分川楝素; 麻楝 (*Chukrasia tabularis* A. Juss.) 的树皮煎汤饮可退热; 木果楝 (*Xylocarpus granatum* Koenig) 树皮可治痢疾等^[2,3]。因此, 为了探索楝科植物红果榿木中的有效成分, 我们对其化学成分进行了研究。

1 实验仪器与材料

NMR 用 Bruker AM-400 或 DRX-500 核磁共振仪测定, 以 TMS 作为内标; ESI 质谱由 Waters 2695HPLC-ThermoFinnigan LCQ Advantage 离子阱质谱仪测定; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 反相填充材料 Lichroprep RP-18 gel (20-

45 μ m) 为德国默克公司产品; 柱色谱和薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品。植物材料红果榿木茎皮采于云南西双版纳州, 经中科院昆明植物所龚洵研究员鉴定为楝科榿木属红果榿木 (*Dysoxylum binectariferum* (Roxb.) Hook. f. ex Bedd.)。

2 提取与分离

取红果榿木干燥茎皮 20kg, 95% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液浓缩得总浸膏 2.8kg, 总浸膏加水充分混悬后用石油醚萃取 3 次, 水层再用乙酸乙酯萃取, 乙酸乙酯萃取部分经硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮梯度洗脱) 划分为 5 个部分, 各部分经硅胶柱色谱、反相 RP-18 柱色谱及 HPLC 等各种色谱分离纯化得到化合物 1 (15mg), 2 (7mg), 3 (18mg), 4 (11mg), 5 (30mg)。

3 结构鉴定

分离得到的化合物经过波谱测试分析, 分别鉴定为 10 β , 15-Hydroxy-T-murolol (1)、10 β , 15-Hydroxy- α -cadinol (2)、10 α , 15-Hydroxy- α -cadinol (3)、异莰萜亭 (4)、3, 4-二甲氧基苯甲醇 (5), 化合物结构如图 1:

* 基金项目: 云南省基金面上项目 (2009CD112) 资助。

收稿日期: 2010-07-26 修回日期: 2010-09-16

作者简介: 逯忠祥 (1984~), 男, 山东潍坊人, 云南中医学院 2008 级硕士研究生, 主要从事中药化学成分及其生物活性研究。△通讯作者: 何红平, E-mail: hehongping@mail.kib.ac.cn

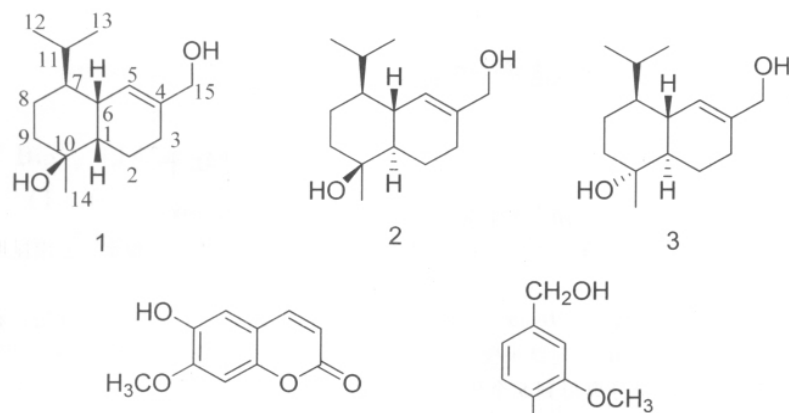


图 1 化合物 1—5 结构式

化合物 1: 无色油状物, $C_{15}H_{26}O_2$, 正离子 ES-IMS: 239 $[M + 1]^+$, 1H -NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ : 5.84 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H - 5), 0.88 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H - 12), 0.84 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H - 13), 1.20 (3H, s, H - 14), 4.02 (2H, s, H - 15); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100MHz) δ : 46.1 (d, C - 1), 20.4 (t, C - 2), 26.8 (t, C - 3), 136.9 (s, C - 4), 126.2 (d, C - 5), 34.1 (d, C - 6), 43.8 (d, C - 7), 19.2 (t, C - 8), 34.5 (t, C - 9), 72.3 (s, C - 10), 26.6 (d, C - 11), 21.5 (q, C - 12), 15.3 (q, C - 13), 29.2 (q, C - 14), 67.3 (t, C - 15)。以上数据与文献报道数据一致^[6], 确定该化合物为 10 β , 15 - Hydroxy - T - muurolol。

化合物 2: 无色油状物, $C_{15}H_{26}O_2$, 正离子 ES-IMS: 239 $[M + 1]^+$, 1H -NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ : 5.83 (1H, brs, H - 5), 0.80 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H - 12), 0.92 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H - 13), 1.23 (3H, s, H - 14), 4.03 and 4.01 (2H, AB, $J = 12.6$ Hz, H - 15); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100MHz) δ : 48.0 (d, C - 1), 22.2 (t, C - 2), 26.4 (t, C - 3), 137.6 (s, C - 4), 124.2 (d, C - 5), 37.5 (d, C - 6), 46.4 (d, C - 7), 19.8 (t, C - 8), 40.2 (t, C - 9), 70.7 (s, C - 10), 26.2 (d, C - 11), 21.3 (q, C - 12), 15.2 (q, C - 13), 28.5 (q, C - 14), 67.5 (t, C - 15)。以上数据与文献报道数据一致^[6], 确定该化合物为 10 β , 15 - Hydroxy - α - cadinol。

化合物 3: 无色油状物, $C_{15}H_{26}O_2$, 正离子 ES-IMS: 239 $[M + 1]^+$, 1H -NMR ($CDCl_3$, 500MHz) δ : 5.76 (1H, brs, H - 5), 0.76 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H -

12), 0.90 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H - 13), 1.09 (3H, s, H - 14), 4.00 and 3.97 (2H, AB, $J = 13.1$ Hz, H - 15); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125MHz) δ : 50.0 (d, C - 1), 22.2 (t, C - 2), 26.4 (t, C - 3), 138.1 (s, C - 4), 123.5 (d, C - 5), 39.5 (d, C - 6), 46.3 (d, C - 7), 21.8 (t, C - 8), 41.9 (t, C - 9), 72.4 (s, C - 10), 25.9 (d, C - 11), 21.4 (q, C - 12), 15.0 (q, C - 13), 20.6 (q, C - 14), 67.2 (t, C - 15)。以上数据与文献报道数据一致^[6], 确定该化合物为 10 α , 15 - Hydroxy - α - cadinol。

化合物 4: 淡黄色针晶, 1H -NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ : 3.88 (3H, s, -OCH₃), 6.19 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H - 3), 7.74 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H - 4), 6.93 (1H, s, H - 5), 6.77 (1H, s, H - 8); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100MHz) δ : 163.6 (s, C - 2), 108.9 (d, C - 3), 145.4 (d, C - 4), 112.2 (d, C - 5), 146.3 (s, C - 6), 152.0 (s, C - 7), 103.6 (d, C - 8), 150.6 (s, C - 9), 111.8 (s, C - 10), 56.5 (q, -OCH₃)。以上波谱数据与文献报道数据一致^[7,8], 确定该化合物为异荜蓉亭。

化合物 5: 淡黄色透明液体, 1H -NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ : 6.88 (3H, m, H - 2, H - 5, H - 6), 4.56 (2H, s, 1 - CH₂OH), 3.84 (6H, s, 3 - OCH₃, 4 - OCH₃); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100MHz) δ : 133.5 (s, C - 1), 110.2 (d, C - 2), 148.8 (s, C - 3), 148.2 (s, C - 4), 110.8 (d, C - 5), 119.2 (d, C - 6), 64.9 (t, 1 - CH₂OH), 55.6 (q, 3 - OCH₃), 55.7 (q, 4 - OCH₃)。以上波谱数据与化学品数据库中收录 3, 4 - 二甲氧基苯甲醇数据一致^[8], 确定该化合物为 3, 4 - 二甲

氧基苯甲醇。

4 结果与讨论

本次研究从红果榉木中分离得到3个杜松烷型倍半萜,其中化合物1、2首次从楝科植物中分离得到,化合物1除丁玲等人从海洋放线菌中发现外^[4],首次从植物中分离得到,这就为该类化合物的进一步研究奠定了基础。

(致谢:感谢中国科学院昆明植物研究所龚洵研究员在植物鉴定方面给予的帮助和支持。)

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志, 第四十三卷第三分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 90-91.
- [2] 侯宽昭, 陈德昭. 中国楝科志 [J]. 植物分类学报. 1955, 4 (1): 39-42.
- [3] 吴征镒. 新华本草纲要, 第一册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988: 281.
- [4] Ling Ding, Roland Pfoh, Stephan Rühl, et al. T - Muurolol Sesquiterpenes from the Marine Streptomyces sp.

M491 and Revision of the Configuration of Previously Reported Amorphanes [J]. J. Nat. Prod., 2009, 72: 99-101.

- [5] Arturd San Feliciano, Manuel Medarde, Marina Gordaliza, et al. Sesquiterpenoids and Phenolics of Pulicaria Paludosa [J]. Phytochemistry, 1989, 28 (10): 2717-21.
- [6] Yueh - Hsiung Kuo, Chia - Hsien Chen, Shih - Chang Chien, et al. Five New Cadinane - Type Sesquiterpenes from the Heartwood of Chamaecyparis obtuse var. formosana [J]. J. Nat. Prod., 2002, 65: 25-28.
- [7] 张卫东, 孔德云, 李惠庭, 等. 灯盏花的化学成分研究 (I) [J]. 中国医药工业杂志, 1998, 29 (11): 498-500.
- [8] 王琼, 张朝凤, 张勉, 等. 大黄素甙的化学成分研究 II [J]. 中国中药杂志, 2008, 33 (9): 1018-1020.
- [9] Aldrich chemical Company. Aldrich library 13C and ¹HFTNMR Spectra, 1992, 2, 362B.

(编辑: 岳胜难)

Chemical Constituents of *Dysoxylum binectariferum*

LU Zhong - Xiang^{1,2}, HAO Xiao - Jiang², ZHAO Qing^{1*}, HE Hong - Ping^{2*}

(1. Faculty of Pharmacy, Yunnan University of TCM, Kunming Yunnan 650500, China;

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

[ABSTRACT] Objective: To isolate the chemical constituents from the stem bark of *Dysoxylum binectariferum* and identify their structures. Methods: The powdered stem bark of *D. binectariferum* were extracted with 95% ethanol and purified by silica gel, RP - C18 and Sephadex LH - 20 column chromatograph and HPLC. The chemical structures were elucidated on the basis of spectroscopic analysis. Results: Five compounds were isolated from the stem bark of *D. binectariferum* including three Sesquiterpenes. The five compounds were identified as 10 β , 15 - Hydroxy - T - muurolol (1), 10 β , 15 - Hydroxy - α - cadinol (2), 10 α , 15 - Hydroxy - α - cadinol (3), Isoscopoletin (4), 3,4 - Dimethoxybenzyl alcohol (5), respectively. Conclusion: Compounds 1,2,4,5 are isolated from the genus of *Dysoxylum* for the first time.

[KEY WORDS] meliaceae; *dysoxylum binectariferum*(Roxb.) hook. f. ex bedd.; sesquiterpenes

热烈庆祝云南中医学院建院五十周年!