

· 化学成分 ·

景洪暗罗中一个新的对映桉烷型倍半萜

朱伟明^{1,2}, 宁显江^{*}, 康文艺¹, 郝小江^{***}

(1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源国家重点实验室, 云南 昆明 650204; 2. 云南师范大学化学化工学院, 云南 昆明 650092)

摘要:目的 研究了番荔枝科暗罗属植物景洪暗罗 *Polyalthia cheliensis* 树叶的化学成分。方法 通过液-液分配、大孔吸附树脂脱色、硅胶柱色谱和 RP-18反相柱色谱分离, 运用质谱、核磁共振氢谱、碳谱及二维碳氢相关谱。结果 从其树叶干粉 (6 kg) 的 90% 乙醇提取物中分离鉴定了一个桉烷型倍半萜: 1 α -乙酰氧基对映桉醇 (8 mg)。结论 这是一个新化合物。

关键词: 番荔枝科; 景洪暗罗; 倍半萜; 1 α -乙酰氧基对映桉醇

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2003)06-0487-03

A new *ent*-eudesmane-type sesquiterpene from leaves of *Polyalthia cheliensis*ZHU Wei-ming^{1,2}, NING Xian-jiang, KANG Wen-yi¹, HAO Xiao-jiang

(1. The State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, CAS, Kunming 650204, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

Abstract **Object** The chemical components from the leaves of *Polyalthia cheliensis* Hu (Annonaceae) were studied. **Methods** Separation by means of liquid-liquid portions, decolorization in macroporous resin column process, and chromatography over silica gel and reversed-phase one (RP-18), characterization by spectroscopic methods (MS, ¹HNM R and ¹³CNM R), especially 2DNM R. **Results** An *ent*-eudesmane-type sesquiterpene, 1 α -acetoxyl *ent*-junenol (I, 8 mg), was isolated and characterized in the 90% alcohol extraction from the dried leaves (6 kg) of *P. cheliensis*. **Conclusion** The 1 α -acetoxyl *ent*-junenol (I) is a new compound.

Key words Annonaceae; *Polyalthia cheliensis* Hu; sesquiterpene; 1 α -acetoxyl *ent*-junenol

景洪暗罗 *Polyalthia cheliensis* Hu 系番荔枝科 (Annonaceae) 暗罗属植物, 该属植物的化学成分类型多样, 包括萜类^[1,2]、生物碱^[3,4]和番荔枝乙酰精宁 (番荔枝内酯, annonaceous acetogenin)^[5]等。其中二萜类化合物^[6]、生物碱^[4]和番荔枝内酯^[7,8]显示了良好的抗肿瘤活性。景洪暗罗是中国特有种, 分布于云南景洪, 生于海拔 550~1 100 m 密林中^[9]。我们曾从其茎皮中分离鉴定了 4 个二萜类化合物^[3], 其中之一具有一定的细胞毒活性。为了进一步寻找其活性成分, 我们研究了其树叶的化学成分。从中分离鉴定了 1 个新的倍半萜类化合物: 1 α -乙酰氧基对映

桉醇 (1 α -acetoxyl *ent*-junenol 或 1 α , 3 β , 6 β , 7 α , 10 α -4 (15)-eudesmen-6-ol-1-yl-acetate)

1 实验部分

1.1 材料及仪器: 景洪暗罗 *P. cheliensis* Hu 的树叶于 1997 年 11 月采自云南西双版纳景洪市, 并由中国科学院西双版纳热带植物园王洪高级工程师鉴定。

¹HNM R, ¹³CNM R 分别由 Bruker AM-400 和 AM-500 型核磁共振仪测定, TMS 内标, d-CHCl₃ 为溶剂。质谱由 VG Autospec-3000 型质谱仪测定, 旋光由 JASCO DIP-370 型数字旋光仪测定, 所有光谱数据均由中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植

* 收稿日期: 2002-10-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (39525025)

作者简介: 朱伟明 (1965-), 男, 云南建水人, 云南师范大学化学化工学院副教授, 博士, 主要从事天然活性成分的分离鉴定和结构修饰, 现在中国科学院上海有机化学研究所作博士后研究。

Tel (021) 64163300-3299 E-mail wzmzhu@yahoo.com.cn 或 weimingzhu@hotmail.com

* 云南中医学院 99 届实习生

** 通讯作者 Tel (0871) 5219684 E-mail xjha@mail.kih.ac.cn 或 xjha@hotmail.com

物资源国家重点实验室仪器组测定。大孔吸附树脂为天津南开大学化工厂的产品,反相硅胶 RP-18 为 Merk 公司产品;薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄板及柱色谱硅胶 (200~ 300 目)和硅胶 H 为青岛海洋化工厂产品。

1.2 化合物分离:景洪暗罗干燥的树叶 6 kg,粉碎后用 90% 工业乙醇冷浸 4 次 (25 L/次,每次 3 d),减压浓缩,回收乙醇得浸膏 200 g。将浸膏分散于 700 mL 水中,依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇提取 3 次 (1 000 mL/次),分别减压回收溶剂,相应地分成 4 个部分。氯仿部分 (约 40 g)上大孔吸附树脂柱脱色,依次用 30%、50%、70%、90% 丙酮水溶液洗脱,收集其中 70% 丙酮水溶液馏份部分 (约 15 g)。该部分先用硅胶柱色谱分离 (petrol-AcOEt 1∶1 洗脱),继而经 RP-18 反相柱色谱分离 (MeOH-H₂O 6∶4 洗脱),得化合物 I (8 mg)。

2 结果与讨论

化合物 I: 无定形粉末, [α]_D²² - 11.2 (c, 0.45, CHCl₃)。电子轰击质谱 (EI-MS, 70 eV) 给出分子离子峰 m/z (%): 280 (M⁺, 6), ¹³CNMR (DEPT) 谱出现 17 个碳的吸收信号,包括一个羰基碳、两个烯键碳和两个连氧的叔碳原子 (表 1),分子式为 C₁₇H₁₈O₃。此外, EI-MS 还给出碎片离子峰 m/z (%): 262 (280-18, 1), 237 (280-43, 3), 220 (280-60, 100), 202 (220-18, 54), 187 (202-15, 28), 177 (220-

43, 33), 159 (202-43, 76), 145 (187-42, 42) 和基峰 107 (220-113, 99), 提示化合物 I 具有芹子烷 (selinane) 的分子结构骨架特征^[10], 且分子中应含有 -OAC 和 -OH, 推测可能是乙酰氧基取代的桉醇或对映桉醇 (*ent*-junenol) (图 1)。¹HNMR 出现 1 个叔碳甲基 (δ 0.78, s, 3H)、2 个仲碳甲基 (δ 0.86, d, 3H, J = 7.0 Hz 和 δ 0.93, d, 3H, J = 7.0 Hz), 2 个含氧次甲基 (δ 4.68, dd, 1H, J = 4.8, 11.6 Hz 和 δ 3.70, t, 1H, J = 9.9 Hz) 及 2 个烯键亚甲基质子 (δ 4.77, s, 1H 和 δ 5.04, s, 1H) 的吸收信号 (表 1), 表明化合物 I 是乙酰氧基取代的桉醇或对映桉醇 (*ent*-junenol)。其 HMB C 谱中呈现的 ¹HNMR 与 ¹³CNMR 远程相关点 (表 1 和图 1) 则表明乙酰氧基连结在 C-1 上, 羟基连结在 C-6 上, 烯键亚甲基连结在 C-4 上, 而 H-1 和 H-6 的偶合常数表明 H-1、H-5、H-6 和 H-7 均为直立键, 即乙酰氧基、羟基和异丙基的空间关系均为平伏键。除旋光方向相反外, 化合物 I 的碳谱值与文献报道的人工合成物 β -乙酰氧基取代的桉醇相吻合 ([α]_D²⁴ + 20.7 (c, 0.01, CHCl₃))^[10], 故化合物 I 的结构被明确鉴定为 α -乙酰氧基取代的对映桉醇 (α -acetoxyl *ent*-junenol or α , β , δ , γ , 10 α -4(15)-eudesmen-6-ol-1-yl-acetate), 此为一新化合物, 且参考文献中化合物 β -乙酰氧基取代的桉醇分子中的 C-3 和 C-9 的化学位移值应互换^[10]。

表 1 α -乙酰氧基对映桉醇 (I) 的核磁共振光谱数据^a

Table 1 NMR spectral data^a of α -acetoxyl *ent*-junenol (I)

碳位	¹ HNMR	¹³ CNMR	HMB C ^b
1	4.68 (dd, J = 4.8, 11.6 Hz)	80.2 (d)	2, 9, 10, 14, carbonyl
2	1.62 (m, β -H), 1.86 (m, α -H)	28.6 (t)	1, 3, 4, 10
3	2.12 (dd, J = 5.2, 13.0 Hz, H α), 2.35 (dd, J = 2.0, 2.5 Hz, H β)	34.8 (t)	1, 2, 4, 5, 15
4	-	145.7 (s)	-
5	1.83 (d, J = 10.2 Hz)	56.0 (d)	1, 3, 4, 6, 7, 10, 14, 15
6	3.70 (t, J = 9.9 Hz)	66.9 (d)	4, 5, 7, 11
7	1.31 (m)	49.4 (d)	8
8	1.21 (m), 1.52 (m)	18.2 (t)	6, 7, 9, 10
9	1.18 (dd, J = 8.8, 10.4 Hz, H α), 1.68 (dd, J = 1.6, 8.8 Hz, H β)	36.1 (t)	5, 7, 8, 10, 14
10	-	40.8 (s)	-
11	2.25 (m)	26.1 (d)	6, 7, 8, 12, 13
12	0.93 (d, 3H, J = 7.0 Hz)	21.0 (q)	7, 8, 13
13	0.86 (d, 3H, J = 7.0 Hz)	16.3 (q)	7, 8, 12
14	4.77 (s), 5.04 (s)	108.3 (t)	3, 4, 5
15	0.78 (s, 3H)	12.7 (q)	1, 5, 9, 10
Ac Me	2.04 (s, 3H)	21.0 (q)	1, carbonyl
C=O	-	170.3 (s)	-

^a 氢谱、碳谱和 HMB C 谱室温下分别由 400、100 和 400 MHz 核磁共振仪测定, 氘代氯仿为溶剂。若非指明, 所有质子信号均代表一个质子。
^b 与质子偶合的碳原子。
^a ¹HNMR, ¹³CNMR and HMB C spectra were obtained at 400, 100 and 400 MHz, and recorded in CDCl₃ at room temperature, respectively. Unless otherwise indicated, all proton signals integrate to 1 H.
^b Carbon atoms coupled with proton.

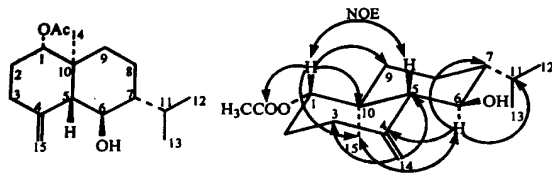


图 1 化合物 I 的结构及其关键的 HMBC(H $\rightarrow$ C)和 NOE 谱

Fig. 1 Structure and key-HMBC (H $\rightarrow$ C) and NOE of compound I

References

- [1] Gonzalez M C, Sentandreu M A, Rao K S, *et al.* Prenylated benzopyran derivatives from two *Polyalthia* species [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43 1361-1364.
- [2] Hao X J, Yang X S, Zhang Z, *et al.* Clerodane diterpenes from *Polyalthia cheliensis* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39 447-448.
- [3] Jossang A, Leboeuf M, Cave A, *et al.* Alcaloides des annonacees. I: Alcaloides des *Polyalthia cauliflora* [J]. *J Nat Prod*, 1984, 47 504-513.
- [4] Wu Y C, Duh C Y, Wang S K, *et al.* Two new natural azafluorene alkaloids and a cytotoxic aporphine alkaloid from *Polyalthia longiflora* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53 1327-1331.
- [5] Zheng X C, Yang R Z, Xu R S, *et al.* Plagionicin A with C₅-OH, a new monotetrahydrofuran acetogenin [J]. *Acta Bot Sin (植物学报)*, 1994, 36 557-560.
- [6] Zhao G X, Jun J H, Smith D L, *et al.* Cytotoxic clerodane diterpenes from *Polyalthia longiflora* [J]. *Planta Med*, 1991, 57 380-383.
- [7] Jolad S D, Hoffmann J J, Schram K H, *et al.* Uvaricin, a new antitumor agent from *Uvaria acuminata* (Annonaceae) [J]. *J Org Chem*, 1982, 47 3151-3153.
- [8] Fang X P, Rieser M J, Gu Z M, *et al.* Annonaceous acetogenins: an updated review [J]. *Phytochem Anal*, 1993(4): 27-48.
- [9] Institutum Botanicum Kunmingense Academiae Sinicae Edita: *Flora Yunnanica* (云南植物志) [M]. Tomus 5. Beijing Science Press, 1991.
- [10] Ohmoto T, Ikeda K, Nomura S, *et al.* Studies on the sesquiterpenes from *Ambrosia elatior* Linne [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35 2272-2279.

甘遂中巨大戟醇型二萜酯类化学成分的研究

潘 勤^{1,2}, 闵知大^{1*}

(1. 中国药科大学, 江苏 南京 210038 2. 天津药物研究院, 天津 300193)

摘要: 目的 分离鉴定甘遂 *Euphorbia kansui* 中巨大戟醇 (ingenol) 型二萜酯类化学成分。方法 运用波谱技术, 尤其是 2DNMR 技术 (¹H-¹H COSY, HSQC, HMBC 和 NOESY 实验) 进行结构鉴定。结果 分离得到 6 个巨大戟醇型二萜酯, 确定了其中两个主要化合物的结构, 分别为巨大戟醇-3-2'*E*, 4'*Z*-癸二烯酯-20-乙酸酯 [3-*O*-(2'*E*, 4'*Z*-decadienoyl)-20-*O*-acetylingenol] (I) 和甘遂大戟酯 C (kansuiphorin C) (II)。结论 首次报道了 I 的全部 NMR 数据和 II 的碳谱数据, 并利用多种 2DNMR 技术对 I 和 II 的全部 NMR 数据进行了归属。

关键词: 甘遂; 二萜; 化学成分

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)06-0489-04

Studies on ingenol-type diterpene esters in root tuber of *Euphorbia kansui*

PAN Qin^{1,2}, MIN Zhi-da¹

(1. China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China; 2. Tianjin Institute of Pharmaceutical Research, Tianjin 300193, China)

Abstract **Object** A study on the ingenol-type diterpene esters of *Euphorbia kansui* T. N. Liou ex T. P. Wang. **Methods** Their structures were elucidated by spectral analysis, especially 2DNMR (¹H-¹H COSY, HSQC, HMBC and NOESY). **Results** Six ingenol-type diterpene esters were isolated successfully, two of them were identified as 3-*O*-(2'*E*, 4'*Z*-decadienoyl)-20-*O*-acetylingenol (I) and kansuiphorin C (II). **Conclusion** NMR data of compound I and ¹³C NMR data of compound II were first reported. On the basis of variety of 2DNMR experiments, NMR data of compound I and II were well as-

* 收稿日期: 2002-12-21

作者简介: 潘 勤 (1970-), 男, 安徽安庆人, 天津药物研究院副研究员, 现在中国药科大学攻读博士学位, 主要研究方向为活性天然产物化学与新药开发。 Tel: (022) 23006959 E-mail: qinpan022@ sina.com