

• 化学成分 •

仙人掌茎化学成分的研究

邱鹰昆^{1,2}, 窦德强³, 吉川雅之⁴, 松田久司⁴, 刘珂^{1,2}

(1. 烟台大学药学院, 山东 烟台 264005; 2. 山东天然药物工程技术研究中心, 山东 烟台 264003; 3. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 4. 日本京都药科大学 生物学教研室, 日本 京都 6078412)

摘要:目的 研究仙人掌的化学成分。方法 采用多种色谱手段进行分离纯化, 应用多种波谱技术, 结合文献对照, 对分得的化合物进行结构鉴定。结果 从仙人掌肉质茎的80%乙醇提取物中分离得到5个化合物, 其结构鉴定为二甲基(2*R*)-2-[(4-乙氧基-4-氧代丁酰基)氧基]琥珀酸酯(I)、愈创木基甘油-β-阿魏酸醚(II)、香豆酸甲酯(III)、对羟基苯甲酸甲酯(IV)、苯甲酸(V)。结论 化合物I为新化合物, 命名为仙人掌酯(opuntiaester), 化合物I~IV均为首次从本属植物中分离得到。

关键词:仙人掌; 仙人掌酯; 愈创木基甘油-β-阿魏酸醚; 香豆酸甲酯; 对羟基苯甲酸甲酯

中图分类号:R284.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-2670(2005)10-1445-03

Chemical constituents in stems of *Opuntia dillenii*QIU Ying-kun^{1,2}, DOU De-qiang³, YOSHIKAWA Masayuki⁴, MATSUDA Hisashi⁴, LIU Ke^{1,2}

(1. School of Pharmacy, Yantai University, Yantai 264005, China; 2. Shandong Engineering Research Center of Natural Drugs, Yantai 264003, China; 3. School of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 4. Department of Pharmacognosy, Kyoto Pharmaceutical University, Kyoto 6078412, Japan)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Opuntia dillenii*. **Methods** Many kinds of chromatographic methods were used in the isolation procedure, while the structures of compounds were elucidated by various spectral data. **Results** A new ester together with five known compounds was isolated from the 80% ethanolic extract from cactus stems. The compounds were characterized as dimethyl (2*R*)-2-[(4-ethoxy-4-oxobutanoyl)oxy] succinate (I), guaiacylglycerol-β-ferulic acid ether (II), methyl *p*-hydroxy-(*E*)-cinnamate (III), methyl 4-hydroxybenzoate (IV), and benzoic acid (V). **Conclusion** Compound I, named opuntiaester, is a new one and compounds II—IV are obtained from the plants of *Opuntia* Mill. for the first time.

Key words: *Opuntia dillenii* (Ker-Gaw.) Haw.; opuntiaester; guaiacylglycerol-β-ferulic acid ether; methyl *p*-hydroxy-(*E*)-cinnamate; methyl 4-hydroxybenzoate

仙人掌 *Opuntia dillenii* (Ker-Gaw.) Haw. 为仙人掌科仙人掌属植物, 主要分布于我国南部沿海沙滩上^[1]。中医理论认为, 仙人掌性寒味苦, 具有解毒镇痛、消肿排脓、行气活血之功效。临床上, 最常用于治疗流行性腮腺炎、乳痈、静脉炎、心动过速、胃、十二指肠溃疡、热嗽、手癣、足跟痛、小儿惊风、支气管哮喘、蛇伤以及由于注射引起的硬结、肿块、感染等病症。在国外, 仙人掌植物主要用于治疗糖尿病、溃疡^[1,2]。曾报道从该植物分离得到多个黄酮及α-吡喃酮类成分^[3~5]。本文再报道从该植物肉质茎的

乙醇提取物中分得的另外5个化合物, 分别鉴定为仙人掌酯(I)、愈创木基甘油-β-阿魏酸醚(II)、香豆酸甲酯(III)、对羟基苯甲酸甲酯(IV)、苯甲酸(V)。化合物I为新化合物, 结构如图1, 化合物II~IV均为首次从本属植物中分离得到。

化合物I: 无色油状物, 由高分辨CI-MS给出准分子离子峰 m/z : 291.108 0 ($M+H^+$), 分子式 $C_{12}H_{15}O_8$ (计算值291.108 4)。在¹H-NMR中, δ 4.51 (1H, dd, $J=4.9, 7.3$ Hz) 及 δ 2.81 (1H, dd, $J=16.2, 4.9$ Hz), 2.70 (1H, dd, $J=16.2, 7.3$ Hz) 为相

收稿日期: 2005-01-28

作者简介: 邱鹰昆(1977—), 男, 广东省大埔县人, 烟台大学教师, 博士, 从事天然药物化学科研工作, 在该领域发表文章6篇, 申报专利3项。Tel: (0535) 6717618-8672 Fax: (0535) 6717718-转 8672 E-mail: qyk@luye-pharm.com

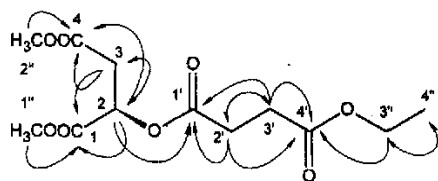


图1 化合物I的结构及其HMBC相关

Fig. 1 Structure and HMBC correlation of compound I

关的信号,构成ABX偶合系统,这与已知化合物L-(一)-苹果酸(I')的氢信号相似,提示I分子中含有苹果酸单元。位于 δ :2.58(2H, brs), 2.59(2H, brs)相互重叠在一起的两组信号,它们的化学环境极其相似,并且可能都与羰基相连,由于化学位移的数值与琥珀酸(I'')相近,推测I分子中可能含有琥珀酸结构单元。位于 δ :4.12(2H, q, $J=7.0$ Hz)及与其相关的1.24(3H, t, $J=7.0$ Hz)信号,是一组乙氧基信号,此外,在 $^1\text{H-NMR}$ 中还能观测到两个位于 δ :3.73(3H, s), 3.68(3H, s)的连氧甲基信号。通过分析 $^{13}\text{C-NMR}$ 及DEPT谱,能够验证由 $^1\text{H-NMR}$ 作出的推断,同时也显示I分子中含有4个羰基。质子间的连接顺序及与质子相连碳信号的归属在 $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ 及 $^{13}\text{C-}^1\text{H COSY}$ 谱的帮助下得以确定。而通过HMBC谱,能够把上述的结构碎片连接起来(图1)。为进一步确证化合物的结构,将I进行了碱水解,得到L-(一)-苹果酸及琥珀酸,说明了结构推测的正确性,同时,也说明了C-2的构型为R型。综上,可以最终确定化合物I的结构为二甲基(2R)-2-[(4-乙氧基-4-氧代丁酰基)氧基]琥珀酸酯[dimethyl (2R)-2-[(4-ethoxy-4-oxobutanoyl)oxy]succinate],命名为仙人掌酯(opuntiaester)。

1 材料与仪器

岛津FTIR-8100型红外光谱仪,Horiba SEP-A-300型旋光仪,Shimadzu UV-1200型紫外光谱仪,JOEL EX-270型核磁共振仪(TMS为内标),JOEL JMS-SX 102A型、JMS-GCMATE型质谱仪。正相柱色谱用BW-200硅胶(150~300目)及反相柱色谱用填料Chromatorex ODS DM1020T(100~200目)为Fuji Silysia Chemical公司产品,Shephadex-LH20为Pharmacia公司产品,正反相薄层色谱板为Merck公司产品。

植物样品采自海南三亚海滩,标本由海南师范学院生物系钟义教授鉴定为*O. dillenii* (Ker-Gaw.) Haw.。

2 提取与分离

新鲜仙人掌12 kg, 80%乙醇提取3次,合并提

取液,回收乙醇,得到乙醇提取物268 g。提取物用水混悬,再用氯仿、正丁醇萃取,回收溶剂后得到氯仿部分37 g、正丁醇部分103 g及水溶部分128 g。正丁醇部分取90 g,经过反复硅胶、ODS、Shephadex-LH20柱色谱及HPLC分离,得到化合物I(85 mg)、II(8 mg)、III(4 mg)、IV(6 mg)、V(13 mg)。

3 结构鉴定

化合物I:无色油状物, $[\alpha]_D^{25} -3.3$ (c 1.0, MeOH), CI-MS m/z : 291 (M+H) $^+$, 高分辨CI-MS m/z : 291.108 0 (M+H) $^+$, 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (计算值: 291.108 4), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1 734, 1 716, 1 219。 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD)数据如表1所示。

表1 化合物I的 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 270 MHz)、 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 67.5 MHz)数据

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 270 MHz) and $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 67.5 MHz) data of compound I

位置	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
1		174.6
2	4.51 (1H, dd, $J=4.9, 7.3$ Hz)	68.4
3	2.81 (1H, dd, $J=16.2, 4.9$ Hz) 2.70 (1H, dd, $J=16.2, 7.3$ Hz)	39.8
4		172.2
1'		175.7
2'	2.59 (2H, brs)	30.0
3'	2.58 (2H, brs)	29.7
4'		174.0
1''	3.73 (3H, s)	52.7
2''	3.68 (3H, s)	52.3
3''	4.12 (2H, q, $J=7.0$ Hz)	61.6
4''	1.24 (3H, t, $J=7.0$ Hz)	14.5

化合物I的碱水解: 化合物I(10 mg)溶解于5% KOH-dioxane (1:1.4 mL)混合液中,于室温下搅拌反应12 h。反应产物用Dowex HCR-W2(H $^+$ 型)离子交换树脂中和,并以水洗脱,水溶液在真空干燥后,残渣再用硅胶柱色谱(0.5 g, CHCl_3 -MeOH=50:1~10:1)进行纯化,最终得到了L-(一)-苹果酸(I', 4.0 mg, 85.1%)和琥珀酸(I'', 3.6 mg, 83.2%)。

化合物I': 白色粉末, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, EI-MS m/z : 135 (M $^+$), 该化合物与L-(一)-苹果酸标准品作TLC对照具有相同Rf值,且 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及 $[\alpha]_D$ 值均与L-(一)-苹果酸相同,故鉴定为L-(一)-苹果酸。

化合物I'': 白色粉末, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, EI-MS m/z : 135 (M $^+$), 该化合物与琥珀酸标准品作TLC对照具有相同Rf值,且 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 图谱均与琥珀酸相同,故鉴定为琥珀酸。

化合物Ⅱ:白色针状结晶, EI-MS m/z : 390 (M^+)。它的 1H -NMR、 ^{13}C -NMR值均与文献对照一致^[6],故鉴定为愈创木基甘油- β -阿魏酸醚,其绝对构型由于所得样品量较少,未进行进一步确证。

化合物Ⅲ:无色油状物,它的 1H -NMR、 ^{13}C -NMR值均与文献对照一致^[7],故鉴定为香豆酸甲酯。

化合物Ⅳ:无色油状物, EI-MS m/z : 152 (M^+)。它的 1H -NMR、 ^{13}C -NMR值均与文献对照一致^[8],故鉴定为对羟基苯甲酸甲酯。

化合物Ⅴ:白色针状物,它的 1H -NMR、 ^{13}C -NMR谱及 TLC 的 R_f 与苯甲酸对照品对照基本一致,故鉴定为苯甲酸。

References:

[1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.

- [2] Qiu Y K, Chen Y J. Studies on the herbs in genus *Opuntia* [J]. *Chin J Med Chem* (中国药物化学杂志), 1999, 9(3): 223-227.
- [3] Qiu Y K, Yoshikawa M, Li Y H, et al. A study on chemical constituents of the stems of *Opuntia dillenii* (Ker-Gaw.) Haw. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2000, 17(4): 267-268.
- [4] Qiu Y K, Chen Y J, Pei Y P, et al. Constituents with radical scavenging effect from *Opuntia dillenii*: structures of new α -pyrones and flavonol glycoside [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(11): 1507-1510.
- [5] Qiu Y K, Dou D Q, Pei Y P, et al. The isolation and identification of a new α -pyrone from *Opuntia dillenii* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2003, 38(7): 523-525.
- [6] Katayama T, Nakatsubo F, Higuchi T. Syntheses of arylglycerol- β -aryl ethers [J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 1981, 27(3): 223-230.
- [7] Pirrung M C, Chen J, Rowley E G, et al. Mechanistic and stereochemical study of phenylpyruvate tautomerase [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115(16): 7103-7110.
- [8] Carter M J, Fleming L, Percinal A. The Diels-Alder route to allylsilanes from 1-trimethylsilylbutadienes [J]. *J Chem Soc Perkin Trans I*, 1981(9): 2415-2434.

麻叶千里光抗菌化学成分的研究(Ⅱ)

吴斌¹, 林文辉², 高慧媛¹, 吴立军^{1*}, 金哲史³

(1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 沈阳药科大学药学院, 辽宁 沈阳 110016;

3. 日本高知大学农学部生物资源科学科, 高知 南国 783-8502)

摘要:目的 研究麻叶千里光 *Senecio cannabifolius* 抗菌活性成分。方法 以革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌 *Staphylococcus aureus*、枯草芽孢杆菌 *Bacillus subtilis* 和阴性菌大肠杆菌 *Escherichia coli* 为受试菌, 采用体外抑菌圈法追踪抗菌活性部分, 利用各种色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质和谱学数据进行结构鉴定。结果 从麻叶千里光中分离得到5个化合物, 分别鉴定为5-羟基吡啶-2-甲酸甲酯(E-13)、6-羟基-7,7a-二氢-2-(6H)-苯并咪唑酮(E-14)、2-(1,4-二羟基环己烷基)-乙酸(E-16)、3-羟基环己酸(E-17)、4-羟基苯甲醛(B-14)。结论 它们均为从千里光属植物中首次分到。

关键词:麻叶千里光; 千里光属; 抗菌活性成分

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2005)10-1447-04

Antibacterial constituents of *Senecio cannabifolius* (Ⅱ)

WU Bin¹, LIN Wen-hui², GAO Hui-yuan¹, WU Li-jun¹, KIM Chulsa³

(1. School of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 2. School of Pharmacy, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 3. Faculty of Agriculture Kochi University, Nankoku 783-8502, Japan)

Abstract: **Objective** To study the antibacterial constituents of *Senecio cannabifolius*. **Methods** The antibacterial effect of all the extracts was tested *in vitro* with *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* (Gram-positive bacilli), and *Escherichia coli* (Gram-negative bacillus). Chemical constituents were isolated by chromatography. Physicochemical characters and spectroscopic analyses were employed for their

收稿日期: 2005-01-06

基金项目: “十五”国家重大科技专项资助项目(2003AA2Z3257)

*通讯作者 吴立军 Tel: (024)23843711-3330 E-mail: wulijun_111@hotmail.com