

• 化学成分 •

桐花树化学成分研究

张道敬¹, 张 德^{2,3}, 吴 军²

(1. 生物反应器工程国家重点实验室 华东理工大学海洋生化工程研究所, 上海 200237; 2. 中国科学院南海海洋研究所 广东省海洋药物重点实验室, 广东 广州 510301; 3. 中国科学院南海海洋研究所 海南省热带海洋生物技术重点实验室, 海南 三亚 572000)

摘要:目的 研究桐花树的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱法分离纯化, 薄层色谱及波谱法进行结构鉴定。结果 从桐花树树皮的乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位分得6个化合物, 其结构鉴定为 16 α , 28-dihydroxyl-3-oxo-12-oleanene (I)、5-*O*-methylembelin (II)、甾醇(III)、 α -菠甾醇(IV)、岩藻甾醇(V)、棕榈酸(VI)。结论 化合物 I 为新三萜化合物, 命名为桐花树素(aegicornin), III~VI均为首次从该植物中分离得到。

关键词:桐花树; 三萜; 桐花树素; 甾体

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)11-1601-03

Chemical constituents of mangrove plant *Aegiceras corniculatum*ZHANG Dao-jing¹, ZHANG Si^{2,3}, WU Jun²

(1. State Key Laboratory of Bioreactor Engineering, Institute of Marine Bioprocess Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Marine Materia Medica, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 3. Hainan Key Laboratory of Tropical Marine Biotechnology, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Sanya 572000, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in ethyl acetate fraction from the stem bark of *Aegiceras corniculatum*. **Methods** The compounds were isolated by silica gel column chromatography and their structures were elucidated by means of spectral analyses. **Results** Six compounds were identified as 16 α , 28-dihydroxyl-3-oxo-12-oleanene (I), 5-*O*-methylembelin (II), stigasterol (III), α -spinosterol (IV), fucosterol (V), palmitic acid (VI). **Conclusion** Compound I is a new triterpene named as aegicornin and compounds III–VI are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Aegiceras corniculatum* (L.) Blanco; triterpene; aegicornin; steroids

桐花树 *Aegiceras corniculatum* (L.) Blanco 为紫金牛科蜡炔果属, 灌木或小乔木, 分布于广东、广西、福建及南海诸岛, 生于海边潮水涨落的淤泥滩上, 为红树林组成树种之一, 有时亦成纯林。桐花树树皮和种子有毒, 可以用来毒鱼^[1]。桐花树主要次生代谢产物为三萜、黄酮、甾类化合物^[2~4]。笔者研究了海南三亚附近海域有毒药用红树植物桐花树的化学成分, 前文报道从中分离鉴定出 16 α -hydroxyl-3, 28-epoxyolean-3-one, embelinone, aegicerin 等^[4,5]。在深入的研究中, 本实验又从醋酸乙酯部位分离得到6个单体化合物: 16 α , 28-dihydroxyl-3-

oxo-12-oleanene (I)、5-*O*-methylembelin (II)、甾醇(III)、 α -菠甾醇(IV)、岩藻甾醇(V)、棕榈酸(VI)。其中化合物 I 为新三萜化合物, 命名为桐花树素(aegicornin), 化合物 III~VI均为首次从该植物中分离得到。

化合物 I 为无色针晶, 易溶于正己烷、氯仿、醋酸乙酯, 溶于热甲醇, 难溶于水, Liebermann-Burchard 试验呈阳性反应。EI-MS 测定相对分子质量为 456, HR-MS 测定值为 456.358 921, 分子式为 C₃₀H₄₈O₃ (计算值: 456.360 346), 不饱和度为 7。IR 显示分子中有羟基 (3 395 cm⁻¹) 和羰基 (1 704

收稿日期: 2007-03-25

基金项目: 重大基础研究前期研究专项项目 (2005CCA04800); 广东省团队基金资助项目 [粤科基 (2003) 11]

作者简介: 张道敬 (1975-), 男, 山东郑城人, 讲师, 博士, 主要从事天然产物化学研究。 Tel: (021) 64252104 Fax: (021) 64252104 E-mail: djz@ecust.edu.cn

cm^{-1}), EI-MS 断裂碎片 $439[\text{M}-\text{OH}]^+$ 也说明分子中存在羟基取代基。 ^{13}C -NMR 显示有 30 个碳原子, DEPT 谱提示分子中存在 1 个仲羟基、1 个叔羟基和 1 个羰基, ^1H -NMR 显示在高场有 7 个角甲基信号, 推测该化合物为五环三萜类化合物。同时, ^1H -NMR 显示 5.34 有单个氢信号, 且裂分为 t ($J=3.5\text{ Hz}$), 且 $\delta_{\text{C}} 122.6(\text{d})$ 和 $145.3(\text{s})$ 推测 C-12 存在 1 个双键, 在 HMBC 中, H-11ax ($\delta 1.85$) 和 H-15eq ($\delta 1.92$) 均与 $\delta_{\text{C}} 145.3$ 存在远程相关, 表明双键在 C-12 和 C-13 位置。化合物 I 与文献报道化合物 primulagenin A^[6] 和 schimperinone^[7] 骨架相似, 所不同的是, 化合物 primulagenin A 中 3 位和 16 位均为羟基取代, 而化合物 schimperinone 中 3 位为羟基 ($\delta_{\text{H}} 3.32$) 取代和 16 位为羰基 ($\delta_{\text{C}} 213.2$) 取代。化合物 I 的 ^{13}C -NMR 显示羰基信号化学位移在 $\delta_{\text{C}} 217.7$, 在 HMBC 中, $\delta_{\text{C}} 217.7$ 与 Me-23 ($\delta 1.08$)、Me-24 ($\delta 1.06$) 和 H-2 ($\delta 2.43, 2.51$) 有强相关, 说明羰基位置在 3 位; C-16 ($\delta_{\text{C}} 74.8$) 与 H-28 ($\delta 3.33$) 和 H-15 ($\delta 1.92$) 有强相关。在 NOE 差谱中, 当选择照射 H-16 ($\delta 4.05$) 时, H-15eq ($\delta 1.92$) 和 H-28 ($\delta 3.33$) 信号增益, 表明 C-16 上羟基为 α 构型; 同时 C-16 ($\delta_{\text{C}} 74.8$) 也说明 C-16 所连羟基为 α 构型^[8]。化合物的结构式见图 1。

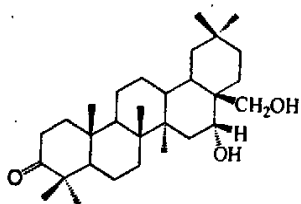


图 1 化合物 I 的结构式

Fig. 1 Structure of compound I

1 仪器与材料

熔点测定用 X₄ 双目镜熔点测定仪测定; EI-MS 用岛津 QP5050A 及 QP2010 型气相色谱-质谱联用仪; 核磁共振用 Bruker AM-500 型核磁共振仪 (TMS 内标) 测定。HSG-F254 薄层色谱硅胶板购自烟台市化学工业研究所, 柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产。样品 (标本号 GLMMM004) 采自海南三亚, 由中国科学院南海海洋研究所张偲研究员鉴定为桐花树 *A. corniculatum*。

2 提取与分离

桐花树树皮 3 kg 风干粉碎, 95% 乙醇室温浸泡提取 3 次, 每次 72 h, 减压浓缩, 得浸膏, 用蒸馏水混悬, 分别用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取。将醋酸

乙酯部分浸膏 24 g 经硅胶柱色谱分离, 以正己烷-醋酸乙酯 (99:1~2:1) 进行梯度洗脱并重结晶得到化合物 I~VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 16 α , 28-dihydroxyl-3-oxo-12-oleanene, 无色针晶 (氯仿), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -20.0^\circ (\text{CDCl}_3, c 0.75)$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$: 3395 (OH), 2934, 2856, 1704 (C=O), 1642 (C=C), 1591, 1461, 1383, 1281, 1080, 1022, 799。 ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.91~0.92 (6H, s, Me-29, 30), 0.98 (3H, s, Me-26), 1.06 (6H, s, Me-24, 25), 1.08 (3H, s, Me-23), 1.35 (3H, s, Me-27), 1.21~1.85 (m, 14H), 1.85 (1H, ddd, $J=18.8, 11.60, 4.0\text{ Hz}$, H-11ax), 1.88 (1H, m, H-7ax), 1.92 (1H, d, $J=16.0\text{ Hz}$, H-15eq), 1.95 (1H, ddd, $J=17.8, 7.0, 3.6\text{ Hz}$, H-11eq), 2.07 (1H, t, $J=12.5\text{ Hz}$, H-19), 2.43 (1H, ddd, $J=15.5, 7.5, 4.0\text{ Hz}$, H-2), 2.51 (1H, ddd, $J=17.5, 7.5, 2.5\text{ Hz}$, H-2), 3.33 (2H, t, $J=10.5\text{ Hz}$, H-28), 4.05 (1H, d, $J=10.5\text{ Hz}$, H-16), 5.34 (1H, t, $J=3.5\text{ Hz}$, H-12)。 ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 39.7 (C-1), 34.1 (C-2), 217.7 (C-3), 47.6 (C-4), 55.2 (C-5), 19.4 (C-6), 32.2 (C-7), 40.5 (C-8), 48.8 (C-9), 36.9 (C-10), 24.1 (C-11), 122.6 (C-12), 145.3 (C-13), 42.7 (C-14), 35.3 (C-15), 74.8 (C-16), 41.8 (C-17), 48.3 (C-18), 46.5 (C-19), 31.6 (C-20), 37.0 (C-21), 31.3 (C-22), 28.2 (C-23), 15.7 (C-24), 15.4 (C-25), 18.0 (C-26), 27.3 (C-27), 70.8 (C-28), 33.8 (C-29), 25.2 (C-30)。EI-MS m/z : (丰度, 70 eV): 456 [M]⁺ (45), 439 [$\text{M}-\text{OH}$]⁺ (22), 248 (70), 235 (100), 203 (56)。HR-MS m/z : 测定值为 456.358 921, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ (计算值: 456.360 346)。

化合物 II: 无色晶体 (丙酮), EI-MS (m/z): 308, 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 5.73 (1H, s, H-6), 3.85 (3H, s, OCH_3), 2.32 (2H, t, $J=7.5\text{ Hz}$, H-1'), 1.22~1.42 (18H, m, H-2'-10'), 0.85 (3H, t, $J=6.6\text{ Hz}$, H-11'); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 174.9 (C-4), 178.1 (C-1), 164.1 (C-5), 151.1 (C-2), 133.2 (C-3), 101.8 (C-6), 57.1 (OCH_3), 22.7 (C-1'), 28.2~31.9 (C-2'-9'), 23.9 (C-10'), 14.1 (C-11')。以上数据与文献报道^[3]一致, 故化合物 II 鉴定为 5-O-methylembelin。

化合物 III: 无色针晶 (氯仿), EI-MS (m/z): 412

(M^+), 分子式为 $C_{29}H_{48}O$ 。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据与文献报道^[9]一致, 故化合物Ⅲ鉴定为豆甾醇。

化合物Ⅳ: 无色针晶(丙酮), EI-MS (m/z): 412 (M^+), 分子式为 $C_{29}H_{48}O$ 。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据与文献报道^[9]一致, 故化合物Ⅳ鉴定为 α -蒎甾醇。

化合物Ⅴ: 无色针晶(丙酮), 分子式为 $C_{29}H_{48}O$, 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ : 0.73 (3H, 18- CH_3), 1.02 (6H, d, $J=6.5$ Hz, 26, 27- CH_3), 1.03 (3H, d, $J=6.5$ Hz, 21- CH_3), 1.05 (3H, 19- CH_3), 1.61 (3H, 29- CH_3), 2.25 (1H, m, H-25), 3.56 (1H, m, 3 α -H), 5.22 (1H, t, $J=6.7$ Hz, H-28), 5.39 (1H, br, d, H-6); 根据 EI-MS (m/z): 412 (M^+), 397 (M^+-CH_3), 379 ($M^+-CH_3-H_2O$), 314 (基峰), 271 ($M^+-SC-2H$) 和 231 (D 环裂解), 与文献报道^[10]一致, 故化合物Ⅴ鉴定为岩藻甾醇。

化合物Ⅵ: 白色片状晶体(正己烷-醋酸乙酯), mp 60~62 °C。EI-MS m/z : 256 (M^+)。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 200~2 600 (OH), 1 695 (C=O)。 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) 显示有 CH_3-CH_2 -片段: δ 0.88 (3H, t, $J=7.0$ Hz), 1.62 (2H, q, $J=7.0$ Hz); 较低场的 CH_2 : 2.35 (2H, t, $J=7.5$ Hz) 和 1.28 (24H, brs) 说明该化合物为长链脂肪酸类化合物, 经与对照品比较(mp, TLC, IR), 化合物Ⅵ鉴定为棕榈酸。

桐酸。

References:

- [1] Gomez E, Cruz-Giron O D L. Toxicants from mangrove plants. V. Isolation of the piscicide, 2-hydroxy-methoxy-3-undecyl-1, 4-benzquinone from *Aegiceras corniculatum* [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(3): 649-651.
- [2] Rao K V. Chemistry of *Aegiceras majus* Gaertn V - Structure of the triterpene aegicerin [J]. *Tetrahedron*, 1964, 20(4): 973-977.
- [3] Xu M J, Deng Z W, Li M, et al. Chemical constituents from mangrove plant, *Aegiceras corniculatum* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(5): 762-766.
- [4] Zhang D J, Wu J, Zhang S, et al. Oleanane triterpenes from *Aegiceras corniculatum* [J]. *Fitoterapia*, 2005, 76(1): 131-133.
- [5] Zhang D J, Wu J, Zhang S, et al. Chemical constituents from mangrove plant, *Aegiceras corniculatum* [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 2005, 27(11): 1308-1310.
- [6] Ohtani K, Mavi S, Hostettmann K. Molluscicidal and antifungal triterpenoid saponins from *Rapanea melanophloeos* leaves [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33: 83-86.
- [7] Machocho A K, Kiprono P C, Grinberg S, et al. Pentacyclic triterpenoids from *Embelia schimperi* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62: 573-577.
- [8] Wang Z J, Zhao Y Y, Chen Y Y, et al. Triterpenoid compounds of *Prunella* genus and their features of ^{13}C -NMR spectroscopy [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2000, 25(10): 583-588.
- [9] Hisashi K, Noriko S, Akiko H, et al. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351-2355.
- [10] Liu H B, Cui Z, Li Y S, et al. Chemical constituents of *Sargassum hemiphllum* [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 1998, 33(8): 464-466.

雷公藤中具有抗癌活性的二萜类化合物

姚 智¹, 高文远¹, 高石喜久², 段宏泉^{3*}

(1. 天津大学药物科学与技术学院, 天津 300072; 2. 日本国立德岛大学药学部, 日本 德岛 7708505;

3. 天津医科大学药学院, 天津 300070)

摘要:目的 研究雷公藤的化学成分及其细胞毒活性。方法 用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱分离, 制备高效液相色谱纯化, 得到单体化合物, 用各种有机波谱鉴定化合物结构; 以 MTT 法测试各化合物的抗癌活性。结果 分离得到 5 个萜类化合物, 鉴定为雷酚萜 L (3-*epi*-triptobenzene B, I)、雷酚萜 B (3 β , 14-dihydroxy-abieta-8, 11, 13-triene, triptobenzene B, II)、雷酚萜 E (wilforol E, III)、雷酚萜酸 (triptohairic acid, IV)、雷酚萜酸甲醚 [11-hydroxy-14-methoxy-18(4 $\rightarrow$ 3)-abeo-abietan-3, 8, 11, 13-tetraen-18-oic-acid, hypoglic acid, V]。结论 化合物 I 为新化合物, 命名为雷酚萜 L (triptobenzene L), 化合物 IV 为首次分离得到。细胞毒实验表明各化合物均有一定的抗癌活性。

关键词:雷公藤; 二萜类; 雷酚萜 L; 抗癌活性

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)11-1603-04

Diterpenes from *Tripterygium wilfordii* and their anti-cancer activities

YAO Zhi¹, GAO Wen-yuan¹, TAKAISHI Yoshihisa², DUAN Hong-quan³

(1. College of Pharmaceuticals and Biotechnology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Faculty

收稿日期: 2007-02-22

* 通讯作者 段宏泉 Tel: (022) 23542838 E-mail: duanhq@tjmu.edu.cn

桐花树化学成分研究

作者：[张道敬](#)，[张偲](#)，[吴军](#)，[ZHANG Dao-jing](#)，[ZHANG Si](#)，[WU Jun](#)
作者单位：[张道敬, ZHANG Dao-jing\(生物反应器工程国家重点实验室, 华东理工大学海洋生化工程研究所, 上海, 200237\)](#)，[张偲, ZHANG Si\(中国科学院南海海洋研究所, 广东省海洋药物重点实验室, 广东, 广州, 510301; 中国科学院南海海洋研究所, 海南省热带海洋生物技术重点实验室, 海南, 三亚, 572000\)](#)，[吴军, WU Jun\(中国科学院南海海洋研究所, 广东省海洋药物重点实验室, 广东, 广州, 510301\)](#)
刊名：[中草药](#) **ISTIC** **PKU**
英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年，卷(期)：2007, 38(11)
被引用次数：2次

参考文献(10条)

1. [Gomez E;Cruz-Giron O D L](#) [Toxicants from mangrove plants.V.Isolation of the piscicide,2-hydroxy-methoxy-3-undecyl-1,4-benzquinone from Aegiceras corniculatum](#)[外文期刊] 1989(03)
2. [Rao K V](#) [Chemistry of Aegiceras majus Gaertn V -Structure of the triterpene aegicerin](#)[外文期刊] 1964(04)
3. [Xu M J;Deng Z W;Li M](#) [Chemical constituents from mangrove plant,Aegiceras corniculatum](#)[外文期刊] 2004(05)
4. [Zhang D J;Wu J;Zhang S](#) [Oleanane triterpenes from Aegiceras corniculatum](#)[外文期刊] 2005(01)
5. [Zhang D J;Wu J;Zhang S](#) [Chemical constituents from mangrove plant:Aegiceras corniculatum](#)[期刊论文]-[中成药](#) 2005(11)
6. [Ohtani K;Mavi S;Hostettmann K](#) [Molluscicidal and antifungal triterpenoid saponins from Rapanea melanophloeos leaves](#)[外文期刊] 1993
7. [Machocho A K;Kiprono P C;Grinberg S](#) [Pentacyclic triterpenoids from Embelia schimperi](#)[外文期刊] 2003
8. [Wang Z J;Zhao Y Y;Chen Y Y](#) [Triterpenoid compounds of Prunella genus and their features of 13C-NMR spectroscopy](#)[期刊论文]-[中国中药杂志](#) 2000(10)
9. [Hisashi K;Noriko S;Akiko H](#) [Sterol glucosides from Prunella vulgaris](#)[外文期刊] 1990(07)
10. [Liu H B;Cui Z;Li Y S](#) [Chemical constituents of Sargassum hemiphllum](#) 1998(08)

本文读者也读过(10条)

1. [徐佳佳. 龙盛京. XU Jia-jia. LONG Sheng-Jing](#) [桐花树化学成分及其生物活性作用的研究进展](#)[期刊论文]-[时珍国医国药](#)2006, 17(12)
2. [张道敬. 吴军. 张偲. 肖志会. 黄建设. ZHANG Dao-jing. WU Jun. ZHANG Si. XIAO Zhi-hui. HUANG Jian-she](#) [红树药用植物桐花树化学成分的研究](#)[期刊论文]-[中成药](#)2005, 27(11)
3. [郑喆. 裴月湖. ZHENG Zhe. PEI Yue-hu](#) [卵叶海桑化学成分的分离与鉴定](#)[期刊论文]-[沈阳药科大学学报](#) 2008, 25(1)
4. [高桂娟. 李志丹. 韩瑞宏. 关见留. GAO Gui-juan. LI Zhi-dan. HAN Rui-hong. GUAN Jian-liu](#) [桐花树研究进展](#)[期刊论文]-[热带农业科学](#)2009, 29(7)
5. [张道敬. 张偲. 吴军. 黄建设. 田艳. 徐鲁荣. ZHANG Dao-jing. ZHANG Si. WU Jun. Huang Jian-she. TIAN Yan. XU Lu-rong](#) [桐花树五环三萜化学成分的研究](#)[期刊论文]-[天然产物研究与开发](#)2005, 17(3)
6. [陈铁寓. 龙盛京](#) [红树植物秋茄化学成分和药理活性研究](#)[会议论文]-2006

7. [高桂娟](#), [韩瑞宏](#) [桐花树 \(Aegiceras corniculatum\) 在重金属胁迫下的响应机制研究进展](#) [期刊论文]-[安徽农学通报](#) 2009, 15 (14)
8. [丁海荣](#), [洪立洲](#), [王凯](#), [杨智青](#), [Ding Hairong](#), [Hong Lizhou](#), [Wang Kai](#), [Yang Zhiqing](#) [耐盐植物海滨锦葵研究进展](#) [期刊论文]-[安徽农学通报](#) 2008, 14 (13)
9. [陈铁寓](#), [龙盛京](#), [CHEN Tie-yu](#), [LONG Sheng-jing](#) [红树植物秋茄茎皮的化学成分](#) [期刊论文]-[华西药学杂志](#) 2006, 21 (2)
10. [段文芳](#), [石贵玉](#), [秦丽凤](#), [康浩](#) [镉胁迫对桐花树光合·蒸腾作用及保护酶活性的影响](#) [期刊论文]-[安徽农业科学](#) 2008, 36 (4)

引证文献(2条)

1. [段博文](#), [戴聪杰](#), [李元跃](#), [黎中宝](#), [陈融斌](#), [王雷](#), [周攀](#), [李强](#) [福建九龙江桐花树和白骨壤凋落物的营养价值](#) [期刊论文]-[泉州师范学院学报](#) 2011 (2)
2. [高桂娟](#), [李志丹](#), [韩瑞宏](#), [关见留](#) [桐花树研究进展](#) [期刊论文]-[热带农业科学](#) 2009 (7)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200711001.aspx