

海芒果茎皮化学成分的研究

张小坡^{1,2}, 张俊清^{2,3*}, 刘明生^{2,3}, 裴月湖^{1*}

(1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 海南医学院药理学系, 海南 海口 571101;

3. 海南省热带药用植物研究开发重点实验室, 海南 海口 571101)

摘要:目的 研究海芒果 *Cerbera manghas* 茎皮的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱分离其化学成分, 通过理化数据测定和波谱技术分析确定所得化合物的结构。结果 从海芒果茎皮 95% 乙醇提取物中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为: 降毛茛菪碱(norviburtinal, I)、海芒果醛(cerbinal, II)、5 α -豆甾-3,6-二酮(III)、 β -谷甾醇(IV)、 α -香树脂醇(V)、棕榈酸(VI)、水杨酸(VII)、胡萝卜苷(VIII)、黄夹环烯醚萜苷(theviridoside, IX)、D-葡萄糖(X)。结论 化合物 I、II、V~VII、X 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 IV、VIII 为首次从该植物中分离得到。

关键词:海芒果; 红树林植物; 夹竹桃科; 化学成分

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2008)08-1138-03

海芒果 *Cerbera manghas* L. 为红树林植物, 属于夹竹桃科, 海芒果属 *Cerbera* L., 又名海檬果, 常绿小乔木, 分布于日本、印度、中国、澳大利亚的热带地区, 在我国主产于广东、广西、海南、台湾等地, 其树皮、叶、乳汁药用有催吐、泻下、止痒之效^[1]。国外学者已对此种植物的化学成分进行了研究, 从中分离出强心苷类、木脂素类、环烯醚萜类、降单萜类、黄酮类等化合物^[2,3]。迄今为止, 关于我国海芒果茎皮化学成分的研究尚未见文献报道。本实验报道了产自中国海南岛海芒果茎皮的化学成分, 得到 10 个化合物, 分别鉴定为: 降毛茛菪碱(norviburtinal, I)、海芒果醛(cerbinal, II)、5 α -豆甾-3,6-二酮(III)、 β -谷甾醇(IV)、 α -香树脂醇(V)、棕榈酸(VI)、水杨酸(VII)、胡萝卜苷(VIII)、黄夹环烯醚萜苷(theviridoside, IX)、D-葡萄糖(X)。其中, 化合物 I、II、V~VII、X 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 IV、VIII 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

XT-5 显微熔点测定仪, JASCO-FT-IR-4100 型红外分光光度仪, UV-1600 紫外可见光分光光度计, 核磁共振用 Bruker-arx-300 型核磁共振仪测定, 薄层色谱和柱色谱用硅胶由青岛海洋化工厂生产, Sephadex LH-20 由 Pharmacia Biotech(瑞典)生产, 普通色谱用试剂均为分析纯, 为中国医药集团上海化学试剂公司生产。氘代试剂由中国科学院武汉波谱公司生产, 所用药材由中国医学科学院药用植

物研究所海南分所提供, 经陈伟平研究员鉴定为夹竹桃科植物海芒果 *Cerbera manghas* L.

2 提取和分离

药材茎皮 10 kg, 阴干, 粉碎后用 95% 乙醇回流提取, 提取液减压浓缩后得浸膏 2 kg, 用水混悬后分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇依次萃取, 得石油醚萃取部分浸膏(120 g)、氯仿萃取部分浸膏(100 g)、醋酸乙酯萃取部分浸膏(98 g)及正丁醇萃取浸膏(90 g)。石油醚萃取部分(100 g)经反复硅胶柱色谱分离得到化合物 I(8 mg)、II(30 mg)、III(70 mg)、IV(30 mg)、V(20 mg)、VI(6 mg); 醋酸乙酯萃取部分(100 g)经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇溶剂系统梯度洗脱后粗分为 5 个流分(Fr. A~E)。经反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 柱色谱, 从 Fr. B 中分离得到化合物 VII(10 mg), Fr. C 中分离得到化合物 VIII(20 mg)及 Fr. D 中分离得到化合物 IX(20 mg)和化合物 X(15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色针晶(氯仿), mp 184~186 °C (甲醇), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 246, 291, 330. IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 1 650(C=O), 1 460(CH₂), 1 396, 1 117, 1 023(C-O), 975. ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) δ : 9.92(1H, s, H-10), 9.23(1H, s, H-1), 7.86(1H, d, J=3.3 Hz, H-3), 6.56(1H, d, J=3.3 Hz, H-4), 7.32(1H, d, J=2.1 Hz, H-6), 7.80(1H, d, J=2.1 Hz, H-7). ¹³C-NMR(75 MHz, CDCl₃) δ : 184.8(C-10), 151.2

收稿日期: 2007-11-26

基金项目: 海南省自然科学基金项目(80561)

作者简介: 张小坡(1982-), 男, 河北石家庄人, 博士研究生。E-mail: z_xp1412@163.com

* 通讯作者 裴月湖 Tel: (024)23986483 E-mail: peiyueh@vip.163.com 张俊清 Tel: (0898)66895337

(C-1), 146.3 (C-7), 143.3 (C-3), 134.6 (C-5), 124.2 (C-9), 123.2 (C-8), 111.2 (C-4), 110.6 (C-6)。以上数据与文献报道的 norviburtinal 光谱数据一致^[4], 故鉴定化合物 I 为 norviburtinal。

化合物 II: 黄色针晶(氯仿), mp 182~183 °C (甲醇), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 254, 285, 290, 340, 430。IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 2 924, 2 853 (CH₂), 1 725 (C=O), 1 638 (C=C), 1 390, 1 270 (C=C), 1 065 (C-O)。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 9.93 (1H, s, H-10), 9.14 (1H, s, H-1), 8.49 (1H, s, H-3), 7.91 (1H, d, $J=3.3$ Hz, H-7), 7.10 (1H, d, $J=3.3$ Hz, H-6), 3.98 (3H, s, -OMe)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 185.1 (C-10), 164.7 (C-11), 149.7 (C-1), 148.2 (C-3), 148.0 (C-7), 130.3 (C-5), 125.0 (C-9), 124.3 (C-8), 115.0 (C-4), 113.5 (C-6), 52.5 (-OMe)。以上数据与文献报道的 cerbinal 光谱数据基本一致^[5], 故鉴定化合物 II 为 cerbinal。

化合物 III: 无色针晶(丙酮), mp 178~182 °C (丙酮), IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 2 961 (CH₂), 1 707 (C=O), 1 457 (CH₃), 1 289 (C=C), 1 020 (C-O)。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.67 (3H, s, 18-CH₃), 0.92 (3H, d, $J=6.4$ Hz, 21-CH₃), 0.80~0.87 (9H, m, 26, 27, 29-3CH₃), 0.96 (3H, s, 19-CH₃)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 11.9 (C-29), 12.0 (C-19), 12.5 (C-18), 18.6 (C-21), 18.9 (C-27), 19.8 (C-26), 21.6 (C-11), 23.0 (C-28), 24.0 (C-15), 26.0 (C-23), 28.0 (C-16), 29.0 (C-25), 33.7 (C-22), 36.0 (C-20), 37.0 (C-4), 37.4 (C-8), 38.0 (C-12), 38.0 (C-1), 39.3 (C-2), 41.2 (C-10), 42.9 (C-13), 45.7 (C-24), 46.6 (C-7), 53.4 (C-9), 55.9 (C-14), 56.5 (C-17), 57.5 (C-5), 209.2 (C-3), 211.4 (C-6)。以上数据与文献报道的 5 α -豆甾-3,6-二酮光谱数据基本一致^[6], 故鉴定化合物 III 为 5 α -豆甾-3,6-二酮。

化合物 IV: 无色针晶(氯仿), mp 135~137 °C (氯仿), Liebermann-Burchard 反应阳性。将其与 β -谷甾醇对照品比较, TLC 中 R_f 值及显色行为一致, 与对照品混合熔点不下降, 故鉴定化合物 IV 为 β -谷甾醇。

化合物 V: 白色针晶(氯仿), mp 180~182 °C (氯仿)。Liebermann-Burchard 反应阳性。TLC 检测 R_f = 0.55 (石油醚-丙酮, 体积比为 5:1)。IR、¹H-NMR 数据与文献报道的 α -香树脂醇一致^[7], 故鉴定化合物 V 为 α -香树脂醇。

化合物 VI: 白色粉末(氯仿), mp 62~64 °C (氯

仿), TLC 检查, 与棕榈酸的 R_f 值相同。IR、¹H-NMR 数据与文献报道的棕榈酸一致^[8], 故鉴定化合物 VI 为棕榈酸。

化合物 VII: 无色针晶(甲醇), mp 157~159 °C (丙酮)。IR、¹H-NMR 数据与文献报道的水杨酸光谱数据基本一致^[9], 故鉴定化合物 VII 为水杨酸。

化合物 VIII: 白色粉末(甲醇), mp 289~292 °C (甲醇), Liebermann-Burchard 反应阳性。将其与胡萝卜苷对照品比较, TLC 中 R_f 值及显色行为一致, 与对照品混合后熔点不下降, 故鉴定化合物 VIII 为胡萝卜苷。

化合物 IX: 无色油状物, 易溶于甲醇。Molish 反应阳性, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 240。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ : 5.28 (1H, d, $J=6.1$ Hz, H-1), 7.40 (1H, s, H-3), 2.68 (2H, brs, H-6), 5.59 (1H, brs, H-7), 2.76 (1H, d, $J=6.1$ Hz, H-9), 4.10 (1H, brd, $J=15.5$ Hz, H-10a), 3.91 (1H, brd, $J=15.5$ Hz, H-10b), 4.45 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 3.64 (3H, s, -OCH₃), 3.00~3.20 (3H, m, H-2'~4'), 3.44 (1H, m, H-5'), 3.66 (1H, d, $J=14.0$ Hz, H-6a'), 3.40 (1H, d, $J=14.0$ Hz, H-6b')。 ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ : 95.9 (C-1), 152.3 (C-3), 114.2 (C-4), 76.5 (C-5), 45.6 (C-6), 124.9 (C-7), 141.5 (C-8), 56.3 (C-9), 59.6 (C-10), 166.6 (C-11), 51.4 (-OMe), 98.7 (C-1'), 73.5 (C-2'), 77.6 (C-3'), 70.4 (C-4'), 75.1 (C-5'), 61.4 (C-6')。以上数据与文献报道的 theviridoside 光谱数据基本一致^[10], 故鉴定化合物 IX 为 theviridoside。

化合物 X: 无色针晶(甲醇), mp 84~87 °C (甲醇), Molish 反应阳性。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道的 D-葡萄糖光谱数据基本一致^[11], 故鉴定化合物 X 为 D-葡萄糖。

参考文献:

- [1] 广东植物研究所. 海南植物志 [M]. 第3卷. 北京: 科学出版社, 1974.
- [2] Yamauchi T, Abe F, Wan Alfred S C. Cardenolide monoglycoside from the leaves of *Cerbera odollam* and *Cerbera manghas* L. (*Cerbera* ■) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(7): 2744-2749.
- [3] Abe F, Yamauchi T, Wan Alfred S C. Studies on *Cerbera* ■. Cerberalignans J-N and triligans from stems of *Cerbera manghas* L. [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(12): 3473-3476.
- [4] Kumar U S et al. Free-radical-scavenging and xanthine oxidase inhibitory constituents from *Stereospermum personatum* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68: 1615-1621.
- [5] Abe F, Yamauchi T, Hikaru O. Studies on *Cerbera* ■. Cerbinal and its derivatives yellow pigments in the bark of *Cerbera manghas* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1977, 25(12):

- 3422-3424.
- [6] 李国玉,王金辉,李 铄. 苦马豆果皮的甾醇类成分研究[J]. 中草药, 2003, 34(5): 392-393.
- [7] 田景奎,邹忠梅,刘 安,等. 黄连花化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(4): 283-284.
- [8] 王 莉,肖红斌,梁鑫淼. 天麻化学成分研究[J]. 中草药, 2003, 34(7): 584-585.
- [9] 刘明韬,韩志超,章 漳,等. 龙胆的化学成分研究[J]. 沈阳药科大学学报, 2005, 22(2): 103-104.
- [10] Abe F, Yamauchi T, Saharan S. Minor iridoids from *Thevetia peruviana* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38: 793-794.
- [11] 徐任生,叶 阳,赵维明. 天然产物化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.

银耳孢子多糖TFA结构的研究

徐文清^{1,2},高文远^{1*},王雪姣²

(1. 天津大学药学院,天津 300070; 2. 中国医学科学院放射医学研究所,天津 300192)

摘要:目的 研究从银耳孢子粉 *Tremella fuciformis* 中提取分离所得中性多糖银耳孢子多糖 A(TFA) 的结构特征。方法 利用糖组成分析、甲基化、还原水解乙酰化及 GC-MS、NMR 分析, 确证其结构。结果 TFA 的相对分子质量为 73 000, 糖组成分析显示由半乳糖、甘露糖、葡萄糖和 2 个七碳糖组成。多糖 TFA 的甲基化产物, 经水解、还原、乙酰化, 通过 GC-MS 分析表明, 主要含有 1,6 连接的半乳糖, 不同位置连接的甘露糖, 另外还有 2 个七碳糖, 末端为端基连接的甘露糖和葡萄糖。结论 TFA 为一多分支的结构复杂的新结构杂多糖, 为首次发现。

关键词: 银耳; 多糖; 七碳糖; 甲基化分析

中图分类号: O636.1; Q539

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)08-1140-03

银耳 *Tremella fuciformis* Berk. 是一种高等真菌, 属于有隔担子菌亚纲银耳科。银耳是世界公认的珍贵食用菌和重要药材, 具有润肺滋阴的作用。银耳的现代研究起步较晚, 从 20 世纪 60 年代晚期才有报道。从 20 世纪 70 年代开始, 国内外对银耳化学成分的研究主要集中在多糖上。目前从银耳子实体中得到银耳多糖有酸性杂多糖、中性杂多糖^[1~4]。大量生物实验表明, 银耳多糖具有提高免疫功能, 抑制肿瘤、抗放射等生物活性^[5~8]。从银耳孢子粉中, 我国学者吴梧桐提取得到 3 种多糖, 仅对其单糖组成进行了研究, 对其详细结构未见报道^[9,10]。本实验从银耳孢子粉中水提得到一种均一体中性多糖, 与以往报道相比, 其单糖组成不同, 笔者对其结构进行了详细研究, 发现该多糖为一多分支的结构复杂的新结构杂多糖, 为首次发现。药理实验表明该多糖具有预防放射损伤的作用。

1 实验部分

1.1 材料和仪器: 单糖对照品葡萄糖、阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖、岩藻糖、木糖、鼠李糖均为 Pharmacia 公司出品。多糖相对分子质量分布测定所用的标准品为 Dextran 系列, Sephadex G-200 和 DEAE-Dextran gel A-25 均为 Pharmacia 公司出品。硼氢化

钠、三氟乙酸、碘甲烷、二甲基亚砷均为国产试剂 (AR) 级。二甲基亚砷, 加 4A 的分子筛干燥后重蒸, 碘甲烷用前重蒸。

气相色谱仪为 Shimadzu-9A 型。气质联用仪为 Shimadzu GC-MS-OP2010。核磁共振仪为 Unity-Plus400, 红外光谱仪为 MAGNA-560 FT-IR, 旋光仪为 MC241, 高效液相色谱仪为 Shimadzu LC-10A, 柱 TSK G 4000PWXL (300 mm × 6 mm), 监测器 Shodex。银耳孢子粉由中国医学科学院生物技术研究所药厂提供, 由天津中医药大学张丽娟教授鉴定。

1.2 提取与分离: 取 150 g 银耳孢子发酵粉, 用 3 L 水煮提 5 h, 冷却至室温后, 将提取液离心。提取后的残渣再用水煮提, 冷却后离心, 合并 2 次上清液, 浓缩至微黏稠, 加 3 倍量乙醇, 静置后抽滤取沉淀。沉淀用少许乙醚洗, 置真空干燥器中干燥, 得粗多糖 80 g。取 10 g 粗多糖, 加 500 mL 蒸馏水, 加热溶解, Sevage 法除蛋白质, 茚三酮法检测至无蛋白质为止。取除尽蛋白质的溶液浓缩, 加 3 倍量乙醇, 静置后抽滤取沉淀, 得精制银耳多糖 5.25 g。取 3 g 精制银耳多糖, 经 DEAE-Dextran gel A-25 分离, 得到 2 个银耳多糖, 分别经 Sephadex G-150 分离后, 透析,

收稿日期: 2007-11-26

基金项目: 天津市科技发展计划应用基础重点项目 (033801711)

作者简介: 徐文清, 女, 研究员。Tel: (022) 85683049 E-mail: xuwenqing67@yahoo.com.cn

* 通讯作者 高文远 Tel: 13312076345 E-mail: pharmgao@tju.edu.cn

海芒果茎皮化学成分的研究

作者: 张小坡, 张俊清, 刘明生, 裴月湖
作者单位: 张小坡(沈阳药科大学中药学院, 辽宁沈阳, 110016;海南医学院药理学系, 海南海口, 571101), 张俊清, 刘明生(海南医学院药理学系, 海南海口, 571101;海南省热带药用植物研究开发重点实验室, 海南海口, 571101), 裴月湖(沈阳药科大学中药学院, 辽宁沈阳, 110016)
刊名: 中草药 **ISTIC PKU**
英文刊名: CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS
年, 卷(期): 2008, 39(8)
被引用次数: 4次

参考文献(11条)

1. 广东植物研究所 海南植物志 1974
2. Yamauchi T;Abe F;Wan Alfred S C Cardenolide monoglycoside from the leaves of Cerbera odollam and Cerbera manghas L. (Cerbera III) 1987(07)
3. Abe F;Yamanchi T;Wan Alfred S C Studies on Cerbera IX. Cerberalignans J-N and trilignans from stems of Cerbera manghas L 1989(12)
4. Kumar U S Free-radical-scavenging and xanthine oxidase inhibitory constituents from Stereospermum personatum 2005
5. Abe F;Yamauchi T;Hikaru O Studies on Cerbera II. Cerbinal and its derivatives yellow pigments in the bark of Cerbera rnanghas L 1977(12)
6. 李国玉;王金辉;李铎 苦马豆果皮的甾醇类成分研究[期刊论文]-中草药 2003(05)
7. 田景奎;邹忠梅;刘安 黄连花化学成分研究[期刊论文]-中国中药杂志 2002(04)
8. 王莉;肖红斌;梁鑫淼 天麻化学成分研究[期刊论文]-中草药 2003(07)
9. 刘明韬;韩志超;章漳 龙胆的化学成分研究[期刊论文]-沈阳药科大学学报 2005(02)
10. Abe F;Yamauchi T;Saharan S Minor iridoids from Thevetia peruviana[外文期刊] 1995(3)
11. 徐任生;叶阳;赵维明 天然产物化学 2004

本文读者也读过(9条)

1. 张小波. 林文翰. 邓志威. 张蔚青. 付宏征. 李军. ZHANG Xiao-bo. LIN Wen-han. DENG Zhi-wei. ZHANG Wei-qing. FU Hong-zheng. LI Jun 海芒果叶的化学成分研究[期刊论文]-中草药2006, 37(10)
2. 张秀桥. 沈伟. 陈树和. 刘焱文 大叶蛇葡萄化学成分的研究[期刊论文]-中草药2008, 39(8)
3. 姜禹. 金永日. 张昌壮. 殷宗元. 李绪文. 王皓南. JIANG Yu. JIN Yong-ri. ZHANG Chang-zhuang. YIN Zong-yuan. LI Xu-wen. WANG Hao-nan 京大戟的化学成分[期刊论文]-吉林大学学报(理学版) 2010, 48(5)
4. 林同. 康志方. 张晓东. Lin Tong. Kang Zhifang. Zhang Xiaodong 海芒果6种溶剂提取物对同安钮夜蛾的毒杀作用[期刊论文]-东北林业大学学报2007, 35(3)
5. 王清吉. 姜治平. 王友绍. 何磊. WANG Qing-ji. LOU Zhi-ping. WANG You-shao. HE Lei 厚藤化学成分研究III[期刊论文]-中国药学杂志2008, 43(1)
6. 姚莉韵. 陆阳. 陈泽乃 木芙蓉叶化学成分研究[期刊论文]-中草药2003, 34(3)
7. 方建国. 王少兵. 徐晗. 刘云海. 刘焱文 板蓝根化学成分研究(I)[期刊论文]-中草药2004, 35(8)
8. 潘剑宇. 周媛. 邹坤. 吴军. 李庆欣. 张偲. PAN Jian-yu. ZHOU Yuan. ZOU Kun. WU Jun. LI Qing-xin. ZHANG Si 筒鞘蛇菰的化学成分研究[期刊论文]-中草药2008, 39(3)
9. 叶冠. 彭华. 范明松. 黄成钢. YE Guan. PENG Hua. FAN Ming-song. HUANG Cheng-gang 十齿花化学成分研究[期刊论文]-中草药2008, 39(6)

引证文献(4条)

1. 张小坡. 裴月湖. 刘明生. 康胜利. 张俊清 海杧果叶中有机酸类成分研究[期刊论文]-中草药 2010(11)
2. 张小坡. 裴月湖. 刘明生. 康胜利. 张俊清 海芒果叶中黄酮类成分的研究[期刊论文]-世界科学技术-中医药现代化 2010(3)
3. 周勤梅. 彭成. 李小红. 郭力. 熊亮. 林大胜 广藿香地上部分化学成分研究[期刊论文]-中药材 2013(6)
4. 海杧果化学成分与药理活性研究进展[期刊论文]-中草药 2009(12)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200808007.aspx