

中国海南红树林植物海漆的化学成分研究

徐 捷¹, 邓志威², 林文翰¹, 李青山^{1*}

(1. 山西医科大学药学院, 山西 太原 030001; 2. 北京师范大学分析测试中心, 北京 100072)

摘要:目的 研究红树林植物海漆 *Excoecaria agallocha* 的化学成分。方法 利用柱色谱手段, 结合波谱方法 (EI-MS, 1D NMR) 分离鉴定海漆的化学成分。结果 从红树林植物海漆的石油醚部分分离纯化了 12 个次生代谢产物, 分别鉴定为蒲公英赛酮 (I)、邻苯二甲酰正二丁酯 (II)、 β -香树脂醇 (III)、3-羟基-18-烯-齐墩果烷 (IV)、3-羰基-18-烯-齐墩果烷 (V)、褐藻素 A (脱镁叶绿素 A, VI)、白桦脂醇 (VII)、 β -扶桑甾醇 (VIII)、 β -谷甾醇 (IX)、白桦脂酸 (X)、齐墩果酸 (XI)、熊果酸 (XII)。结论 其中化合物 VII、VIII、X、XII 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 红树林; 海漆; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)11-1704-04

Chemical constituents of mangrove plant *Excoecaria agallocha* in Hainan ProvinceXU Jie¹, DENG Zhi-wei², LIN Wen-han¹, LI Qing-shan¹

(1. School of Pharmaceutical Science, Shanxi Medical University, Taiyuan 030001, China;

2. Analytical Center, Beijing Normal University, Beijing 100072, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents from mangrove *Excoecaria agallocha*.

Methods The chemical constituents were separated and purified by chromatographic methods after solvent extraction and were identified by spectroscopic analyses (EI-MS, 1D NMR). **Results** Twelve compounds were isolated from this plant and identified as: 14-taraxeren-3-one (I), dibutyl phthalate (II), β -amyrin (III), 18-oleanen-3-ol (IV), 18-oleanen-3-one (V), phaeophytin A (VI), betulin (VII), β -rosasterol (VIII), β -sitosterol (IX), betulinic acid (X), oleanolic acid (XI), ursolic acid (XII). **Conclusion** Compounds VII, VIII, X, and XII are isolated from this plant for the first time.

Key words: mangrove; *Excoecaria agallocha* L.; chemical constituents

红树林是生长于热带和亚热带海岸潮间带的一种特有的木本植物群落, 通常生长在港湾河口地区的淤泥滩涂上, 是海滩上特有的森林类型。主要由红树科及一些其他不同科、属, 但具有相同生长环境要求的种类组成。红树林特殊的生长环境使其产生了丰富多样的次生代谢产物^[1]。中国红树植物有 12 科 15 属 26 种 (含 1 变种), 以及半红树植物 9 科 10 属 11 种, 多数红树植物分布于海南、广东、广西、台湾、福建、香港、澳门沿海地区。红树林植物海漆 *Excoecaria agallocha* L. 为大戟科植物, 其树干能分泌白色树汁, 使人的眼睛失明, 乳汁还可以毒鱼^[2]。近年来各国学者对海漆的化学成分进行了研究, 从中分离了一系列的二萜类化合物, 包括有抗 HIV 活性的佛波醇酯等^[3,4]。本实验室研究了海漆

石油醚部分 12 个化合物的分离纯化, 并利用多种波谱学手段 (质谱及核磁共振波谱) 确定了它们的结构, 分别为蒲公英赛酮 (I)、邻苯二甲酰正二丁酯 (II)、 β -香树脂醇 (III)、3-羟基-18-烯-齐墩果烷 (IV)、3-羰基-18-烯-齐墩果烷 (V)、褐藻素 A (脱镁叶绿素 A, VI)、白桦脂醇 (VII)、 β -扶桑甾醇 (VIII)、 β -谷甾醇 (IX)、白桦脂酸 (X)、齐墩果酸 (XI)、熊果酸 (XII), 其中化合物 VII、VIII、X、XII 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

1.1 实验材料: 实验用植物采集于海南省东寨港红树林自然保护区, 经厦门大学林鹏院士鉴定为红树植物海漆 *E. agallocha* L., 样品标本保存于北京大学天然药物与仿生药物国家重点实验室海洋天然产

收稿日期: 2009-03-12

基金项目: 国家高科技计划“863”课题 (2002AA217081)

作者简介: 徐 捷 (1984—), 男, 山西省忻州人, 山西医科大学药学院 2006 级在读硕士, 研究方向为天然药物化学。

E-mail: wyj831121@163.com

* 通讯作者 李青山 Tel: (0351) 4690322 E-mail: qingshanl@yahoo.com

物研究室。

1.2 仪器与设备: Fister-Johns 微量熔点测定仪; MDS-QSTAR 型质谱仪; Bruker Advance 500 型核磁共振仪(TMS 为内标); 色谱用硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为法玛西亚公司产品。

2 提取和分离

干燥植物海漆枝干部分 20.6 kg, 粉碎后用 80% 乙醇冷浸 1 周, 热提 3 次, 合并提取液, 得浸膏 162 g, 浸膏用水分散, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得到石油醚萃取物 8.1 g, 醋酸乙酯萃取物 6.4 g, 正丁醇萃取物 72 g。石油醚萃取物 8.1 g 经过减压柱色谱, 分成 6 个部分, 第 1 部分经过硅胶柱色谱, 再经过 Sephadex LH-20 纯化后分别得到化合物 I (13.4 mg)、II (21 mg)、IV (52.6 mg), 第 2 部分与第 3 部分合并经硅胶柱色谱再经 Sephadex LH-20 后, 正相硅胶再纯化后得到化合物 III (19 mg)、IV (31 mg)、VI (4.3 mg)、VIII (12.7 mg), 第 4 部分经过硅胶柱色谱得到化合物 V (2.2 mg)、IX (692 mg), 第 5 部分与第 6 部分合并从中分离纯化了化合物 VII (32.4 mg)、X (78.2 mg)、XI (50.2 mg)、XII (19.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色无定形粉末(氯仿), mp 245 °C。¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz) δ: 0.83(3H, s, H-28), 0.91(3H, s, H-27), 0.92(3H, s, H-30), 0.96(3H, s, H-29), 1.07(3H, s, H-23), 1.08(3H, s, H-24), 1.09(3H, s, H-25), 1.14(3H, s, H-26), 5.55(1H, dd, $J=2.9, 8.1$ Hz, H-15); ¹³C-NMR(CDCl₃, 125 MHz) δ: 38.3(C-1), 34.1(C-2), 217.6(C-3), 47.7(C-4), 55.8(C-5), 19.9(C-6), 35.1(C-7), 38.8(C-8), 48.7(C-9), 37.7(C-10), 17.4(C-11), 35.8(C-12), 37.7(C-13), 157.6(C-14), 117.2(C-15), 36.6(C-16), 37.5(C-17), 48.8(C-18), 40.6(C-19), 28.8(C-20), 33.5(C-21), 33.0(C-22), 26.1(C-23), 21.3(C-24), 14.8(C-25), 29.8(C-26), 25.6(C-27), 29.9(C-28), 33.3(C-29), 21.5(C-30)。经比较, 其数据与蒲公英赛酮的文献报道值基本吻合^[4,5]。由此确定该化合物为蒲公英赛酮。

化合物 II: 无色油状物。¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz) δ: 7.75(2H, m), 7.55(2H, m), 4.33(4H, t, $J=710$ Hz), 1.74(4H, tt, $J=710$ Hz), 1.47(4H, m), 0.98(6H, t, $J=710$ Hz); ¹³C-NMR(CDCl₃) δ: 168.10(s), 132.74(s), 131.30(d), 129.25(d),

65.97(t), 30.98(t), 19.59(t), 14.12(q)。以上波谱数据与邻苯二甲酰正二丁酯的文献对照一致^[6], 由此确定该化合物为邻苯二甲酰正二丁酯。

化合物 III: 白色针晶, mp 196~198 °C, Liebermann-Burchard 反应为阳性。¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz) δ: 0.79(3H, s), 0.83(3H, s), 0.87(6H, s), 0.94(3H, s), 0.97(3H, s), 1.00(3H, s), 1.13(3H, s) 为 8 个角甲基单峰, 推测可能为五环三萜类化合物。δ: 12 116、14 512 为 Δ^{12} 齐墩果烷型三萜特征烯碳信号。¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) δ: 0.79(3H, s, H-24), 0.83(3H, s, H-28), 0.87(6H, s, H-29, 30), 0.94(3H, s, H-25), 0.97(3H, s, H-26), 1.00(3H, s, H-23), 1.13(3H, s, H-27), 3.22(1H, dd, $J=11.4, 4.4$ Hz, H α -3), 5.12(1H, t, $J=6.0$ Hz, H-12)。其波谱数据与文献报道一致^[7], 确定化合物 III 为 β -香树脂醇(β -amyrin)。

化合物 IV: 白色无定形粉末, mp 193 °C; 乙醇-浓硫酸溶液显蓝紫色, EI-MS m/z : 427.1[M]⁺, 结合碳谱、氢谱数据确定其分子式为 C₃₀H₅₀O; ¹H-NMR 谱提示该化合物有 8 个甲基信号, 分别为 δ 0.78(3H, s, H-27), 0.80(3H, s, H-23), 0.82(3H, s, H-25), 0.93(3H, s, H-24), 0.95(3H, s, H-26), 0.96(3H, s, H-30), 0.99(3H, s, H-29), 1.02(3H, s, H-28), 该化合物 3 位有羟基取代信号 δ 3.21(1H, m), 结合质谱信息, 初步推断该化合物也是一个齐墩果烷类化合物, 经过和文献对照^[8], 确定化合物 IV 为 3-羟基-18-烯-齐墩果烷(18-oleanen-3-ol)。

化合物 V: 白色无定形粉末, mp 190~192 °C; 乙醇-浓硫酸溶液显蓝紫色; EI-MS m/z : 425.5 [M]⁺, 结合碳谱、氢谱数据确定其分子式为 C₃₀H₄₈O; ¹H-NMR 谱提示该化合物有 8 个甲基信号, 分别为 δ 0.78(3H, s, H-27), 0.96(3H, s, H-25), 0.98(3H, s, H-29), 0.99(3H, s, H-30), 1.04(3H, s, H-23), 1.05(3H, s, H-24), 1.11(3H, s, H-26), 1.15(1H, s, H-28), 根据上述谱图信息提示, 初步推断该化合物可能为一个齐墩果烷类化合物, 经过和文献对照^[9], 确定化合物 V 为 3-羰基-18-烯-齐墩果烷(18-oleanen-3-one)。

化合物 VI: 深绿色无定形粉末, 365 nm 下有红色荧光, 初步推定其为叶绿素类似物, mp 109~110 °C; EI-MS m/z : 871.5 [M+H]⁺; ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 9.51(1H, s), 9.37(1H, s), 8.53(1H, s), 8.08(1H, m), 6.23(3H, m), 5.23(2H, m), 3.85

(3H, s), 3.79(3H, s), 3.38(3H, s), 3.22(3H, s), 1.51(nCH₂, m), 1.24(nCH₂, m), 0.84(nCH₃, m), 上述氢谱数据结合质谱信息, 与文献对比^[10], 确定化合物Ⅵ为褐藻素 A(脱镁叶绿素 A, phaeophytin A)。

化合物Ⅶ: 白色粉末, mp 260.0~261.0℃, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, TLC 板展开后, 喷以 10% 硫酸-乙醇溶液, 105℃ 加热显紫红色。EI-MS m/z : 443.2[M]⁺, 结合¹H-NMR、¹³C-NMR 确定其分子式为 C₃₀H₅₀O₂; ¹H-NMR(CDCl₃) 谱中 δ: 0.77, 0.83, 0.98, 0.99, 1.03, 1.69(各 3H, s), 分别为 6 个甲基质子信号, δ 3.19(1H, dd, J = 5.2, 10.9 Hz, H-3), 3.34(1H, d, J = 10.8 Hz), 3.81(1H, d, J = 10.7 Hz) 为 28 位上一对末端羟甲基质子信号, δ 4.59, 4.69(1H, s, H-29); ¹³C-NMR(CDCl₃) 谱中共给出 30 个碳信号, 其中 δ 150.5、109.7 为一对双键碳信号, δ 79.0 和 60.6 为连氧次甲基碳信号, δ 14~56 有 26 个 SP³ 杂化的碳信号。¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 波谱数据与文献报道一致^[11], 确定化合物Ⅶ为白桦脂醇(betulin)。

化合物Ⅷ: 无色针晶, mp 133~134℃, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阴性, EI-MS m/z : 414[M]⁺, ¹³C-NMR(CDCl₃) δ: 37.4(C-1), 31.8(C-2), 70.8(C-3), 121.9(C-4), 138.8(C-5), 42.9(C-6), 30.8(C-7), 31.6(C-8), 50.1(C-9), 36.2(C-10), 21.6(C-11), 28.1(C-12), 42.7(C-13), 56.1(C-14), 23.9(C-15), 39.2(C-16), 56.0(C-17), 11.4(C-18), 19.2(C-19), 36.9(C-20), 18.6(C-21), 33.5(C-22), 25.8(C-23), 45.2(C-24), 29.5(C-25), 19.0(C-26), 18.6(C-27), 22.9(C-28), 12.0(C-29)。¹H-NMR(CDCl₃) δ: 0.62(3H, s), 0.79(6H, d), 0.80(3H, d), 0.95(3H, d), 1.06(3H, m), 1.25(1H, m), 1.25(1H, q), 3.55(1H, m), 根据¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 波谱数据并与文献对照^[12], 将化合物Ⅷ鉴定为 β-扶桑甾醇(β-rosasterol)。

化合物Ⅸ: 白色针晶, 与 β-谷甾醇对照品对比, R_f 值一致, 且与对照品混合熔点不降低, 故鉴定为 β-谷甾醇。

化合物Ⅹ: 白色针晶, mp 285~287℃, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, TLC 板展开后, 喷以 10% 硫酸-乙醇溶液, 105℃ 加热显紫红色, EI-MS m/z : 457.2[M]⁺, 结合¹H-NMR、¹³C-NMR 确定其分子式为 C₃₀H₄₈O₃。¹H-NMR(CDCl₃) 谱中 δ: 0.81, 1.00, 1.04, 1.06, 1.22, 1.78(各 3H, s), 分别为 6 个甲基单峰信号, δ 3.46(1H, m, H-3), 4.76、4.94

(1H, s, H-29); ¹³C-NMR(CDCl₃) 谱中共给出 30 个碳信号, 其中 δ 178.9 为羰基碳信号, δ 151.4、110.0 为一对双键碳信号, δ 78.1 为连氧次甲基碳信号, δ 14.0~56.0 有 26 个 SP³ 杂化的碳信号。¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 波谱数据与文献报道^[11]一致, 确定化合物Ⅹ为白桦脂酸(betulinic acid)。

化合物Ⅺ: 白色粉末, mp 308~309℃。¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) δ: 5.28(1H, t, J = 3.3 Hz, H-12), 3.23(1H, dd, J = 5.5, 10.6 Hz, H-3); ¹³C-NMR(75 MHz, CDCl₃) δ: 38.4(C-1), 27.2(C-2), 79.0(C-3), 38.6(C-4), 55.3(C-5), 18.3(C-6), 32.5(C-7), 39.3(C-8), 47.6(C-9), 37.1(C-10), 22.9(C-11), 122.5(C-12), 143.6(C-13), 41.6(C-14), 27.7(C-15), 23.4(C-16), 46.5(C-17), 41.0(C-18), 45.9(C-19), 30.5(C-20), 33.8(C-21), 32.6(d, C-22), 28.1(C-23), 15.5(C-24), 15.3(C-25), 17.1(C-26), 25.9(C-27), 183.4(C-28), 33.0(C-29), 23.5(C-30)。根据¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 波谱数据并与文献对照^[13], 确定化合物Ⅺ为齐墩果酸。

化合物Ⅻ: 白色针晶, mp 260~262℃, ¹H-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 5.12(1H, s, H-12), 3.33(1H, m, H-3), 0.90(3H, d, J = 7.6 Hz, H-29), 0.80(3H, d, J = 6.4 Hz, H-30), 1.03, 0.90, 0.88, 0.86, 0.66(5 × 3H, s)。¹³C-NMR δ: 38.5(C-1), 26.9(C-2), 76.8(C-3), 38.4(C-4), 54.7(C-5), 17.9(C-6), 32.7(C-7), 41.3(C-8), 47.0(C-9), 36.3(C-10), 22.8(C-11), 124.5(C-12), 138.1(C-13), 41.6(C-14), 28.2(C-15), 23.7(C-16), 47.2(C-17), 52.3(C-18), 38.9(C-19), 38.4(C-20), 30.1(C-21), 36.6(C-22), 27.5(C-23), 15.2(C-24), 16.0(C-25), 16.9(C-26), 23.2(C-27), 178.2(C-28), 17.0(C-29), 21.0(C-30)。以上数据与文献报道一致^[11], 确定化合物Ⅻ为熊果酸(ursolic acid)。

参考文献:

- [1] 林 鹏. 中国红树林研究进展 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2001, 40(2): 592-603.
- [2] 林 鹏. 我国药用的红树植物 [J]. 海洋药物, 1984, 3(4): 45-51.
- [3] Konishi T, Yamazoe K, Konoshima T, et al. Seco2labdane type diterpenes from *Excoecaria agallocha* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 64(4): 835-840.
- [4] Konishi T, Konoshima T, Maoka T, et al. Novel diterpenes, excoecarins M and N from the resinous wood of *Excoecaria agallocha* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41(18): 34192-34221.
- [5] Sakurai N, Yaguchi Y, Inoue T, et al. Triterpenoids from *Myricarubra* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(1): 2172-2191.
- [6] Savard M E, Miller J D, Blais L A, et al. Secondary metabolites of *Penicillium bilaii* strain PB250 [J]. *Mycopathology*

- gia, 1994, 127(1): 19-27.
- [7] 孟正木, 何立文. 夏枯草化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 1995, 26(6): 329-331.
- [8] Gonzalez A G, Fraga B M, Gonzalez P, et al. ^{13}C -NMR spectra of olean-18-ene derivatives [J]. *Phytochemistry*, 1981, 21: 191-192.
- [9] 刘锡葵, 李 薇. 马钱子果化学成分研究 [J]. 中草药, 1998, 29(7): 435-438.
- [10] Matsuo A, Ono K, Hamasaki K, et al. Phaeophytins from a cell suspension culture of the liverwort *Plagiochila ovalifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(2): 427-430.
- [11] Mahato S B, Kundu A P. ^{13}C -NMR Spectra of pentacyclic-triterpenoids—a compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1551.
- [12] 于东防, 胡邦豪, 沙 怀, 等. 扶桑花中扶桑甾醇的分离和结构测定 [J]. 中草药, 1991, 22(1): 3-5.
- [13] 许文东, 林厚文, 邱 峰, 等. 蛇莓的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(7): 402-405.

五味子藤茎化学成分的研究

史 琳¹, 何晓霞², 潘 英², 韩 凌², 王志成³, 赵余庆^{1*}

(1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 辽宁本溪三药有限公司, 辽宁 本溪 117004;
3. 大连市药品检验所, 辽宁 大连 116023)

摘 要:目的 研究五味子 *Schizandra chinensis* 藤茎的化学成分。方法 采用硅胶柱和凝胶色谱以及重结晶等方法, 从辽宁产五味子藤茎的 85% 乙醇提取物中分离得到 11 个化合物。通过理化性质和波谱学分析, 鉴定其化学结构。结果 分离得到了 11 个化合物, 分别鉴定为五味子丙素(I)、五味子乙素(II)、戈米辛 N(III)、 β -谷甾醇(IV)、五味子醇乙(V)、五味子醇甲(VI)、黑五味子酸(nigranoic acid, VII)、南五味子酸(VIII)、5-羟甲基糠醛(IX)、 α -L-正丁基山梨糖苷(X)及胡萝卜苷(XI)。结论 化合物 X 为首次从五味子科中分得, 化合物 III、V、VII~IX 和 XI 为首次从五味子藤茎中分得。

关键词:五味子; 藤茎; α -L-正丁基山梨糖苷

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)11-1707-04

五味子藤茎是五味子科五味子属植物五味子 *Schizandra chinensis* (Turcz.) Baill. 的藤茎。五味子主产于辽宁、吉林、黑龙江等地, 故称为辽五味子或北五味子。其主要功效为益气滋肾, 生津敛汗、涩精止泻, 宁心安神^[1]。近 50 余年来, 国内外学者对其化学成分及生物活性进行了广泛和深入的研究。结果证明, 其主要成分为木脂素类化合物, 具有较强的生物活性。迄今为止对五味子属植物的研究主要集中在果实上, 关于藤茎化学成分的研究报道不多。但已有的研究证实五味子藤茎中含有和果实中相同的木脂素成分^[2]及生物学活性。辽宁产五味子藤茎资源丰富, 在人工种植过程中每年有大量的藤茎被修剪下来。如对五味子藤茎加以充分的研究和利用, 将扩大五味子的药食两用资源, 也具有重要的社会意义。

本实验以辽宁产五味子藤茎为原料, 从其乙醇提取物中分得 11 个化合物, 分别鉴定为五味子丙素(wuweizisu C, I)、五味子乙素(γ -schizandrin, II)、戈米辛 N(gomisin N, III)、 β -谷甾醇(β -sitosterol,

IV)、五味子醇乙(gomisin A, V)、五味子醇甲(schizandrin, VI)、黑五味子酸(nigranoic acid, VII)、南五味子酸(kadsuric acid, VIII)、5-羟甲基糠醛(5-HMF, IX)、 α -L-正丁基山梨糖苷(α -L-butylsorbopyranoside, X)及胡萝卜苷(daucosterol, XI)。化合物 X 为首次从五味子科中分得, 化合物 III、V、VII~IX 和 XI 为首次从五味子藤茎中分得。

1 仪器与材料

Bruker ARX-300 型核磁共振波谱仪(瑞士), TMS 为内标; Yanaco MP-S₃ 型显微熔点测定仪(日本岛津公司); 三用紫外灯 UV-8(无锡科达仪器厂), 恒温水浴锅(天津市泰斯特仪器有限公司)。

Sephadex LH-20 为 Pharmacia 产品, 柱色谱用硅胶(200~300 目)及薄层色谱用硅胶(10~40 μm)均为青岛海洋化工有限公司产品, 常规试剂均为天津百世和天津博迪化工有限公司(石油醚沸程 60~90 $^{\circ}\text{C}$)产品, 氘代试剂(美国 CIL 产品)为北京汉威士波谱公司分装。药材采自辽宁抚顺新宾青松药业有限公司的五味子 GAP 种植基地。

收稿日期: 2009-03-21

基金项目: 辽宁省天然药物现代分离与工业化制备工程技术研究中心(2006-19-10)组建项目

* 通讯作者 赵余庆 Tel: (024)23986522 E-mail: zyq4885@126.com