

米邦塔仙人掌化学成分研究 (I)

罗 川, 张万年*

第二军医大学 药学院, 上海 200433

摘 要: 目的 研究仙人掌属植物米邦塔仙人掌 *Opuntia milpa* 的化学成分。方法 应用色谱方法和光谱分析分离和鉴定化合物。结果 从米邦塔仙人掌醋酸乙酯部分分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (1)、1-十七烷醇 (2)、5-羟甲基-2-呋喃甲醛 (3)、丁香醛 (4)、香草醛 (5)、对羟基苯甲醛 (6)、松柏醛 (7)、对羟基桂皮醛 (8)、槲皮素-3-甲基醚 (9)、2,6-二甲氧基苯酚 (10)。结论 化合物 3~10 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 米邦塔仙人掌; 槲皮素-3-甲基醚; 5-羟甲基-2-呋喃甲醛; 对羟基苯甲醛; 松柏醛

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)03-0437-03

Chemical constituents of *Opuntia milpa* (I)

LUO Chuan, ZHANG Wan-nian

School of Pharmacy, The Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Opuntia milpa*. **Methods** The compounds were isolated by repeated silica gel chromatography and were elucidated by chemical and spectral analyses. **Results** Ten compounds were isolated from the ethyl acetate extraction of *O. milpa* and identified as β -sitosterol (1), 1-heptadecanol (2), 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde (3), syringaldehyde (4), vanillin (5), *p*-hydroxybenzaldehyde (6), coniferyl aldehyde (7), *p*-hydroxyl-cinnamaldehyde (8), quercetin-3-methyl ether (9), and 2,6-dimethoxyphenol (10). **Conclusion** Compounds 3—10 are isolated from *O. milpa* for the first time.

Key words: *Opuntia milpa* Alta; quercetin-3-methyl ether; 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde; *p*-hydroxybenzaldehyde; coniferyl aldehyde

米邦塔仙人掌 *Opuntia milpa* Alta 属仙人掌科仙人掌属双子叶植物, 是墨西哥农业专家从植物仙桃 *Opuntia ficus-indica* (L.) Mill. 中经过多年漫长的种植、驯化、人工杂交、选育后培育出来可作为果蔬食用的仙人掌品种。中医理论认为, 其肉质茎具有清热解毒、生肌排脓、行气活血之功效, 在民间常用于治疗腮腺炎、乳痈、糖尿病、静脉炎、胃及十二指肠溃疡、以及由注射引起的硬结、肿块、感染等。食用仙人掌具有促进新陈代谢等一系列保健功能, 被广泛用于食品、畜牧、染料、药品等行业^[1]。本实验从米邦塔仙人掌中分离鉴定了 10 个化合物, 通过理化性质和波谱数据分析鉴定为 β -谷甾醇 (1)、1-十七烷醇 (2)、5-羟甲基-2-呋喃甲醛 (3)、丁香醛 (4)、香草醛 (5)、对羟基苯甲醛 (6)、松柏醛 (7)、对羟基桂皮醛 (8)、槲皮素-3-甲基醚 (9)、

2,6-二甲氧基苯酚 (10)。化合物 3~10 为首次从该植物分离得到。

1 仪器与材料

RY-2 型熔点仪, 天津分析仪器厂; Bruker Vector 22 红外光度仪; Shimadzu UV-2550 紫外光谱仪; Bruker DRX-500 型核磁共振仪; Agilent MSD-Trap-XCT 质谱仪, Q-Tof micro (ESI-MS)。柱色谱填料: 硅胶 H (100~200 目, 200~300 目), 烟台芝果黄务硅胶开发试验厂; Sephadex LH-20, Pharmacia 公司; 反相硅胶 C₁₈ (25~40 μ m), Merck 公司。实验药材于 2008 年 8 月采自安徽亳州, 经第二军医大学药学院生药教研室秦路平教授鉴定为米邦塔仙人掌 *Opuntia milpa* Alta。

2 提取与分离

米邦塔仙人掌干燥的茎皮 10 kg, 粉碎, 以 80%

收稿日期: 2010-07-11

作者简介: 罗 川 (1984—), 男, 硕士研究生, 主要从事天然产物研究工作。E-mail: chlue55@126.com

*通讯作者 张万年 Tel/Fax: (021)81871243

乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩得浸膏, 加水稀释后依次用石油醚-醋酸乙酯和正丁醇萃取, 减压回收各萃取部分得浸膏。醋酸乙酯部分 (110 g), 经反复硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯进行梯度洗脱得到化合物 **1** (2.3 g)、**2** (143 mg)、**3** (65 mg)、**4** (73 mg)、**5** (62 mg)、**6** (103 mg)、**7** (25 mg)、**8** (35 mg)、**9** (55 mg)、**10** (32 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针晶 (丙酮), mp 141~142 °C。Liebermann-Burcard 反应呈阳性, 10% 硫酸显色为紫色。经过与 β -谷甾醇对照品共薄层, 在 3 种溶剂系统下 R_f 值一致, 且混合后熔点不下降, 鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 **2**: 白色固体, mp 54~56 °C。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 3.65 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-1), 1.26~1.56 (32H, m, 其他质子信号), 0.87 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-17)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 63.1 (C-1), 32.8 (C-2), 31.9 (C-3), 29.3~29.7 (其他碳信号), 25.7 (C-15), 22.7 (C-16), 14.1 (C-17)。以上理化性质和光谱数据与文献报道一致^[2], 鉴定为正十七醇。

化合物 **3**: 黄色针晶, mp 34~35 °C。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 397 (OH), 1 674 (C=O), 1 524。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 9.53 (1H, s, CHO), 7.38 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-3), 6.58 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-4), 4.55 (2H, s, H- α)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 179.4 (CHO), 163.2 (C-5), 153.9 (C-2), 124.8 (C-3), 110.9 (C-4), 57.6 (C- α)。以上理化性质和光谱数据与文献报道一致^[3], 鉴定为 5-羟甲基-2-呋喃甲醛。

化合物 **4**: 白色针晶 (丙酮), mp 113~114 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.81 (1H, s, CHO), 7.15 (2H, s, H-2, 6), 6.16 (1H, s, OH), 3.97 (6H, s, CH₃O)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 190.7 (CHO), 147.4 (C-3, 5), 140.9 (C-4), 128.4 (C-1), 106.7 (C-2, 6), 56.5 (CH₃O)。以上理化性质和光谱数据与文献报道一致^[4], 鉴定为丁香醛。

化合物 **5**: 无色针晶, mp 81~83 °C。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.70 (1H, s, 7-CHO), 7.41 (1H, dd, J = 8.6, 1.8 Hz, 6-H), 7.39 (1H, d, J = 1.8 Hz, 2H), 6.92 (1H, d, J = 8.6 Hz, 5H), 3.89 (3H, s, 3-OCH₃)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 193.1 (C-7), 155.7 (C-4), 150.1 (C-3), 130.6 (C-1), 128.4 (C-6), 116.7 (C-5), 111.5 (C-2), 56.6 (C-8)。以上理化性质和光谱

数据与文献报道一致^[5], 鉴定为香草醛。

化合物 **6**: 白色针晶 (石油醚-丙酮), mp 105~106 °C, C₇H₆O₂。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.75 (1H, s, CHO), 7.75 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-2, 6), 6.89 (2H, d, J = 8.0 Hz, H-3, 5)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 193.1 (CHO), 165.4 (C-4), 133.7 (C-2, 6), 130.6 (C-1), 117.6 (C-3, 5)。以上理化性质和光谱数据与文献报道一致^[6], 鉴定为对羟基苯甲醛。

化合物 **7**: 白色针晶 (丙酮), mp 82.5 °C。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.95 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1), 7.40 (1H, d, J = 15.0 Hz, H-3), 7.12 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 7.07 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.96 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.59 (1H, dd, J = 15.0, 7.5 Hz, H-2), 3.95 (3H, s, CH₃)。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 196.4 (C-1), 156.6 (C-4'), 152.7 (C-3), 149.9 (C-3'), 127.5 (C-1'), 126.7 (C-6'), 125.6 (C-2), 117.1 (C-5'), 112.4 (C-2'), 56.7 (CH₃O)。以上理化性质和光谱数据与文献报道一致^[7], 鉴定为松柏醛。

化合物 **8**: 淡黄色针晶, mp 141~142 °C。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.65 (1H, d, J = 7.86 Hz), 7.48 (2H, d, J = 5.4 Hz, H-2, 6), 7.41 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-1'), 6.88 (2H, d, J = 5.4 Hz, H-3, 5), 6.60 (1H, dd, J = 7.8, 9.6 Hz, H-2')。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 196.4 (CHO), 156.3 (C-4), 152.1 (C-1'), 132.3 (C-2, 6), 127.4 (C-2'), 126.7 (C-1), 117.4 (C-3, 5)。以上理化性质和光谱数据与文献报道一致^[8], 鉴定为对羟基桂皮醛。

化合物 **9**: 黄色粉末, mp 270~272 °C, C₁₆H₁₂O₆。EI-MS m/z 317 [M+H]⁺。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 412, 1 652, 1 606, 1 506, 1 300, 1 211, 1 170, 1 114。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.62 (1H, d, J = 2.2 Hz), 7.5 (1H, dd, J = 8.5 Hz, 2.2 Hz), 6.9 (1H, d, J = 8.5 Hz), 6.39 (1H, d, J = 2.1 Hz), 6.20 (1H, d, J = 2.1 Hz), 3.78 (3H, s)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 180.0 (C-4), 165.9 (C-7), 163.1 (C-5), 158.4 (C-9), 158.0 (C-2), 150.0 (C-4'), 146.5 (C-3'), 139.4 (C-3), 122.9 (C-1'), 122.3 (C-6'), 116.5 (C-5'), 115.4 (C-2'), 99.7 (C-6), 94.7 (C-8), 60.5 (-OCH₃)。以上理化性质和光谱数据与文献报道一致^[9], 鉴定为槲皮素-3-甲基醚。

化合物 **10**: 无色固体, mp 55 °C。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.79 (1H, t, H-4), 6.58 (2H, d, J =

6.5 Hz), 5.57 (1H, s, OH), 3.88 (6H, s, OCH₃)。 ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 146.8 (C-2, C-6), 134.4 (C-1), 118.6 (C-4), 104.5 (C-3, C-5), 55.8 (OCH₃)。以上理化性质和光谱数据与文献报道一致^[10], 鉴定为 2,6-二甲氧基苯酚。

4 讨论

本实验利用溶剂提取和反复硅胶柱色谱等方法, 从米邦塔仙人掌醋酸乙酯部分分离到 10 个化合物, 其中 8 个为首次从该种植物中分离到, 可为米邦塔仙人掌深入开发利用提供依据。

参考文献

- [1] 俞东平. 来自美洲的神奇植物——食用仙人掌 [J]. 世界农业, 1999(4): 29-30.
- [2] Al-Dulayymi J R, Baird M S, Mohammed H, *et al.* The synthesis of one enantiomer of the α -methyl-*trans*-cyclopropane unit of mycolic acids [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62(20): 4851-4862.
- [3] Pettit G R, Melody N, Thornhill A, *et al.* Antineoplastic agents. 579. synthesis and cancer cell growth evaluation of *E*-Stilstatin 3: a resveratrol structural modification [J]. *J Nat Prod*, 2009, 72(9): 1637-1642.
- [4] 陈欢, 姚遥, 乔莉, 等. 合掌消的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(1): 51-53.
- [5] 候峰, 郭汉文, 张满来, 等. 沙拐枣的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(5): 669-670.
- [6] 李丽, 孙洁, 孙敬勇, 等. 马尾松花粉化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 530-532.
- [7] 谢洪刚, 张宏武, 张江, 等. 羊耳菊的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(5): 193-196.
- [8] 朱小璐, 窦颖辉, 黄雪峰, 等. 大高良姜的化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2008, 10(11): 13-15.
- [9] Lee E H, Kim H J, Song Y S, *et al.* Constituents of stems and fruits of *Opuntia ficus-indica* var. *saboten* [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26(12): 1018-1023.
- [10] Karonen M, Hamalainen M, Nieminen R, *et al.* Phenolic extractives from the bark of *Pinus sylvestris* L. and their effects on inflammatory mediators nitric oxide and Prostaglandin E₂ [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(25): 7532-7540.

天津中草药杂志社开通网上在线投稿系统

天津中草药杂志社编辑出版的 4 种期刊《中草药》、*Chinese Herbal Medicines* (CHM)、《现代药物与临床》(原刊名《国外医药·植物药分册》)、《药物评价研究》(原刊名《中文科技资料目录·中草药》)为提高稿件处理效率, 更好地为广大读者和作者服务, 从 2010 年 1 月开始, 中草药杂志社开通网上在线投稿系统。

1. 在线投稿请登陆天津中草药杂志社网站: <http://www.中草药杂志社.中国或www.tiprpress.com> 点击进入 4 刊网页, 在页面左侧有“作者登录”链接, 第一次登陆按操作说明注册后进行在线投稿; 作者可通过点击“作者登录”进行稿件查询。

2. 原则上不再采用电子邮件、纸质投稿。

在此, 对广大作者、读者和编委对杂志社长期以来的支持表示深深的感谢!

天津中草药杂志社