

斜脉暗罗茎化学成分研究 (I)

刘冰晶^{1,2}, 陈光英^{2*}, 简 蓝^{1,2}, 翟明君^{1,2}, 韩长日^{1,2}, 谢东霞²

1. 海南师范大学 省部共建热带药用植物化学教育部重点实验室, 海南 海口 571158

2. 海南师范大学化学与化工学院, 海南 海口 571158

摘 要: 目的 研究斜脉暗罗 *Polyalthia plagioneura* 茎的化学成分。方法 95%乙醇提取斜脉暗罗茎, 制备总浸膏, 硅胶柱色谱分离其成分, 理化性质和波谱法鉴定其结构。结果 分离得到 12 个已知化合物, 分别为马坎哥纳香碱 A (1)、邻苯二甲酸正丁基异丁基酯 (2)、邻苯二甲酸二异丁酯 (3)、邻苯二甲酸二丁酯 (4)、丁香醛 (5)、对羟基苯甲醛 (6)、香草醛 (7)、异吴茱萸酮酚 (8)、乌苏酸 (9)、木栓酮 (10)、邻羟基苯甲酸 (11)、4-羟基-2-甲氧基-3, 6-二甲基苯甲酸 (12)。结论 化合物 1~6、8、11、12 为首次从该属植物中分离得到, 所有化合物均为首次从该植物中得到。

关键词: 斜脉暗罗; 暗罗属; 马坎哥纳香碱 A; 邻苯二甲酸正丁基异丁基酯; 邻苯二甲酸二异丁酯; 异吴茱萸酮酚

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)07-1264-03

Chemical constituents from stems of *Polyalthia plagioneura* (I)

LIU Bing-jing^{1,2}, CHEN Guang-ying^{1,2}, JIAN Lan^{1,2}, ZHAI Ming-jun^{1,2}, HAN Chang-ri^{1,2}, XIE Dong-xia²

1. Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

Abstract: Objective To isolate and identify the components from the stems of *Polyalthia plagioneura*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel column, Sephadex LH-20, and C₁₈ chromatography. Their chemical structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data. **Results** Twelve compounds were isolated and identified as: marcanine A (1), butyl isobutyl phthalate (2), diisobutyl phthalate (3), dibutyl phthalate (4), syringaldehyde (5), 4-hydroxybenzaldehyde (6), vanillin (7), isoevodionol (8), ursolic acid (9), friedelin (10), 2-hydroxy-benzoic acid (11), and 4-hydroxy-2-methoxy-3, 6-dimethylbenzoic acid (12). **Conclusion** Compounds 1—6, 8, 11, and 12 are isolated from the plants of *Polyalthia* Bl. for the first time, and all compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Polyalthia plagioneura* Diels; *Polyalthia* Bl.; marcanine A; butyl isobutyl phthalate; diisobutyl phthalate; isoevodionol

斜脉暗罗 *Polyalthia plagioneura* Diels 隶属番荔枝科暗罗属植物, 系我国特有种, 分布于云南、广东、广西南部及海南^[1]。斜脉暗罗为海南优势种^[2], 在海南岛黎族地区长期用作治疗气滞腹痛、痛经、梅核气等疾病。国内外学者从暗罗属的 20 多种植物中得到了多种生物碱^[3]、三萜类化合物^[4]等多种类型化合物。到目前为止, 斜脉暗罗化学成分研究较少, 仅见报道从其种子中分离得到 2 个化合物, 分别为海南哥纳香素甲 (howiicin A) 和斜脉暗罗素甲 (aplagionicin A)^[5]。本课题组对斜脉暗罗进行了抗

肿瘤活性筛选, 结果发现斜脉暗罗乙醇提取物对 SPCA-1 肿瘤细胞的体外增殖具有良好的抑制效果。为了进一步研究斜脉暗罗茎抗肿瘤活性成分, 本实验对其化学成分进行了系统研究。通过部位分离、反复柱色谱 (硅胶、C₁₈ 反相硅胶、Sephadex LH-20) 等手段, 从斜脉暗罗茎氯仿部位中分离得到了 12 个化合物, 根据理化性质和波谱数据, 鉴定这些化合物分别为马坎哥纳香碱 A (marcanine A, 1)、邻苯二甲酸正丁基异丁基酯 (butyl isobutyl phthalate, 2)、邻苯二甲酸二异丁酯 (diisobutyl phthalate, 3)、邻

收稿日期: 2010-10-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20862005); 新世纪优秀人才计划 (NCET-08-0656); 海南省高校硕士生创新项目 (Hxwsy2009-10); 海南师范大学大学生创新性实验计划项目 (CXS0802); 国家大学生创新实验项目 (101165815)

作者简介: 刘冰晶 (1985—), 男, 云南昆明人, 在读硕士, 研究方向为天然产物化学。Tel: 18789257760 E-mail: caonaifan@126.com

*通讯作者 陈光英 Tel: (0898)65889422 E-mail: chgying23@163.com

苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate, **4**)、丁香醛 (syringaldehyde, **5**)、对羟基苯甲醛 (4-hydroxybenzaldehyde, **6**)、香草醛 (vanillin, **7**)、异吴茱萸酮酚 (isoevodionol, **8**)、乌苏酸 (ursolic acid, **9**)、木栓酮 (friedelin, **10**)、邻羟基苯甲酸 (2-hydroxybenzoic acid, **11**)、4-羟基-2-甲氧基-3, 6-二甲苯甲酸 (4-hydroxy-2-methoxy-3, 6-dimethylbenzoic acid, **12**)。化合物 **1**~**6**, **8**, **11**, **12** 为首次从该属植物中分离得到, 所有化合物均为首次从该植物分离得到。

1 仪器和材料

Bruck AV—400 型核磁共振仪; Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司生产); 薄层硅胶 GF₂₅₄, 柱色谱硅胶 200~300 目 (青岛海洋化工厂); C₁₈ 反相硅胶 (YMC 公司)。色谱试剂均为分析纯。斜脉暗罗茎采于海南省霸王岭自然保护区, 由海南师范大学生命科学学院钟琼芯副教授鉴定为 *Polyalthia plagioneura* Diels 的茎, 标本保存于海南师范大学省部共建热带药用植物化学教育部重点实验室。

2 提取与分离

将阴干的斜脉暗罗茎磨成粗粉 (20 kg), 用 95% 乙醇回流提取 4 次。提取液合并, 减压蒸馏除去乙醇, 干燥得浸膏 (520 g)。将此浸膏分散在水中, 依次用氯仿、醋酸乙酯、水饱和正丁醇各萃取 5 次。得氯仿部位浸膏 (350 g), 醋酸乙酯部位得浸膏 (52 g) 和正丁醇部分浸膏 (61 g)。

氯仿部位浸膏经过硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯-甲醇 [石油醚-醋酸乙酯 (100:1→1:100)], 然后醋酸乙酯-甲醇 (100:1→1:100) 梯度洗脱。根据 TLC 检测结果, 合并成 33 份 (A₁~A₃₃)。A₃ (26.3 g) 经过反复硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (100:1→50:1) 梯度洗脱, 得化合物 **1** (15 mg)、**2** (13 mg)、**3** (25 mg)、**4** (10 mg); 石油醚-醋酸乙酯 (20:1) 洗脱得化合物 **5** (15 mg)、**8** (10 mg)、**9** (12 mg)、**10** (15 mg); Sephadex LH-20 柱色谱三氯甲烷-甲醇 (1:1.5) 洗脱得化合物 **6** (34 mg)、**7** (24 mg)、**11** (20 mg)、**12** (7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色针晶 (CHCl₃)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.71 (3H, d, *J* = 0.8 Hz, 3-CH₃), 6.67 (1H, d, *J* = 0.8 Hz, H-2), 7.83 (1H, dt, *J* = 7.6, 1.2 Hz, H-9), 7.87 (1H, dt, *J* = 7.6, 1.6 Hz, H-8), 8.19 (1H, dd, *J* = 7.6, 0.8 Hz, H-7), 8.24 (1H, dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz,

H-10); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 178.0 (CO-12), 181.4 (CO-5), 160.3 (CO-1), 152.2 (C-13), 139.8 (C-3), 135.8 (C-9), 133.7 (C-8), 133.3 (C-11), 130.0 (C-6), 127.7 (C-2), 127.5 (C-10), 126.7 (C-7), 116.1 (C-4), 22.7 (CH₃)。以上数据与文献对照完全一致^[6], 故鉴定化合物 **1** 为马坎哥纳香碱 A。

化合物 **2**: 无色膏状固体。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.73 (2H, m, H-3, 6), 7.53 (2H, m, H-4, 5), 4.31 (2H, t, *J* = 6.8 Hz, H-9), 4.09 (2H, d, *J* = 6.8 Hz, H-13), 2.04 (1H, m, H-14), 1.72 (2H, m, H-10), 1.44 (2H, m, H-11), 0.98 (6H, d, *J* = 6.8 Hz, H-15), 0.96 (3H, t, *J* = 7.6 Hz, H-12)。根据以上数据可以鉴定化合物 **2** 为邻苯二甲酸正丁异丁酯。

化合物 **3**: 无色膏状固体。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.65 (2H, dd, *J* = 5.6, 3.2 Hz, H-3, 6), 7.46 (2H, dd, *J* = 5.6, 3.2 Hz, H-4, 5), 4.08 (4H, d, *J* = 6.8 Hz, H-8, 8'), 2.03 (2H, m, H-9, 9'), 0.91 (12H, d, *J* = 8.5 Hz, H-10, 10', 11, 11')。以上数据与文献对照一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为邻苯二甲酸二异丁酯。

化合物 **4**: 无色膏状固体。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.65 (4H, dd, *J* = 8.8, 4.4 Hz, H-3, 6), 7.45 (2H, dd, *J* = 8.8, 4.4 Hz, H-4, 5), 4.30 (4H, t, *J* = 6.4 Hz, H-8, 8'), 1.71 (4H, m, H-9, 9'), 1.43 (4H, m, H-10, 10'), 1.06 (6H, t, *J* = 7.6 Hz, H-11, 11')。以上数据与文献对照一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **5**: 白色固体。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.82 (1H, s, -CHO), 7.15 (2H, s, H-2, 6), 6.28 (1H, s, C₄-OH), 3.97 (6H, s, 3-OCH₃, C₅-OCH₃)。以上数据与文献对照一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为丁香醛。

化合物 **6**: 白色固体。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.85 (1H, s, CHO), 7.81 (2H, d, H-2, 6), 6.96 (2H, d, H-3, 5)。以上数据与文献对照完全一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **7**: 白色固体。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9.83 (1H, s, CHO), 7.43 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.6 Hz, H-6), 7.41 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2), 7.04 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.32 (1H, br s, OH), 3.94 (3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (100 Hz) δ: 190.9 (CHO), 151.7 (C-4), 147.2 (C-3), 129.9 (C-1), 127.6 (C-6), 114.4 (C-5), 108.8 (C-2), 56.1 (CH₃)。以上数据与文献报道一致^[11], 鉴定化合物 **7** 为香草醛。

化合物 **8**: 淡黄色晶体。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 14.28 (1H, s, OH), 6.62 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3), 5.85 (1H, s, H-8), 5.38 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-2), 3.81 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 2.56 (3H, s, 10- CH_3), 1.41 (6H, s, $2 \times \text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 203.0 (C-10), 162 (C-9), 161.7 (C-5), 160.0 (C-7), 125.2 (C-2), 115.9 (C-3), 105.5 (C-4), 102. (C-6), 90.5 (C-8), 78.0 (C-1), 55.4 ($-\text{OCH}_3$), 32.9 (10- CH_3), 28.2 (1- CH_3)。以上数据与文献报道完全一致^[12], 鉴定化合物 **8** 为异吴茱萸酮酚。

化合物 **9**: 白色固体, 与浓硫酸显紫红色。从氢谱中可以看到化合物中有 7 个甲基信号, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.72 (3H, s, H-26), 0.81 (3H, s, H-25), 0.84 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-29), 0.91 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-30), 0.98 (3H, s, H-24), 1.06 (3H, s, H-23), 1.13 (3H, s, H-27)。薄层色谱与乌苏酸对照品 Rf 值一致, 其光谱数据与文献基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为乌苏酸。

化合物 **10**: 白色固体, 与浓硫酸显棕黄色。从氢谱中可以看到化合物中有 8 个甲基信号, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.72 (3H, s, H-24), 0.87 (3H, s, H-25), 0.88 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-23), 0.95 (3H, s, H-30), 1.01 (3H, s, H-26), 1.02 (3H, s, H-29), 1.05 (3H, s, H-27), 1.18 (3H, s, H-28), 1.20~1.79 (3H, m, H-23), 1.95 (1H, m), 2.22~2.31 (2H, m)。薄层色谱与木栓酮对照品 Rf 值一致, 氢谱数据与文献报道基本一致^[14], 因此鉴定化合物 **10** 为木栓酮。

化合物 **11**: 淡粉红色针状结晶。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.88 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6), 7.45 (1H, dt, $J = 8.4, 1.6$ Hz, H-4), 6.92 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-3), 6.88 (1H, dt, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-5)。以上数据与文献报道一致^[15], 鉴定化合物 **11** 为邻羟基苯甲酸。

化合物 **12**: 白色固体。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 12.09 (1H, s, COOH), 6.25 (1H, s, H-5), 3.96 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 2.50 (3H, s, 6- CH_3), 2.14 (3H, s, 3- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 172.59 ($-\text{COOH}$), 163.2 (C-4), 158.0 (C-2), 140.1 (C-6), 110.5 (C-3), 108.5 (C-5), 105.3 (C-1), 51.8 ($-\text{OCH}_3$), 24.1 (6- CH_3), 7.7 (3- CH_3)。以上数据与文献报道基本

一致^[16], 鉴定化合物 **12** 为 4-羟基-2-甲氧基-3, 6-二甲基苯甲酸。

参考文献

- [1] 吴德邻. 海南及广东沿海岛屿植物名录 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 第 30 卷. 北京: 科学出版社, 1979.
- [3] Hasan C M, Mohammad A, Hossain A A, Rashid, clerodane diterpenoids from *Polyalthia iongifolia* var. *pendulla* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 1995, 23(3): 331-332.
- [4] Paarakh P M, Khosa R L. Phytoconstituents from the genus *Polyalthia*-a review [J]. *J Pharm Res*, 2009, 2(4): 594-605.
- [5] 郑祥慈, 杨仁洲, 徐任生, 等. 斜脉暗罗素甲——具有 $\text{C}_5\text{-OH}$ 的单四氢呋喃型番荔枝内酯 [J]. 植物学报, 1994, 36(7): 557-560.
- [6] Chang F R, Chen C Y, Hsieh T J, et al. Chemical constituents from *Annona glabra* III [J]. *J Chin Chem Soc*, 2000, 47: 913-920.
- [7] 陈光英, 王安伟, 宋小平, 等. 大叶鱼骨木茎的化学成分研究 [J]. 化学研究与应用, 2009, 21(7): 1204-1206.
- [8] 王天山, 刘冰晶, 纪明慧, 等. 海南血桐叶子化学成分研究 [J]. 海南师范大学学报: 自然科学版, 2009, 22(1): 49-51.
- [9] Ren Y, Zhang D W, Dai S J. Chemical constituents from *Solanum lyratum* [J]. *Chin J Nat Med*, 2009, 7(3): 203-205.
- [10] 游孟涛, 李亚葵, 郭美丽. 覆盆子二氯甲烷萃取物中的化学成分 [J]. 第二军医大学学报, 2009, 30(10): 1199-1202.
- [11] 王楠, 李占林, 华会明. 黑老虎根化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 195-197.
- [12] Lee Y R, Xia L K. Concise total synthesis of biologically interesting pyranochalcone natural products: citrunobin, boesenbergin A, boesenbergin B, xanthohumol C, and glabrachromene [J]. *Synthesis*, 2007, 20: 3240-3246.
- [13] 刘召阳, 罗都强. 金莲花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(3): 370-373.
- [14] 戴春燕, 徐凌, 张晓倩, 等. 海南臭黄荆根的化学成分研究 [J]. 海南师范大学学报: 自然科学版, 2010, 23(1): 66-67.
- [15] 戴春燕, 陈光英, 朱国元, 等. 战骨茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(1): 34-35.
- [16] 方振锋, 李占林, 王宇, 等. 中药鬼箭羽化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 22(12): 1422-1424.