

余甘子根的化学成分研究

赵 琴¹, 梁锐君¹, 张玉洁¹, 洪爱华², 王一飞^{3*}, 岑颖洲^{1*}

1. 暨南大学生命科学技术学院 化学系, 广东 广州 510632

2. 暨南大学 分析测试中心, 广东 广州 510632

3. 暨南大学 生物医药研究开发基地, 广东 广州 510632

摘要: 目的 研究余甘子根的化学成分。方法 采用各种色谱技术分离纯化, 用 MS、IR、NMR 等谱学技术分析确定化合物结构。结果 从余甘子根部 95%乙醇提取物分离得到 7 个化合物。分别鉴定为 3, 20-二氧代二降木栓烷 (1)、羽扇豆醇 (2)、 β -谷甾醇 (3)、豆甾醇 (4)、胡萝卜苷 (5)、4-*O*-甲基鞣花酸-3'- α -鼠李糖苷 (6)、余甘酸 (7)。结论 其中化合物 1 为新化合物, 命名为余甘酮 A, 化合物 2~6 为首次从余甘子根部分离得到。

关键词: 余甘子; 叶下珠属; 3, 20-二氧代二降木栓烷; 余甘酮 A; 4-*O*-甲基鞣花酸-3'- α -鼠李糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)02-0133-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.02.003

Chemical constituents in roots of *Phyllanthus emblica*

ZHAO Qin¹, LIANG Rui-jun¹, ZHANG Yu-jie¹, HONG Ai-hua², WANG Yi-fei³, CEN Ying-zhou¹

1. Department of Chemistry, College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China

2. Analysis and Testing Center, Jinan University, Guangzhou 510632, China

3. Biomedicine Research & Development Center, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the roots of *Phyllanthus emblica*. **Methods** Compounds were isolated by various column chromatographies and elucidated by spectral analyses such as MS, IR, and NMR. **Results** Seven compounds were isolated in the 95% ethanol extract from the roots of *P. emblica* and their structures were identified as 3, 20-dioxo-dinorfriedelane (1), lupeol (2), β -sitosterol (3), stigmasterol (4), daucosterol (5), 4-*O*-methylellagic acid-3'- α -rhamnoside (6), and phyllaemblic acid (7). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named phyllaemblicone A and compounds 2—6 are first isolated from the roots of *P. emblica*.

Key words: *Phyllanthus emblica* L.; *Phyllanthus* L.; 3, 20-dioxo-dinorfriedelane; phyllaemblicone A; 4-*O*-methylellagic acid-3'- α -rhamnoside

余甘子 *Phyllanthus emblica* L. 是来源于大戟科 (Euphorbiaceae) 叶下珠属 *Phyllanthus* L. 植物^[1], 余甘子在热带亚热带地域都有广泛分布。在我国境内, 余甘子主要分布于云南、广西、广东、福建、海南、台湾、四川、贵州 8 省, 其中以福建和云南两省产量最多^[2]。余甘子味酸苦, 回甜, 是一种具有较高食用和药用价值的野生植物资源, 风味独特, 营养丰富, 保健功能强, 含有多种对人体有益的活性物质, 具有补益、抗肿瘤、抗衰老、抗炎、抗菌、

抗病毒、抗突变、抗高血压、调血脂等作用^[3]。虽然目前国内外研究者对余甘子的药理活性研究较多, 但是基本是对其提取物药理和生理活性进行研究。从已经分离得到的单体化合物来看, 大多数单体化合物的生物活性报道较少。从开发利用的角度来说, 这些化合物的活性强弱将决定其所属植物的开发利用价值, 这方面的工作仍可加强。因此本实验对余甘子根部进行了深入的化学成分研究, 从其 95%乙醇提取物的石油醚层、正丁醇层分离得到 7

收稿日期: 2012-11-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21310104); 广东省自然科学基金项目 (32210018)

作者简介: 赵 琴 (1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。Tel: 15099950369 E-mail: zhaopin.303@163.com

*通信作者 岑颖洲 Tel: (020)85223420 E-mail: ofx@jnu.edu.cn

王一飞 Tel: (020)85223426 E-mail: twangyf@jnu.edu.cn

个化合物,分别鉴定为3,20-二氧代二降木栓烷(3, 20-dioxo-dinorfriedelane, **1**)、羽扇豆醇(lupeol, **2**)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, **3**)、豆甾醇(stigmasterol, **4**)、胡萝卜苷(daucosterol, **5**)、4-*O*-甲基鞣花酸-3'- α -鼠李糖苷(4-*O*-methylelagic acid-3'- α -rhamnoside, **6**)、余甘酸(phyllaemblic acid, **7**)。其中化合物**1**为新化合物,化合物**2**~**6**为首次从余甘子根部分离得到。

1 仪器和材料

ZF—6型三用紫外线分析仪(上海嘉鹏科技有限公司); Nicolet 6700 FT-IR 型红外光谱仪(美国 Thermo 公司); Avance 400 MHz FT-NMR 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); Trace GC-(EI) MS (美国 Thermo Finnigan 公司); LCQ—DECA XP 型 LC-(ESI) MS 质谱仪(美国 Thermo Finnigan 公司)。柱色谱硅胶(100~200目, 500~800目)、薄层色谱硅胶(H)、薄层色谱硅胶(GF254)购自青岛海洋化工厂分厂, Sephadex LH-20 (瑞士 Fluka 公司)。大孔吸附树脂 D-101 (安徽三星树脂科技有限公司)、聚酰胺(80~100目, 台州市路桥四甲生化塑料厂)。有机试剂均为分析纯,分别购自天津化学试剂厂和广州化学试剂厂。

余甘子采自广东省茂名市信宜县,经广东化工制药职业技术学院蔡岳文教授鉴定为大戟科叶下珠属余甘子 *Phyllanthus emblica* L. 的根,样品保存于暨南大学化学系天然产物研究室。

2 提取与分离

新鲜余甘子30 kg 粉碎后用95%乙醇室温浸泡,提取液减压浓缩,干燥后得到浸膏598.0 g,将其分散于适量的蒸馏水中,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,浓缩后得到石油醚部位浸膏63.2 g、醋酸乙酯部位浸膏69.36 g、正丁醇部位浸膏112.5 g。石油醚层浸膏萃取物经硅胶(200~300目)柱色谱,依次以石油醚-醋酸乙酯(100:0→0:100)、醋酸乙酯-甲醇(100:0→0:100)梯度洗脱,TLC分析合并得到13个组分(Fr.1~13),Fr.3、Fr.4、Fr.7、Fr.9、Fr.11经醋酸乙酯重结晶得到化合物**1**(20.5 mg)、化合物**2**(75.7 mg)、化合物**3**(31.5 mg)、化合物**4**(30.7 mg)、化合物**5**(20.3 mg)。取正丁醇层萃取物滤过后过D-101大孔吸附树脂,用水-乙醇(100:0、10:90、30:70、50:50、0:100)洗脱,合并得到3个组分(Fr.1~3),Fr.2经聚酰胺(80~100目)柱色谱水-乙醇(100:0、30:70、

50:50、0:100)洗脱,再经硅胶(500~800目)柱色谱,依次用石油醚-丙酮(100:0→0:100)梯度洗脱,后经凝胶柱色谱得到化合物**6**(71.2 mg)、化合物**7**(15.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:白色固体(氯仿),HR-EI-MS m/z : 412.333 8 $[M]^+$ (计算值为412.334 1),确定其分子式为 $C_{28}H_{44}O_2$,不饱和度为7。IR光谱出现1 702 cm^{-1} 较强的吸收带,提示该结构含有羰基。在 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$)高场区给出5个季碳上的甲基氢信号 δ 0.68 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.92 (3H, s), 1.23 (3H, s)和1个次甲基碳上的甲基氢信号 δ 0.84 (3H, d, $J = 6.4$ Hz)。由 ^{13}C -NMR(100 MHz, $CDCl_3$)和DEPT谱显示化合物存在28个碳信号。其中包括6个甲基、11个亚甲基、4个次甲基、7个季碳,由此可初步判断该化合物为萜类化合物。其中 δ 214.1和213.1为2个酮羰基碳信号。在 1H - 1H COSY谱中, δ_H 2.22与 δ_H 0.85的2个氢相关。此外, δ_H 2.32与 δ_H 1.68相关, δ_H 2.45与 δ_H 2.26相关, δ_H 2.41与 δ_H 1.91相关,再根据高场的次甲基碳上的甲基氢信号 δ_H 0.85 (3H, d, $J = 6.4$ Hz)和DEPT谱中处于最高场的甲基碳信号 δ 7.0,推断此化合物具有木栓烷型三萜的骨架结构^[4]。对比文献数据^[5],与木栓酮相比,少了2个甲基,多了1个羰基。为进一步确定该化合物的结构,经HSQC谱归属了该化合物的碳氢信号,并进行了该化合物的HMBC实验。在HMBC谱中,观察到 δ_C 214.1与 δ_H 1.91 (H-18), 2.38 (H-21), 1.45 (H-22)存在远程相关, δ_C 48.2与 δ_H 1.23 (H-28), 2.41 (H-19)相关, δ_C 37.8与 δ_H 1.91 (H-18)相关,可知该 δ_C 214.1羰基位于C-20。 δ_C 213.1与 δ_H 0.85 (H-23), 2.22 (H-4)存在远程相关, δ_C 58.3 (C-4)与 δ_H 0.68 (H-24), 0.85 (H-23), 2.36 (H-6)存在远程相关,推断出 δ_C 213.1位于C-3。HSQC与HMBC谱数据见表1,结合该数据推断出化合物**1**的结构见图1。确定其化学结构为3,20-二氧代二降木栓烷,命名为余甘酮A。

化合物**2**:白色细状晶体(醋酸乙酯),EI-MS m/z : 426 $[M]^+$,分子式为 $C_{30}H_{50}O$ 。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 324, 3 066, 2 940, 2 871, 1 640, 1 468, 1 449, 1 374。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.57 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-29a), 4.67 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-29b), 3.19 (1H, dd, $J = 10.6, 12.8$ Hz, H-3), 2.39 (1H, ddd, $J = 10.6, 10.6, 5.3$ Hz, H-19), 1.66 (3H, s, H-30), 1.01 (3H, s,

表1 化合物1的NMR数据 (CDCl₃)
Table 1 NMR data for compound 1 (CDCl₃)

碳位	δ_{H}	δ_{C}	HMBC
1	1.68 (1H, m), 1.93 (1H, m)	22.5	2.25 (H-2)
2	2.26 (1H, m), 2.35 (1H, m)	41.6	
3		213.1	0.84 (H-23), 2.22 (H-4), 2.35 (H-2)
4	2.22 (1H, m)	58.3	0.68 (H-24), 0.84 (H-23), 2.35 (H-2)
5		42.2	0.68 (H-24), 0.84 (H-23), 2.22 (H-4)
6	1.26 (1H, s), 1.73 (1H, s)	41.3	
7	1.32 (1H, s), 1.49 (1H, m)	18.2	
8	1.35 (1H, s)	50.2	0.88 (H-25), 1.50 (H-7), 0.92 (H-26)
9		37.7	0.88 (H-25)
10	1.54 (1H, d, $J=2.8$ Hz)	59.7	0.88 (H-25), 1.68 (H-1), 2.22 (H-4)
11	1.79 (1H, m), 1.85 (1H, m)	35.3	0.88 (H-25)
12	1.30 (1H, s)	37.9	0.88 (H-27)
13		40.6	0.88 (H-27), 0.92 (H-26)
14		39.6	0.88 (H-27), 0.92 (H-26), 1.91 (H-18)
15	1.32 (1H, s), 1.39 (1H, s)	28.9	0.92 (H-26)
16	2.25 (1H, m), 2.36 (1H, m)	37.8	1.23 (H-28)
17		31.4	1.23 (H-28), 1.38 (H-15), 1.42 (H-21)
18	1.91 (1H, s)	48.2	1.23 (H-28), 2.41 (H-19)
19	2.41 (1H, s), 2.45 (1H, s)	37.8	1.91 (H-18), 2.32 (H-21)
20		214.1	1.91 (H-18), 2.41 (H-19), 1.42 (H-21)
21	1.32 (1H, s), 2.32 (1H, m)	37.9	2.41 (H-19)
22	1.38 (1H, s), 1.45 (1H, m)	35.4	1.23 (H-28)
23	0.84 (3H, d, $J=6.4$ Hz)	7.0	0.68 (H-24), 2.20 (H-4)
24	0.68 (3H, s)	14.8	0.84 (H-23), 2.20 (H-4)
25	0.88 (3H, s)	19.6	
26	0.92 (3H, s)	16.6	1.35 (H-8)
27	0.88 (3H, s)	15.3	1.30 (H-12)
28	1.23 (3H, s)	31.7	

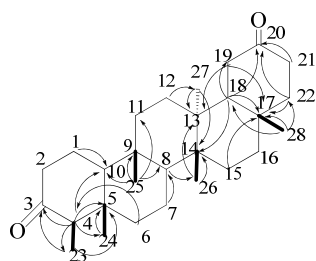


图1 化合物1的HMBC相关

Fig. 1 HMBC correlations of compound 1

H-26), 0.95 (3H, s, H-23), 0.93 (3H, s, H-27), 0.81 (3H, s, H-25), 0.77 (3H, s, H-28), 0.74 (3H, s, H-24); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 39.0 (C-1), 27.7 (C-2), 79.2 (C-3), 43.1 (C-4), 55.6 (C-5), 18.6 (C-6), 34.5 (C-7), 41.1 (C-8), 50.7 (C-9), 37.4 (C-10), 21.2 (C-11), 25.4 (C-12), 38.3 (C-13), 43.1 (C-14), 27.7

(C-15), 35.8 (C-16), 43.2 (C-17), 48.6 (C-18), 48.2 (C-19), 151.2 (C-20), 30.1 (C-21), 40.2 (C-22), 28.2 (C-23), 15.6 (C-24), 16.3 (C-25), 16.2 (C-26), 14.8 (C-27), 18.2 (C-28), 109.5 (C-29), 19.5 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物2为羽扇豆醇。

化合物3: 白色针晶(醋酸乙酯), 分子式为C₂₉H₅₀O, ESI-MS m/z : 414 [M]⁺。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.34 (1H, s, H-6), 3.54 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, s, 19-CH₃), 0.91 (3H, d, $J=6.4$ Hz, 21-CH₃), 0.83 (3H, t, $J=7.6$ Hz, 29-CH₃), 0.82 (3H, d, $J=7.2$ Hz, 26-CH₃), 0.79 (3H, d, $J=7.2$ Hz, 27-CH₃), 0.68 (3H, s, 18-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 37.5 (C-1), 31.9 (C-2), 72.0 (C-3), 42.6 (C-4), 141.0 (C-5), 121.9 (C-6), 32.2 (C-7), 32.1 (C-8), 50.4 (C-9), 36.8 (C-10), 21.3 (C-11), 39.9 (C-12), 42.5 (C-13), 57.0

(C-14), 24.5 (C-15), 28.5 (C-16), 56.2 (C-17), 12.1 (C-18), 20.0 (C-19), 6.4 (C-20), 19.0 (C-21), 34.2 (C-22), 26.4 (C-23), 46.1 (C-24), 29.4 (C-25), 19.2 (C-26), 19.3 (C-27), 23.3 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为 β -谷甾醇。

化合物 **4**: 白色针晶 (醋酸乙酯), 分子式为 $C_{29}H_{48}O$, ESI-MS m/z : 412 $[M]^+$ 。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.5 (C-1), 31.9 (C-2), 72.0 (C-3), 42.6 (C-4), 141.0 (C-5), 121.9 (C-6), 32.2 (C-7), 32.1 (C-8), 50.4 (C-9), 36.8 (C-10), 21.3 (C-11), 40.0 (C-12), 42.5 (C-13), 57.1 (C-14), 24.6 (C-15), 29.1 (C-16), 56.3 (C-17), 12.3 (C-18), 19.6 (C-19), 40.7 (C-20), 19.0 (C-21), 138.5 (C-22), 129.5 (C-23), 51.5 (C-24), 32.1 (C-25), 19.2 (C-26), 21.4 (C-27), 25.6 (C-28), 12.5 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **4** 为豆甾醇。

化合物 **5**: 白色粉末 (氯仿-甲醇), ESI-MS m/z : 611 $[M+Cl]^-$, 分子式为 $C_{35}H_{60}O_6$ 。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 36.7 (C-1), 29.2 (C-2), 76.9 (C-3), 39.1 (C-4), 140.4 (C-5), 121.0 (C-6), 31.3 (C-7), 31.3 (C-8), 49.5 (C-9), 36.1 (C-10), 20.5 (C-11), 38.3 (C-12), 41.8 (C-13), 56.1 (C-14), 23.7 (C-15), 27.6 (C-16), 55.4 (C-17), 11.5 (C-18), 19.0 (C-19), 35.3 (C-20), 18.5 (C-21), 33.3 (C-22), 25.5 (C-23), 45.1 (C-24), 28.7 (C-25), 19.5 (C-26), 18.8 (C-27), 22.6 (C-28), 11.7 (C-29), 100.8 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.7 (C-3'), 70.1 (C-4'), 76.6 (C-5'), 61.1 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为胡萝卜苷。

化合物 **6**: 白色粉末 (甲醇)。ESI-MS m/z : 461.6 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{21}H_{18}O_{12}$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.77 (1H, s, H-5), 7.54 (1H, s, H-5'), 3.85 (3H, s, $-OCH_3$), 5.50 (1H, s, H-1''), 4.17 (1H, s, H-2''), 4.06 (1H, dd, $J = 2.8, 9.6$ Hz, H-3'', 3), 3.48 (1H, t, $J = 9.6$ Hz, H-4''), 4.22 (1H, dd, $J = 6.0, 9.6$ Hz, H-5''), 1.27 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 114.7 (C-1), 141.7 (C-2), 150.6 (C-3), 153.8 (C-4), 101.6 (C-5), 116.7 (C-6), 162.2 (C-7), 114.2 (C-1'), 143.4 (C-2'), 139.2 (C-3'), 153.7 (C-4'),

112.5 (C-5'), 115.3 (C-6'), 162.0 (C-7'), 62.1 (4- OCH_3), 101.4 (C-1''), 72.1 (C-2''), 72.3 (C-3''), 74.2 (C-4''), 71.0 (C-5''), 18.2 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为 4-*O*-甲基鞣花酸-3'- α -鼠李糖苷。

化合物 **7**: 白色针晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 443.3 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{21}H_{24}O_9$ 。 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 72.6 (C-1), 34.5 (C-2), 34.5 (C-3), 29.8 (C-4), 77.3 (C-5), 75.7 (C-6), 214.8 (C-7), 100.5 (C-8), 32.9 (C-9), 71.1 (C-10), 34.4 (C-11), 63.5 (C-12), 184.3 (C-13), 13.1 (C-14), 168.1 (C-1'), 132.2 (C-2'), 130.9 (C-3', 7'), 129.7 (C-4', 6'), 134.3 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为余甘酸。

参考文献

- [1] Morton J F. The Emblica (*Phyllanthus emblica* L.) [J]. *Econom Bot*, 1960, 14: 119-128.
- [2] 陈智毅, 刘学铭, 吴继军, 等. 余甘子生物学特性及营养成分 [J]. 中国南方果树, 2003, 32(6): 71-73.
- [3] 徐义狭. 余甘子化学成分及总酚提取工艺研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2009.
- [4] 吴立军. 实用有机化合物光谱解析 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2009.
- [5] 何 轶, 赵 明, 宗玉英, 等. 伞花木化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 36-39.
- [6] Viqar U A, Shaheen B, Faryal V M. Nepehinol — a new triterpene from *Nepeta hindostana* [J]. *Planta Med*, 1985, 51(6): 521-523.
- [7] 杨先会, 陈尚文, 邓世明. 药用植物鸡谷香的化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(3): 515-517.
- [8] Yu B C, Yang M C, Lee K H, et al. Norsesquiterpene and steroid constituents of *Humulus japonicus* [J]. *Nat Prod Sci*, 2007, 13: 332-336.
- [9] Elkhatee A, Subeki K, Takahashi H, et al. Anti-babesial ellagic acid rhamnosides from the bark of *Elaeocarpus parvifolius* [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66: 2577-2580.
- [10] Zhang Y J, Takashi T, Yoko I, et al. Phyllaemblic acid, a novel highly oxygenated norbisabolane from the roots of *Phyllanthus emblica* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41: 1781-1784.