

• 化学成分 •

多花山竹子茎叶中 1 个新的缩酚酸环醚化合物

崔 笛¹, 吉炳琨¹, 黄文忠², 王闪闪¹, 李银科³, 李千鹏¹, 何永辉¹, 蒋孟圆¹, 江志勇¹, 梅双喜⁴, 杨 志⁴, 高雪梅^{1*}

1. 云南民族大学民族医药学院 民族药资源化学国家民委教育部重点实验室, 云南 昆明 650500

2. 昆明学院 化学科学与技术系, 云南 昆明 650500

3. 玉溪师范学院资源环境学院, 云南 玉溪 653100

4. 云南白药集团 创新研发中心, 云南 昆明 650500

摘要: 目的 研究多花山竹子 *Garcinia multiflora* 茎叶的化学成分。方法 运用硅胶、HPLC 等多种色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从多花山竹子茎叶中分离鉴定了 1 个缩酚酸环醚类化合物, 命名为多花山竹子缩酚酸环醚 A (1); 以及 4 个吡啶类化合物, 分别鉴定为异巴西红厚壳素 (2)、巴西红厚壳素 (3)、异爪哇柘吡酮 B (4)、2-二甲基烯丙基-1,3,5-三羟基吡啶 (5)。结论 化合物 1 为新化合物。化合物 2~4 为已知化合物, 化合物 2、5 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 多花山竹子; 缩酚酸环醚类化合物; 多花山竹子缩酚酸环醚 A; 异巴西红厚壳素; 2-二甲基烯丙基-1,3,5-三羟基吡啶
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)09-1709-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.09.002

A new depsidone from stems-leaves of *Garcinia multiflora*

CUI Di¹, JI Bing-kun¹, HUANG Wen-zhong², WANG Shan-shan¹, LI Yin-ke³, LI Gan-peng¹, HE Yong-hui¹, JIANG Meng-yuan¹, JIANG Zhi-yong¹, MEI Shuang-xi⁴, YANG Zhi⁴, GAO Xue-mei¹

1. Key Laboratory of Chemistry in Ethnic Medicinal Resources, State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, Kunming 650500, China

2. Department of Chemical Science and Technology, Kunming University, Kunming 650500, China

3. College of Resource and Environment, Yuxi Normal University, Yuxi 653100, China

4. Innovation and R&D Center, Yunnan Bai Yao Group, Kunming 650500, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in stems-leaves of *Garcinia multiflora*. **Methods** The chemical constituents from stems-leaves of *G. multiflora* were isolated by silica gel and HPLC methods. Their structures were elucidated by spectroscopic methods and physicochemical properties. **Results** One new depsidone isolated from stems-leaves of *G. multiflora* was named as multidepsidone A (1), and four xanthenes isolated from stems-leaves of *G. multiflora* were identified as isojacareubin (2), jacareubin (3), isocudranixanthone B (4), and 2-dimethylallyl-1,3,5-trihydroxyxanthone (5). **Conclusion** Compound 1 is a new compound. compounds 2—4 are known compounds, and compounds 2 and 5 are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Garcinia multiflora* Champ. ex Benth; depsidone; multidepsidone A; isojacareubin; 2-dimethylallyl-1,3,5-trihydroxyxanthone

多花山竹子 *Garcinia multiflora* Champ. ex Benth., 别名木竹子、山竹子、山桔子、竹节果、山枇杷, 为藤黄科(Guttiferae)藤黄属 *Garcinia* Linn. 植物, 是一种主要分布于我国南部地区的小乔木。

其根和树皮可作消肿收敛、止痛的外用药, 而植物种子可榨油, 供制皂和润滑油^[1]。迄今为止, 国内外学者对多花山竹子化学成分进行过一些研究, 主要报道有二苯甲酮衍生物、双黄酮类、吡啶和三萜

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21562046, 21002085, 21362044); 云南省科技计划项目 (2016FB022); 云南民族大学研究生创新基金科研项目 (2016YJCXS12)

作者简介: 崔 笛 (1991—), 女, 吉林市人, 硕士在读, 主要从事中药及天然药物活性成分研究。Tel: 18686553728 E-mail: 846137649@qq.com

*通信作者 高雪梅, 女, 博士, 教授, 硕士生导师。Tel: (0871)65926940 E-mail: gao_xuemei@hotmail.com

等化合物^[2-6]。为充分利用我国丰富的资源,进一步寻找新的活性天然产物,本实验对多花山竹子的化学成分进行研究,从中分离到 1 个新的缩酚酸环醚类化合物,命名为多花山竹子缩酚酸环醚 A (multidepsidone A, **1**); 以及 4 个已知化合物: 异巴西红厚壳素 (isojacareubin, **2**)、巴西红厚壳素 (jacareubin, **3**)、异爪哇栝咻酮 B (isocudrania-xanthone B, **4**)、2-二甲基烯丙基-1,3,5-三羟基咻酮 (2-dimethylallyl-1,3,5-trihydroxyxanthone, **5**), 化合物 **2**、**5** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AM-400 超导核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); VG Antospec-3000 质谱仪 (英国 VG 公司); 旋光仪 Jasco DIP-1000 (日本 Spectroscopic 公司); Perkin Elmer spectrum 100 FT-IR 红外光谱仪 (美国 Perkin Elmer 公司); Agilent 1100 高效液相色谱仪, 色谱柱为 Zorbax SB-C₁₈ 柱 (25 mm×21.2 cm, 7 μm)。100~200、200~300 目硅胶和 GF₂₅₄ 硅胶板, 青岛海洋化工厂产品; 工业级: 三氯甲烷、甲醇、醋酸乙酯、石油醚、丙酮, 云南祥瑞化玻教仪研发有限公司; 分析纯: 甲醇, 天津市瑞金特化学品有限公司; 娃哈哈饮用纯净水。

实验用多花山竹子 2013 年 9 月采于云南省红河州, 经中科院西双版纳植物园黄建平副研究员鉴定为藤黄属植物多花山竹子 *Garcinia multiflora* Champ. ex Benth.。将采收的茎和叶分散置于阴凉的通风处阴干, 粉碎到 40 目, 备用。

2 提取与分离

取晒干的多花山竹子的茎叶 2.2 kg, 粉碎成 40

目, 然后用 70% 乙醇水溶液室温下提取 4 次, 每次用量为 20 L, 滤过, 减压浓缩, 得到浸膏分别用二氯甲烷和醋酸乙酯进行萃取, 得到的醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱 (200~300 目), 三氯甲烷-丙酮 (20:1、9:1、8:2、7:3、6:4、5:5) 梯度洗脱, 分成 6 个部分 Fr. A~F。B 部分 (三氯甲烷-丙酮 9:1, 6.4 g) 经 200~300 目硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (9:1、8:2、7:3、6:4、5:5) 梯度洗脱, 分成 5 个部分 B1~B5。C1 部分 (石油醚-醋酸乙酯 9:1, 64 mg) 进行 HPLC 进一步分离: 采用 Zorbax PrepHT GF 反相柱 (21.2 mm×25 cm), 以 60% 甲醇水溶液为流动相, 体积流量为 5 mL/min, 得到化合物 **1** (5 mg)、**2** (6 mg)、**3** (4 mg)、**4** (5 mg)、**5** (7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 橙黄色胶状物, $[\alpha]_D^{22.3} -7.97^\circ$ (c 0.021 3, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 274 (3.29), 205 (3.98); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 425, 2 968, 2 925, 1 714, 1 615, 1 595, 1 508, 1 484, 1 266, 1 144, 1 080, 996, 838; ES-MS m/z : 411 [M-H]⁻; HR-EI-MS 显示其准分子离子峰为 412.151 4 [M]⁺, (计算值 412.152 2), 结合 ¹³C-NMR 谱数据确定分子式为 C₂₃H₂₄O₇, 不饱和度为 12。红外光谱显示了羟基 (3 425 cm⁻¹)、内酯羰基 (1 714 cm⁻¹) 的吸收峰。在 ¹³C-NMR 中, C-9 (δ_C 165.8) 也证实了内酯羰基的存在。化合物 **1** 的 ¹H- 和 ¹³C-NMR 数据归属见表 1, 显示其含有 23 个碳, 其中包括 4 个甲基、1 个羰基、2 个亚甲基、4 个烯次甲基、12 个季碳。根据核磁共振数据以及 2 组典型的异戊烯基信号 [δ_H 6.41 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-5), 6.18 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-7), 4.96~4.98

表 1 化合物 **1** 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据 (400/100 MHz, CD₃OD)
Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR data of compound **1** (400/100 MHz, CD₃OD)

碳位	δ_C	δ_H	碳位	δ_C	δ_H
1	133.0 s		9a	112.4 s	
2	134.5 s		11	28.0 t	3.37 (d, J = 6.0 Hz)
3	148.3 s		12	124.0 d	4.96~4.98 (m)
4	125.6 s		13	130.9 s	
4a	148.6 s		14	16.8 q	1.68 (s)
5	98.9 d	6.41 (d, J = 2.7 Hz)	15	24.5 q	1.61 (s)
10a	147.8 s		16	24.5 t	3.28 (d, J = 6.6 Hz)
6	153.4 s		17	122.6 d	4.92~4.95 (m)
7	100.4 d	6.18 (d, J = 2.7 Hz)	18	130.8 s	
8	154.7 s		19	16.7 q	1.60 (s)
8a	126.3 s		20	24.5 q	1.62 (s)
9	165.8 s				

(1H, m, H-12), 4.92~4.95 (1H, m, H-17), 3.37 (2H, d, $J = 6.0$ Hz, H-11), 3.28 (2H, d, $J = 6.6$ Hz, H-16), 1.68 (3H, s, H-14), 1.62 (3H, s, H-20), 1.61 (3H, s, H-15), 1.60 (3H, s, H-19); δ_C 28.0 (C-11), 124.0 (C-12), 130.9 (C-13), 16.8 (C-14), 24.5 (C-15), 24.5 (C-16), 122.6 (C-17), 130.8 (C-18), 16.7 (C-19), 24.5 (C-20)] 可初步推测化合物 **1** 为含有 2 个异戊烯基的缩酚酸环醚类化合物。根据芳香质子信号 δ_H 6.41 与 C-6, 7, 10a, 8a 以及 δ_H 6.18 与 C-5, 6, 8, 8a 呈现 HMBC 相关, 可确定 H-5 (δ_H 6.41) 和 H-7 (δ_H 6.18) 为苯环上间位氢, 进一步能确定其具有一个 4 取代的芳香环。H-11 与 C-1, 2, 9a 呈现 HMBC 相关 (图 1), 以及 H-12 与 C-1 呈现 HMBC 相关, 证实 C-1 上连有 1 个异戊烯基。根据 H-16 和 H-17 与 C-4 (δ_C 125.6) 呈现 HMBC 相关 (图 1), 可以证实另一个异戊烯基与 C-4 相连。根据 C-2 (δ_C 134.5), C-3 (δ_C 148.3), C-6 (δ_C 153.4), C-8 (δ_C 154.7) 为季碳以及其分子式为 $C_{23}H_{24}O_7$, 可以确定 4 个羟基分别取代在 C-2、C-3、C-6 和 C-8。通过与文献数据中的 paucinervin A 对比^[7], 基本骨架相同, 化合物 **1** 的取代基比 paucinervin A 多了 1 个羟基, 少了 1 个甲氧基且取代位置不同。确定化合物 **1** 的结构如图 1 所示, 并命名为多花山竹子缩酚酸环醚 A。

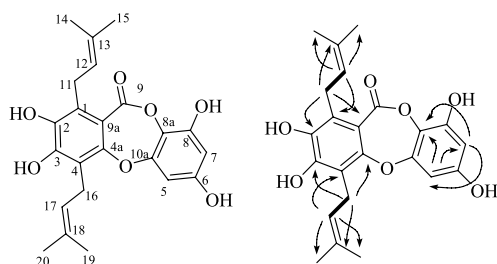


图 1 化合物 **1** 的结构及主要 HMBC (→) 和 ¹H-¹H COSY (—) 相关

Fig. 1 Structure and key HMBC (→) and ¹H-¹H COSY (—) correlations of compound **1**

化合物 **2**: 黄色固体, ESI-MS m/z : 327 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.62 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-8), 7.07 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-14), 6.92 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-7), 6.15 (1H, s, H-2), 5.72 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-13), 1.48 (6H, s, $2 \times CH_3$); ¹³C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 28.9 (C-16), 28.9 (C-15), 79.7 (C-12), 100.1 (C-2), 103.1 (C-4), 104.2 (C-9a), 114.4 (C-7), 115.3 (C-8a), 116.6 (C-14), 118.2 (C-8), 128.7 (C-13), 134.3 (C-5), 148.2 (C-10a), 153.7 (C-6), 154.1 (C-4a), 162.2 (C-3), 164.6 (C-1), 182.5 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为异巴西红厚壳素。结构见图 2。

化合物 **3**: 黄色针晶 (甲醇)。ESI-MS m/z : 349 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.57 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-8), 6.88 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-7), 6.67 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-14), 6.40 (1H, s, H-4), 5.67 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-13), 1.46 (6H, s, $2 \times CH_3$); ¹³C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 28.8 (C-16), 28.8 (C-15), 79.5 (C-12), 99.2 (C-4), 104.0 (C-9a), 105.7 (C-2), 114.1 (C-7), 115.0 (C-8a), 116.4 (C-13), 117.7 (C-8), 128.9 (C-14), 133.9 (C-5), 147.7 (C-10a), 153.4 (C-6), 158.7 (C-4a), 158.9 (C-3), 161.8 (C-1), 182.2 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为巴西红厚壳素。结构见图 2。

化合物 **4**: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 343 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.58 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-8), 6.89 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-7), 6.87 (2H, dd, $J = 10.6, 6.9$ Hz, H-12), 6.42 (1H, s, H-2), 4.93 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-13a), 4.82 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-13b), 3.84 (3H, s, 3-OMe), 1.70 (6H, s, 14, 15- CH_3); ¹³C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 30.1 (C-14, 15), 42.4 (C-11), 96.3 (C-2), 104.0 (C-9a), 107.3 (C-13), 113.7 (C-7), 114.5 (C-8a), 115.1 (C-4), 117.3 (C-8), 134.2 (C-5), 147.7 (C-10a), 152.8 (C-6), 153.0 (C-12), 156.6 (C-4a), 163.4 (C-1), 166.8 (C-3), 182.7 (C-9)。

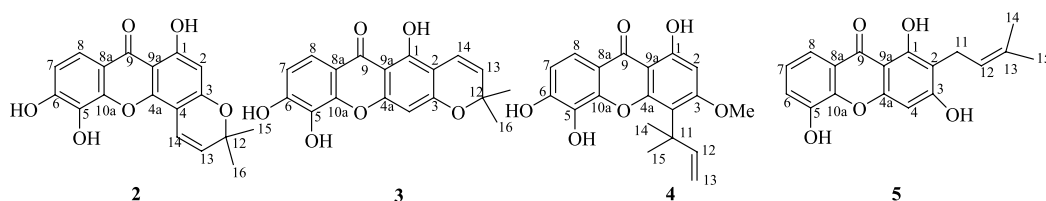


图 2 化合物 **2**~**5** 的结构

Fig. 2 Structures of compounds **2**—**5**

以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 4 为异爪哇栝唞酮 B。结构见图 2。

化合物 5: 黄色固体, ESI-MS m/z : 313 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.66 (1H, dd, $J = 2.0, 7.5$ Hz, H-8), 7.25 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-6), 7.22 (1H, dd, $J = 2.0, 7.5$ Hz, H-7), 6.51 (1H, s, H-4), 5.25 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-12), 3.35 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-11), 1.79 (3H, s, H-14), 1.67 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 17.9 (C-14), 26.0 (C-15), 94.4 (C-4), 103.7 (C-9a), 112.1 (C-2), 116.4 (C-8), 121.2 (C-6), 122.7 (C-8a), 123.5 (C-7), 124.7 (C-12), 132.0 (C-13), 146.6 (C-10a), 147.3 (C-5), 157.0 (C-4a), 161.5 (C-1), 165.1 (C-3), 182.2 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 5 为 2-二甲基烯丙基-1,3,5-三羟基唞酮。结构见图 2。

参考文献

- [1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第 50 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [2] Chiang Y M, Kuo Y H, Oota S, *et al.* Xanthones and benzophenones from the stems of *Garcinia multiflora* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(8): 1070-1073.
- [3] 杨 敏. 藤黄属植物双黄酮成分研究现状 [J]. 广东药学, 2004, 14(3): 5-8.
- [4] 王 兵, 穆淑珍, 黄烈军, 等. 多花山竹子化学成分的研究 [J]. 中成药, 2010, 32(11): 1939-1941.
- [5] Chien S C, Chyu C F, Chang I S, *et al.* A novel polyprenylated phloroglucinol, garcinialone, from the roots of *Garcinia multiflora* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2008, 49(36): 5276-5278.
- [6] Wu J H, Tung Y T, Chyu C F, *et al.* Antioxidant activity and constituents of extracts from the root of *Garcinia multiflora* [J]. *J Wood Sci*, 2008, 54(5): 383-389.
- [7] Gao X M, Yu T, Lai F S, *et al.* Identification and evaluation of apoptotic compounds from *Garcinia paucinervis* [J]. *Bioorg Med Chem*, 2010, 18(14): 4957-4964.
- [8] Rath G, Potterat O, Mavi S, *et al.* Xanthones from *Hypericum roeperanum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(2): 513-520.
- [9] 刘 帅, 梅文莉, 左文健, 等. 小叶米仔兰枝条中的抗菌活性成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2013, 21(1): 69-72.
- [10] Kobayashi M, Mahmud T, Yoshioka N, *et al.* Indonesian medicinal plants. XXI. Inhibitors of Na⁺/H⁺ exchanger from the bark of *Erythrina variegata* and the roots of *Maclura cochinchinensis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1997, 45(10): 1615-1619.
- [11] Wang R, Chen R D, Li J H, *et al.* Regiospecific prenylation of hydroxyxanthones by a plant flavonoid prenyltransferase [J]. *J Nat Prod*, 2016, 79(8): 2143-2147.