

青梅茎的化学成分研究 (I)*

莫峥嵘, 陈光英, 韩长日, 戴春燕, 王世峰, 吴海珠
(海南省热带药用植物化学重点实验室 // 海南师范学院化学系, 海南海口 571158)

摘要: 利用硅胶柱层析和葡聚糖凝胶柱层析分离和纯化, 从青梅 (*Vatica mangachpoi* Blanco) 茎的乙醇提取物的乙酸乙酯部位分离得到 5 个化合物。经理化数据对照和波谱分析, 确定它们分别为岩白菜素 (1)、邻苯二甲酸二丁酯 (2)、 β -谷甾醇 (3)、 β -胡萝卜素 (4) 和熊果酸 (5)。其中化合物 (2)、(4) 和 (5) 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发现。

关键词: 青梅; 龙脑香科; 化学成分

中图分类号: O656.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529 6579 (2007) 02 0126 03

青梅属 (*Vatica* genus) 是龙脑香科 (*Dipterocarpaceae*) 植物中最大的亚属, 该属植物在世界上约有 65 种, 我国有 2 种, 其中海南有 1 种即青梅 (*V. mangachpoi* Blanco)。青梅又称为青皮, 主要分布于海南保亭、三亚、东方、白沙、乐东、万宁和琼中等地^[1], 在泰国、马来西亚等地也有分布。青梅在海南民间长期用作杀菌消毒, 治疗肝炎及提取中药龙脑香。国外学者对青梅属植物的化学成分进行了研究, 主要得到白藜芦醇低聚物和三萜类化合物。白藜芦醇和它的低聚物由于具有抗人免疫缺陷病毒 (HIV)^[2]、抗肿瘤^[3]、抗氧化和抗菌消炎^[4] 等生物活性而引起关注。而青梅作为民间药用植物, 其化学成分和药理作用研究至今未见报道, 为了开发利用海南药用植物资源, 本实验对青梅茎的化学成分进行了研究。

作者从采自海南万宁市的青梅茎的乙醇浸膏的乙酸乙酯部位中分离鉴定了 5 个化合物: 岩白菜素 (1)、邻苯二甲酸二丁酯 (2)、 β -谷甾醇 (3)、 β -胡萝卜素 (4) 和熊果酸 (5)。经理化数据对照和波谱分析, 鉴定了它们的结构。化合物 (2)、(4) 和 (5) 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发现。岩白菜素在中华人民共和国药典中收载为镇咳祛痰药, 用于慢性支气管炎, 近来的药理实验发现岩白菜素还具有抗炎、护肝、抗溃疡、提高免疫等作用^[5]。同时据文献报道, 邻苯二甲酸二丁酯是一个具有抗肿瘤活性的化合物, 通过生物活性测试结果表明, 邻苯二甲酸二丁酯在体外对肺巨细胞癌细胞 (PG) 和人早幼粒白血病细胞 (HL-60) 的增殖有明显的抑制作

用^[6]。在 $3.6 \mu\text{mol/mL}$ 浓度时, 对 sFT210 小鼠乳腺癌细胞具有显著抑制作用和诱导细胞凋亡活性^[7]。 β -谷甾醇具有抗炎的活性以及熊果酸具有保肝利胆的活性, 这些成分均与青梅的功效相关联。

1 结果与讨论

化合物 1: 白色疏松针状结晶, θ_{mp} 234 ~ 236 °C。FeCl₃ 显色反应呈阳性。ESIMS (positive) 给出的准分子离子峰 m/z 351 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 和 m/z 679 $[2\text{M} + \text{Na}]^+$, ESIMS (negative) 给出的准分子离子峰 m/z 327 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 和 m/z 655 $[2\text{M} - \text{H}]^-$, 提示相对分子质量为 328。结合 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据确定分子式为 C₁₄H₁₆O₉, 不饱和度为 7。

IR 谱表明存在羟基 (3390 1100 cm^{-1}), 羰基 (1704 cm^{-1}), 苯环 (1613 1527 1464 cm^{-1})。

¹³C NMR 谱图显示了 14 个碳原子的信号: 1 个甲基 (δ 60.7), 1 个亚甲基 (δ 62.0), 5 个连氧次甲基 (δ 71.6 73.0 74.6 80.7 82.7), 6 个烯碳 (δ 110.4 116.9 119.0 141.5 149.0 151.8) 和 1 个羰基碳 (δ 164.3)。¹H NMR 谱图显示化合物 1 含有 2 个羟基 (δ 8.45 9.76), 1 个芳氢单峰 (δ 6.99), 4 个连氧次甲基 (δ 4.98 4.01 3.65 3.57), 1 个亚甲基 (δ 3.44 3.85) 和 1 个甲氧基 (δ 3.78)。化合物 1 的 ¹H NMR、¹³C NMR 谱数据与文献化合物岩白菜素^[8] 的比较, 二者相一致, 因此鉴定化合物 1 为岩白菜素。

化合物 2: 无色油状物。ESIMS (positive) 给出准分子离子峰 m/z 279.3 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 提示相对分子质量为 278。¹H NMR 谱显示化合物共有 11 个

* 收稿日期: 2006 - 12 - 11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20562004); 海南省自然科学基金资助项目 (20604)

作者简介: 莫峥嵘 (1969 年生), 女, 讲师, 通讯联系人: 陈光英; E-mail: chegying123@163.com

氢质子信号。2 个芳香质子 δ 7.72 (dd 1H, $J=3.2\ 5.6\ \text{Hz}$) 和 δ 7.53 (dd 1H, $J=3.2\ 5.6\ \text{Hz}$), 显示分子中存在一个邻二取代的苯环。3 个亚甲基 δ 4.31 (t 2H, 6.8 Hz), δ 1.72 (m, 2H, 6.8 Hz), δ 1.45 (m, 2H, 7.2 Hz) 和 1 个甲基信号 δ 0.96 (q 3H, 7.2 Hz), 结合 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱, 由交叉峰得知亚甲基 δ 1.72 与 4.31 和 1.45 相关, 同时亚甲基 δ 1.45 与甲基 δ 0.96 质子相关, 由此可推断取代基中含丁氧基。

^{13}C NMR (CDCl₃) 及 DEPT 谱中给出 8 个碳信号, 高场处给出 1 个甲基 (δ 13.73) 和 2 个亚甲基信号 (δ 19.20 30.61), 此外, 还有 1 个连氧的亚甲氧基信号 (δ 65.57), 低场处给出 2 个次甲基信号 (δ 128.86 130.91), 1 个季碳信号 (δ 132.38) 和 1 个羰基信号 (δ 167.71)。

结合质谱可确定该化合物为对称结构分子, 分子式为 C₁₆H₂₂O₄。其 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文

献[7]对照, 基本一致, 确定该化合物 2 应为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 3 白色针状结晶, θ_{mp} 137~138℃。 $\varphi=5\%$ 硫酸乙醇溶液显色为紫红色。它与 β -谷甾醇标准品进行 TLC 展开, 二者的 R_f 值一致, 混合熔点不变, 确定为 β -谷甾醇。

化合物 4 白色粉末, θ_{mp} 为 291~293℃。与 β -胡萝卜素标品共薄层, R_f 值及显色情况与 β -胡萝卜素完全一致, 故化合物 4 鉴定为 β -胡萝卜素。

化合物 5 白色粉末, $\varphi=5\%$ 硫酸乙醇溶液显紫红色。 ^1H NMR 谱显示有 7 个甲基信号: δ 0.67 (s), δ 0.74 (s), δ 0.80 (d 6.0 Hz), δ 0.85 (s), δ 0.86 (s), δ 0.89 (d 5.3 Hz) 和 δ 1.04 (s), 同时在低场 δ 5.16 处有 1 个三重峰, δ 11.9 处有 1 个单峰, 提示化合物为带有三取代双键的乌索酸型三萜。将化合物 5 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献 [9] 对照, 基本一致, 确定化合物 5 为熊果酸。

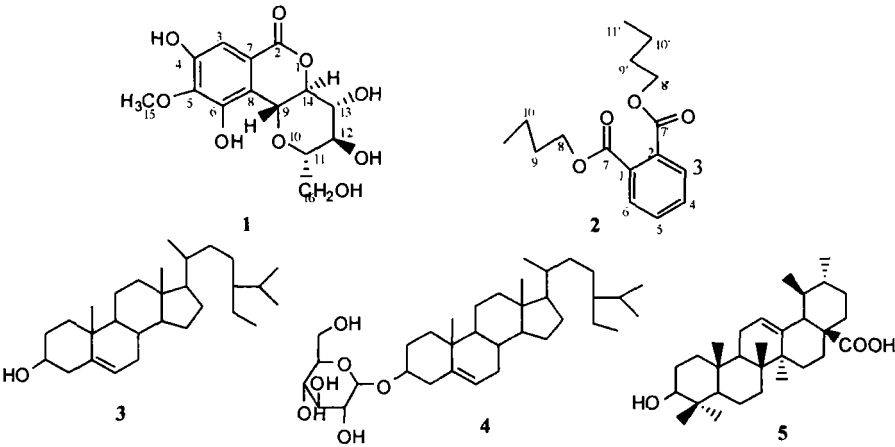


图 1 化合物 1 2 3 4 5 的结构式

Fig.1 The structures of compound 1 2 3 4 and 5

2 实验部分

2.1 仪器, 试剂和样品 XT5-10 型显微熔点测定仪, 温度计未校正; Brucker AV 400 MHz 超导核磁共振仪, ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 的工作频率分别为 400 MHz 和 100 MHz, TMS 作内标; Brucker ESQUIRE HCT 质谱仪; 傅立叶变换红外光谱仪 A vatar 360; 柱层析用硅胶 H (200~300 目), 薄层层析用硅胶 GF 254 均为青岛海洋化工厂生产; Sephdex LH-20 由上海亚东核级树脂有限公司生产。

药材于 2005 年 9 月采自海南万宁, 经海南师范学院生物系钟琼芯副教授鉴定为青梅属青梅 *Vatica mangachpoi* Blanco 标本保存在海南省热带药用植物化学重点实验室。

2.2 提取与分离 取青梅茎约 8.5 kg 粉碎后, 用 φ

$=70\%$ 的乙醇加热回流提取 3 次。合并提取液, 减压浓缩得深褐色浸膏。将浸膏溶于适量水中后依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取, 各萃取部位经减压浓缩得到浸膏。将乙酸乙酯萃取物拌硅胶过柱, 以石油醚-乙酸乙酯-甲醇梯度淋洗。收集各组份再经反复柱层析, 制备薄层层析, 重结晶纯化得到化合物 (1) 300 mg (2) 50 mg (3) 200 mg (4) 100 mg (5) 150 mg。

2.3 物理常数与波谱解析

化合物 1 白色针状结晶, θ_{mp} 234~236℃。ES/MS m/z 351 [M+Na]⁺, 679 [2M+Na]⁺, 327 [M-H]⁻, 655 [2M-H]⁻。IR (KBr) ν_{max} /cm⁻¹: 3 390 2 958 2 895 1 704 1 613 1 527 1 464 1 100。

^1H NMR(DMSO- d_6) δ 3.20(1H, ddd $J=9.8$ 9.3 5.9 Hz), 3.44(1H, ddd $J=11.5$ 7.0 5.2 Hz), 3.57(1H, dt $J=9.8$ 7.0 2.0 Hz), 3.65(1H, dt $J=9.3$ 5.7 Hz), 3.78(3H, s), 3.85(1H, d $J=11.6$ Hz), 4.01(1H, dd $J=10$ Hz), 4.92(1H, t $J=5.2$ Hz), 4.98(1H, d $J=9.3$ Hz), 5.44(1H, d $J=5.9$ Hz), 5.66(1H, d $J=5.7$ Hz), 6.99(1H, s), 8.45(1H, s), 9.76(1H, s).

^{13}C -NMR(DMSO- d_6) δ 60.7(q), 62.0(t), 71.6(d), 73.0(d), 74.6(d), 80.7(d), 82.7(d), 110.4(d), 116.9(s), 119.0(s), 141.5(s), 149.0(s), 151.8(s), 164.3(s).

化合物 2: 无色油状物, ESIMS m/z 279.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$. ^1H -NMR(CDC $_3$) δ 0.96(t 3H, $J=7.2$ Hz), 1.45(m, 2H, $J=7.2$ Hz), 1.72(m, 2H, $J=6.8$ Hz), 4.31(t 2H, $J=6.8$ Hz), 7.53(dd 1H, $J=3.2$ 5.6 Hz), 7.72(dd 1H, $J=3.2$ 5.6 Hz).

^{13}C -NMR(CDC $_3$) δ 13.7(q), 19.20(t), 30.61(t), 65.57(t), 128.86(d), 130.91(d), 132.38(s), 167.71(s).

化合物 3: 白色针晶, θ_{mp} 137 ~ 138 $^{\circ}\text{C}$. ^1H -NMR(CDC $_3$) δ 0.70(3H, s 18- CH_3), 1.02(3H, s 19- CH_3), 0.93(3H, d $J=6.2$ Hz 21- CH_3), 0.82(3H, d $J=6.7$ Hz 26- CH_3), 0.79(3H, d $J=6.6$ Hz 27- CH_3), 0.86(3H, t $J=7.6$ Hz 29- CH_3), 3.54(1H, m, 3H), 5.36(1H, m, 6H).

化合物 4: 白色粉末, θ_{mp} 291 ~ 293 $^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR(CDC $_3$) δ 0.65(3H, s 18- CH_3), 0.92(3H, s 19- CH_3), 0.97(3H, d $J=5.6$ Hz 21- CH_3), 0.90(3H, d $J=6.5$ Hz 26- CH_3), 0.84(3H, d $J=7.0$ Hz 27- CH_3), 0.87(3H, t $J=9.5$ Hz 29- CH_3), 5.06(1H, d $J=7.7$ Hz 1-H), 5.34(1H, brs 6H).

化合物 5: 白色粉末, θ_{mp} 286 ~ 288 $^{\circ}\text{C}$. IR

(KBr) ν_{max} / cm^{-1} : 3 427 2 927, 1 387 1 458 1 140 1 031.

^1H NMR(DMSO- d_6) δ 11.9(1H, s), 5.16(1H, s), 4.25(1H, d), 2.97(1H, t), 2.1(1H, d), 1.04(3H, s), 0.89(3H, d $J=5.3$ Hz), 0.86(3H, s), 0.85(3H, s), 0.80(3H, d $J=6.0$ Hz), 0.74(3H, s), 0.67(3H, s).

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 58

[2] ZHANG H J TAN C T HOANG V D et al Natural anti HIV agents(IV). Anti HIV constituents from *Vatica cinerea*[J]. J Nat Prod 2003 66 263 - 268

[3] ITO T AKAO Y YIH et al Antitumor effect of resveratrol oligomer against human cell lines and the molecular mechanism of apoptosis induced by vaticanol C[J]. Carcinogenesis 2003 24(9): 1489 - 1497.

[4] DIANNA R ALAN J Z B LEW B F et al Anti microbial resveratrol tetramers from the stem bark of *Vatica oblongifolia* ssp. oblongifolia[J]. J Nat Prod 2002 65 1554 - 1559

[5] 王刚, 麻兵继. 岩白菜素的研究概况[J]. 安徽中医学院学报, 2002 21(6): 59 - 61.

[6] 张金红, 棘畅, 张凤川, 等. 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)诱导肿瘤细胞凋亡机制的初步研究[J]. 南开大学学报: 自然科学版, 2001 34(1): 25 - 29.

[7] 曲新颜, 顾谦群, 崔承彬, 等. 海洋来源的放线菌 3295 代谢产物的结构鉴定及抗肿瘤活性(I)[J]. 中国海洋药物杂志, 2004 23(6): 1 - 4

[8] 吕修梅, 王军宪. 秦岭岩白菜化学成分研究(I)[J]. 中药材, 2003 26(11): 791 - 792

[9] 冯长根, 李琼. 香青兰化学成分研究[J]. 中成药, 2006 28(1): 94 - 98

Chemical Constituents in Stems of *Vatica mangachpoi* Blanco (I)

MO Zheng-yong CHEN Guang-ying HAN Chang-ri DAI Chun-yan, WANG Shi-feng, WU Hai-zhu
(Key Lab of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Hainan Province//Department of Chemistry,
Hainan Normal University, Haikou 571158 China)

Abstract Five compounds were isolated from the stems of *Vatica mangachpoi* Blanco by silica gel column chromatography and sephadex LH-20 chromatography. Their structures were determined to be berberin (1), dibutylphthalate (2), β -sitosterol (3), β -daucosterol (4) and Ursolic acid (5) on the basis of comprehensive spectroscopic analysis and chemical method. Compound 2, 4 and 5 were isolated from the genus for the first time and all the compounds were found in the plant for the first time.

Key words *Vatica mangachpoi* Blanco, Dipterocarpaceae, chemical constituents
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>