

云南蕊木枝叶化学成分研究

李宝强^{1,2}, 宋启示^{1*}

(1. 中国科学院 西双版纳热带植物园, 云南 昆明 650223; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 目的 研究云南蕊木枝叶的化学成分。方法 采用柱色谱及薄层色谱进行分离纯化, 根据其理化性质及波谱数据鉴定化合物结构。结果 分离得到13个化合物, 分别为11, 12-*de* (methylenedioxy) danuphyllin()、蕊木碱甲(methyl chanofruticosinate,)、蕊木碱丙(methyl 11, 12-methylenedioxy chanofruticosinate,)、蕊木碱乙(methyl demethoxycarbonyl chanofruticosinate,)、bauerenyl acetate()、高根二醇(erthrodol,)、 β -香树脂醇(β -amyrin,)、 β -香树脂醇乙酸酯(β -amyrin acetate,)、羽扇豆醇(lupeol,)、 β -谷甾醇(β -sitosterol,)、 β -豆甾醇(β -sitosterol,)、myrtifolic acid()、 β -谷甾醇-3-*O*- β -D-葡萄糖苷(β -sitosterol-3-*O*- β -D-glucoside,)。结论 化合物 ~ 为吲哚生物碱, 化合物 ~ 为首次从该种植物中得到。

关键词: 云南蕊木; 生物碱; 化学成分

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)09-1299-03

云南蕊木 *Kopsia officinalis* Tsiang et P. T. Li 属夹竹桃科植物, 为乔木, 主要分布于云南景洪、勐腊等海拔500~800 m的山地疏林或山坡路旁。长期以来一直被傣族人民作为民族药使用, 其药用部位为果、叶、根、树皮。果、叶具有清热消炎、舒筋活络的作用, 主要用于咽喉炎、扁桃体炎、风湿骨痛、四肢麻木; 根和树皮则用于水肿^[1]。前人对其研究主要集中在根和叶的生物碱类成分上, 并发现了一些有生物活性的生物碱, 在此基础上, 对其枝叶的化学成分进行全面研究, 从中分离得到13个化合物, 分别鉴定为11, 12-*de* (methylenedioxy) danuphyllin()、蕊木碱甲(methyl chanofruticosinate,)、蕊木碱丙(methyl 11, 12-methylenedioxy chanofruticosinate,)、蕊木碱乙(methyl demethoxycarbonyl chanofruticosinate,)、bauerenyl acetate()、古柯二醇(erthrodol,)、 β -香树脂醇(β -amyrin,)、 β -香树脂醇乙酸酯(β -amyrin acetate,)、羽扇豆醇(lupeol,)、 β -谷甾醇(β -sitosterol,)、 β -豆甾醇(β -stigmasterol,)、myrtifolic acid()、 β -谷甾醇-3-*O*- β -D-葡萄糖苷(β -sitosterol-3-*O*- β -D-glucoside,)。化合物 ~ 为首次从该种植物中得到。

1 仪器和材料

熔点仪在XTRC-1显微熔点仪上测定(温度计未校正); 核磁共振谱用Bruker AM-400、DRX-500测定, 内标为TMS; EI-MS用Finnigan Trace DSQ

四极杆质谱仪测定, FAB-MS用VG Auto Spec 3000型有机磁质谱仪测定。柱色谱硅胶(200~300目)、薄层硅胶板(50 mm×100 mm)均为青岛海洋化工厂生产; 大孔树脂DM-130由山东鲁抗医药股份有限公司生产; 反相柱色谱填料使用MCI。

云南蕊木枝叶采自西双版纳热带植物园, 由陶国达教授鉴定。

2 提取和分离

云南蕊木枝叶经过晾干, 粉碎, 用85%乙醇加热回流浸提12 h, 提取3次得浸提物, 蒸干溶剂, 用蒸馏水制成悬浮液。依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取, 得到各个部分, 分别蒸干称质量得: 石油醚部分420.0 g、氯仿部分265.3 g、正丁醇部分470.2 g。氯仿部分反复上柱洗脱得到化合物 (1.066 4 g)、(4.592 8 g)、(538.9 mg)、(3.841 0 g)、(230.6 mg)、(30 mg)、(2.604 6 g)、(25 mg)、(373.9 mg)、(148.0 mg)、(391 mg)、(60 mg), 正丁醇部分得到化合物 (22 mg)。

3 结构鉴定

化合物 : 白色针晶, mp 219~221 (氯仿), 分子式: $C_{23}H_{26}N_2O_6$ 。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.50~2.53(1H, m, H-3), 4.54(1H, dd, J =14.0, 9.6 Hz, H-3), 6.37(1H, s, H-5), 2.40(1H, d, J =17.1 Hz, H-6), 2.86(1H, d, J =17.1 Hz, H-6), 6.90(1H, dd, J =7.8, 1.0 Hz, H-9), 7.08(1H, dt, J =7.8, 1.0 Hz, H-10), 7.34(1H, dd, J =7.8, 1.0

* 收稿日期: 2008-02-03

基金项目: 中国科学院知识创新基地基金资助(110303JX28)

作者简介: 李宝强, 男, 药用植物化学方向硕士研究生。

* 通讯作者: 宋启示 Tel: (0871) 5160902 E-mail: songqs@xtbg.ac.cn

Hz, H-11), 7.78(1H, dd, $J = 7.8, 1.0$ Hz, H-12), 1.64 ~ 1.66(1H, m, H-14), 1.72 ~ 1.75(1H, m, H-14), 1.25(1H, dt, $J = 13.6, 9.0$ Hz, H-15), 1.60 ~ 1.63(1H, m, H-15), 2.49(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-17), 2.74(1H, d, $J = 20$ Hz, H-17), 3.49(1H, dt, $J = 16.7, 3.5$ Hz, H-18), 3.27(1H, dd, $J = 16.5, 12.8$ Hz, H-18), 1.60 ~ 1.64(1H, m, H-19), 3.34(1H, s, H-21), 3.90(3H, s, H-23), 3.59(3H, s, H-25); ^{13}C -NMR数据见表1, 化合物与文献报道的11, 12-de(methylenedioxy) danuphyllin 波谱数据一致^[2]。

化合物: 白色柱状结晶, mp 155 ~ 156 (氯仿), 分子式 $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$, ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.84 ~ 2.97(2H, m, H-3), 2.80 ~ 2.84(1H, m, H-5), 3.67 ~ 3.69(1H, m, H-5), 3.40(1H, s, H-6), 7.70(1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-9), 7.22(1H, dt, $J = 6, 6.4$ Hz, H-10), 6.98(1H, dt, $J = 6, 6$ Hz, H-11), 7.27(1H, dt, $J = 6, 8.4$ Hz, H-12), 1.31 ~ 1.34(2H, m, H-14, 15), 1.49 ~ 1.53(2H, m, H-14, 15), 2.13(1H, d, $J = 19.0$ Hz, H-17), 2.77 ~ 2.81(1H, m, H-17), 2.66 ~ 2.99(3H, m, H-18, 18, 19), 1.52 ~ 1.59(1H, m, H-19), 2.12 ~ 2.15(1H, m, H-19), 3.84(3H, s, H-23), 3.56(3H, s, H-25); ^{13}C -NMR数据见表1, 化合物与文献报道的蕊木碱甲波谱数据一致^[3]。

化合物: 白色片晶, mp 258 ~ 259 (氯仿), 分子式 $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7$, ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.94 ~ 3.12(2H, m, H-3), 2.88(1H, d, $J = 11$ Hz, H-5), 3.70(1H, dt, $J = 11, 6$ Hz, H-5), 2.96(1H, d, $J = 6$ Hz, H-6), 6.75(1H, d, $J = 8$ Hz, H-9), 6.53(1H, d, $J = 8$ Hz, H-10), 1.20 ~ 1.50(3H, m, H-14, 15, 15), 1.80 ~ 2.00(1H, m, H-14), 2.10(1H, d, $J = 19.0$ Hz, H-17), 2.84(1H, d, $J = 19.0$ Hz, H-17), 2.21(1H, dd, $J = 17.0, 8.0$ Hz, H-18), 2.94 ~ 3.12(1H, m, H-19), 1.20 ~ 1.50(1H, m, H-19), 1.59(1H, d, $J = 13$ Hz, H-19), 2.47(1H, s, H-21), 3.84(3H, s, H-23), 3.62(3H, s, H-25), 5.95(2H, s, OCH_2O); ^{13}C -NMR数据见表1, 化合物与文献报道的蕊木碱丙波谱数据一致^[3]。

化合物: 白色针晶, mp 202 ~ 203 (氯仿), 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$, ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.85 ~ 3.10(3H, m, H-3, 3, 5), 3.76(1H, dd, $J = 11.0, 6.0$ Hz, H-5), 3.31(1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6), 7.11(1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-9), 6.79(1H, t, $J = 7.0$

Hz, H-10), 7.09(1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-11), 6.77(1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-12), 1.25 ~ 1.44(3H, m, H-14, 15, 19), 1.65 ~ 1.95(4H, m, H-14, 15, 18, 18), 2.04(1H, d, $J = 19.0$ Hz, H-17), 2.84(1H, d, $J = 19.0$ Hz, H-17), 1.54(1H, d, $J = 13.0$ Hz, H-19), 2.50(1H, s, H-21), 3.61(3H, s, H-23), 4.48(1H, s, NH); ^{13}C -NMR数据见表1, 化合物与文献报道的蕊木碱乙的波谱数据一致^[3]。

表1 化合物 ~ 的 ^{13}C -NMR数据(125 MHz, CDCl_3)

Table 1 ^{13}C -NMR Data of compounds ~ (125 MHz, CDCl_3)

碳位				
2	78.9	74.1	76.0	73.8
3	34.9	46.4	46.5	46.6
5	165.6	52.1	52.5	52.6
6	39.4	56.3	55.6	55.2
7	52.8	57.8	58.4	57.7
8	129.2	132.8	129.2	133.2
9	123.8	124.7	116.9	123.9
10	123.2	123.0	103.4	119.8
11	129.8	128.4	149.1	128.0
12	115.7	114.3	124.1	110.1
13	142.9	141.2	134.0	147.7
14	19.3	17.3	17.5	17.5
15	29.8	35.6	15.3	35.0
16	206.6	208.5	208.0	209.3
17	46.0	24.3	43.2	42.6
18	23.4	35.3	25.3	27.5
19	39.2	43.3	34.9	34.7
20	34.4	34.9	36.0	36.2
21	62.1	68.1	68.6	68.4
N COOMe	155.1	154.2	153.0	—
COOMe	170.4	171.1	170.1	175.0
N COOMe	53.1	52.3	52.6	—
COO Me	54.3	52.8	52.9	52.2
OCH_2O			100.7	

化合物: 无色片晶, mp 287 ~ 289 (氯仿), 分子式 $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$, ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 高场处显示7个甲基存在[δ : 0.76(s), 0.85(s), 0.90(d, $J = 4.6$ Hz), 0.93(d, $J = 6.0$ Hz), 0.99(s), 1.04(s), 1.05(s)], 同时 δ 2.22处3个氢的单峰, 提示为酰基甲基峰; ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 36.6(C-1), 24.2(C-2), 81.2(C-3), 37.8(C-4), 50.6(C-5), 24.0(C-6), 116.0(C-7), 145.5(C-8), 48.2(C-9), 35.1(C-10), 16.8(C-11), 32.4(C-12), 37.7(C-13), 41.3(C-14), 28.9(C-15), 31.5(C-16), 32.1(C-17), 55.0(C-18), 35.4(C-19), 38.0(C-20), 29.2(C-21), 37.8(C-22), 27.5(C-23), 15.8(C-24), 13.0(C-25), 23.6(C-26), 22.7(C-27), 32.1(C-28), 25.6(C-29), 22.5(C-30), 29.7(C- COCH_3), 176.9(C- CO)。以上 ^1H -NMR、

^{13}C -NMR数据与文献报道的 bauerenyl acetate 一致^[4]。

化合物 : 白色针晶, mp 210~212 (氯仿), 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$, ^1H -NMR(400 MHz, CDCl_3): 高场处显示7个甲基存在[δ : 0.83(s), 0.92(s), 0.93(s), 0.97(s), 0.98(s), 1.04(s), 1.21(s)], 同时 δ 3.25, 3.60(J = 8.8 Hz) 显示AB系统, 暗示存在羟甲基结构, δ 5.24(1H, t, J = 3 Hz, H-30H); ^{13}C -NMR(125 MHz, CDCl_3) δ : 38.6(C-1), 27.2(C-2), 79.0(C-3), 38.8(C-4), 55.2(C-5), 18.4(C-6), 32.6(C-7), 39.8(C-8), 47.6(C-9), 37.0(C-10), 23.6(C-11), 122.4(C-12), 144.2(C-13), 41.7(C-14), 25.6(C-15), 22.0(C-16), 37.0(C-17), 42.3(C-18), 46.5(C-19), 31.0(C-20), 34.1(C-21), 31.0(C-22), 28.1(C-23), 15.5(C-24), 15.6(C-25), 16.7(C-26), 25.9(C-27), 69.7(C-28), 33.2(C-29), 23.5(C-30)。以上 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据与文献报道的古柯二醇一致^[5]。

化合物 : 白色针晶, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR等数据与文献报道的 β -香树脂醇一致^[6]。

化合物 : 白色针晶, mp 238~241 (氯仿), 分子式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$, ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据与文献报道的 β -香树脂醇乙酸酯一致^[7]。

化合物 : 白色粉末, mp 215~216 (氯仿), 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据与文献报道的羽扇豆醇一致^[8]。

化合物 : 无色针晶, mp 142~143 (氯仿), 其IR、 ^1H -NMR谱与 β -谷甾醇的标准图谱完全一致, TLC上的斑点位置及显色均相同, 与 β -谷甾醇标准品混合熔点不下降, 所以化合物鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 : 白色针晶, mp 132~134 (氯仿), 分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$, ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据与文献报道的 β -豆甾醇一致^[9]。

化合物 : 白色粉末, mp 259~260 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$, Liebermann-Burchard反应呈阳性, FAB-MS: m/z (rel. int.): 455(100), 456(30), ^1H -NMR(400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.76(1H, s, H-COOH), 5.49(1H, s, H-7), 3.46(1H, m, H-30H), 7个甲基峰[0.88(s), 0.94(d), 0.99(d), 1.02(s), 1.22(s), 1.24(s)]; 从 ^{13}C -NMR(125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)谱上可以看出 δ 179.9为28位羰基碳, δ 139和125.7为7, 8位双键碳, δ 78.2为3位与羟基相连的碳。以上数据与文献报道的myrtifolic acid一致^[10]。

化合物 : 白色粉末, mp 283~284 (甲醇), 分子式 $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_6$, ^1H -NMR(400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.03(1H, d, J = 7.7 Hz, 糖端基质子), 0.99(3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.93(3H, s, H-19), 0.88(3H, d, J = 7.5 Hz, H-29), 0.86(3H, d, J = 7.0 Hz, H-27), 0.85(3H, s, H-26), 0.65(3H, s, H-18)。 ^{13}C -NMR(125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 37.5(C-1), 30.3(C-2), 78.5(C-3), 39.4(C-4), 141.0(C-5), 121.9(C-6), 32.2(C-7), 32.1(C-8), 50.4(C-9), 36.4(C-10), 21.3(C-11), 40.0(C-12), 42.5(C-13), 56.9(C-14), 24.6(C-15), 28.6(C-16), 56.3(C-17), 12.0(C-18), 19.5(C-19), 37.0(C-20), 19.1(C-21), 34.0(C-22), 26.4(C-23), 46.1(C-24), 29.6(C-25), 19.3(C-26), 20.0(C-27), 23.5(C-28), 12.2(C-29), 102.7(C-1), 75.4(C-2), 78.6(C-3), 71.8(C-4), 78.2(C-5), 62.9(C-6)。化合物与文献报道的 β -谷甾醇-3- O - β -D-葡萄糖苷波谱数据一致^[11]。

参考文献:

- [1] 朱兆云. 云南天然药物图鉴[M]. 昆明: 云南科学技术出版社, 2004.
- [2] Zhou H, He H P, Kong N C, et al. Three new indole alkaloids from the leaves of *Kopsia officinalis* [J]. *Helv Chim Acta*, 2006, 89: 515.
- [3] Chen W S, Li S H, Armin K, et al. Drei indolin-alkaloide aus *Kopsia officinalis* Tsiang [J]. *Liebigs Ann Chem*, 1981, 1886-1892.
- [4] Ajit K C, Binayak D, Sibabrata M. Peracid oxidation products of swertanone, the novel triterpene of *Swertia chirata* [J]. *Tetrahedron*, 1991, 47: 2337.
- [5] Xue H Z, Lu Z Z, Konno C, et al. 3β -(3, 4-Dihydroxycinnamoyl)-erythrodiol and 3β -(4-dihydroxycinnamoyl)-erythrodiol from *Larrea tridentate* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27: 233.
- [6] Knight S A. Carbon-13 spectra of some tetra- and pentacyclic triterpenoids [J]. *Org Magn Resonance*, 1974, 6: 603.
- [7] Roy S K, Li M A, Sharma M P, et al. New pentacyclic triterpenes from the roots of *Hemidesmus indicus* [J]. *Pharmazie*, 2001, 56: 244.
- [8] Reynolds W F, Mclean S, Poplawski J. Total assignment of ^{13}C -NMR and ^1H -NMR spectra of three isomeric triterpenol derivatives by 2D NMR: An investigation of potential utility of ^1H -NMR chemical shifts in structural investigations of complex natural products [J]. *Tetrahedron*, 1986, 42: 3419.
- [9] Wright J L C, McInnes A G, Shimizu S, et al. Identification of C-24 alkyl epimers of marine sterols by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Can J Chem*, 1978, 56: 1898.
- [10] Gunasekera S P, Sultanbawa M U. Chemical investigation of Ceylonese Plants. Part 20. + Extractives of *Mesua Myrtifolia*. Isolation and structure of a new triterpene hydroxyacid, myrtifolic acid [J]. *J Chem Soc Perkin*, 1977, 1: 6-10.
- [11] Shaheen F, Muhammad A, Rubeena S, et al. Complete ^1H -NMR and ^{13}C -NMR assignments of stigma-5-en-3- O - β -glucoside and its acetyl derivative [J]. *Magn Resonance Chem*, 2001, 39: 399.