

总序葱臭木茎干的化学成分研究

唐霆^{1,2}, 左来福¹, 纳智¹, 许又凯^{1*}

(1. 中国科学院 西双版纳热带植物园 热带植物资源开放实验室, 云南 勐腊 666303;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

[摘要] 从总序葱臭木 *Dysoxylum laxiracemosum* 茎干分离得到 12 个化合物, 通过波谱分析, 化合物结构分别鉴定为 shoreic acid (1), cabraleahydroxylactone (2), cabralealactone (3), cinchonain (4), aurantiamide acetate (5), 儿茶素 (6), 茛菪亭 (7), 香草酸 (8), 对羟基苯甲酸 (9), 1-二十二醇 (10), β -谷甾醇 (11), 胡萝卜苷 (12)。其中, 化合物 1~6, 8~12 首次从总序葱臭木中分离得到, 化合物 4~6 首次从该属中分离得到。

[关键词] 总序葱臭木; 楝科; cinchonain; aurantiamide acetate

葱臭木属植物共有约 200 余种, 分布于印度、东南亚及波利尼西亚。中国分布有 14 种, 其中, 云南产 10 种^[1]。葱臭木属许多种植物是斐济、巴布亚新几内亚及新西兰等地的传统药物, 用于治疗发烧、痉挛、面部变形等^[2-4]。迄今, 葱臭木属植物的化学成分研究发现了一系列结构类型多样且具有生物活性的化合物, 包括细胞毒活性的生物碱^[5], 昆虫拒食活性的柠檬苦素^[6], 细胞毒活性的二萜^[7], 抗白血病的三萜皂苷^[8], 以及抗菌的三萜^[9]。为从该属植物中寻找更多结构新颖的活性天然产物, 选取总序葱臭木 *Dysoxylum laxiracemosum* C. Y. et H. Li 为研究对象。此前, 文献报道了总序葱臭木树皮的化学成分, 主要是具细胞毒活性的甘遂烷型生物碱^[10]。作者从总序葱臭木的茎干中分离鉴定了 12 个化合物, 分别鉴定为 shoreic acid (1), cabraleahydroxylactone (2), cabralealactone (3), cinchonain (4), aurantiamide acetate (5), 儿茶素 (6), 茛菪亭 (7), 香草酸 (8), 对羟基苯甲酸 (9), 1-二十二醇 (10), β -谷甾醇 (11), 胡萝卜苷 (12)。其中, 化合物 1~6, 8~12 首次从该植物分离得到, 化合物 4~6 首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AM-400, Bruker AVANCE III-600 核磁共

振仪; AutoSpec Premier P776, API QSTAR Pulsar 质谱仪; 柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (40~70 μ m, 瑞典 GE Healthcare Bio-Sciences AB 公司); MCI (75~150 μ m, 日本三菱化学株式会社)。茎花葱臭木茎干 2009 年 6 月采自中科院西双版纳热带植物园, 经中科院西双版纳热带植物园肖春芬中级实验师鉴定, 标本 (No. Dyla-200906-XTBG) 存放于中科院西双版纳热带植物园民族植物学实验室。

2 提取分离

总序葱臭木茎干 6.3 kg 粉碎后室温下用 95% 乙醇 (30 L) 浸提 3 次 (7 d/次), 滤液减压浓缩得到浸膏 1.3 kg。将浸膏悬浮于水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯各萃取 3 次, 得到石油醚浸膏 95 g, 醋酸乙酯浸膏 120 g。醋酸乙酯浸膏 (120 g) 经硅胶柱色谱, 氯仿-丙酮 (100:0~20:80) 梯度洗脱, 得 9 个组分 (Fr. 1~9)。Fr. 5 (14 g) 经氯仿-甲醇 (10:1~1:1) 洗脱, 合并得到 7 个组分 (Fr. 5a~5g); Fr. 5d (3.44 g) 经醋酸乙酯-氯仿 (3:1) 洗脱, 重结晶得化合物 12 (428 mg), 4 (9 mg); Fr. 5g (1.56 g) 经正相硅胶 (醋酸乙酯-氯仿, 3:1~5:1) 洗脱, 洗脱物经凝胶 (甲醇) 色谱, 得化合物 6 (38 mg); Fr. 3 (4 g) 经石油醚-丙酮 (95:5~70:30) 洗脱, 洗脱物经丙酮重结晶得化合物 1 (69 mg), 9 (3 mg), 8 (3 mg); Fr. 1 和 Fr. 2 合并 (3 g) 经正相硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮 (98:2~70:30) 洗脱, 丙酮重结晶, 得化合物 11 (20 mg), 2 (38 mg), 5 (2 mg), 10 (3 mg); Fr. 1~3 洗脱后的其他组分合并 (2.08 g), MCI (甲醇-水, 60%~

[稿件编号] 20110728002

[基金项目] 中国科学院知识创新工程项目 (KSCX2-YW-R-472)

[通信作者] * 许又凯, 副研究员, Tel: (0691) 8715910, Fax: (0691) 8715070, E-mail: xyk@xtbg.ac.cn

100%) 脱色后经正相硅胶(石油醚-丙酮, 3:1) 色谱, 石油醚丙酮混合液重结晶, 得到化合物 7 (2 mg)。石油醚浸膏(95 g) 经硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮(100:0~0:100) 梯度洗脱, 得到 3 个组分(Fr. A~C)。Fr. B(38 g) 石油醚-丙酮(1:0~1:1) 洗脱, 得到 2 个组分(Fr. B1~B2); Fr. B2(20.8 g) 经 MCI(甲醇) 脱色素后经正相硅胶(石油醚-丙酮 95:5~50:50) 色谱, 洗脱组分合并为 3 个组分(Fr. B2a~B2c); Fr. B2a(15 g) 经正相硅胶柱色谱, 氯仿-醋酸乙酯(100:0~80:20) 洗脱, 得化合物 3(9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色针晶(丙酮), EI-MS m/z 474 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 4.85(1H, s, H-28a), 4.66(1H, s, H-28b), 3.64(1H, dd, $J=9.6$, 5.6 Hz, H-24), 1.73(3H, s, H-29), 1.19(3H, s, H-27), 1.15(3H, s, H-26), 1.11(3H, s, H-21), 1.01(3H, s, H-30), 0.88(3H, s, H-19), 0.85(3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 25.8(C-1), 31.4(C-2), 179.9(C-3), 147.5(C-4), 41.1(C-5), 22.3(C-6), 34.6(C-7), 40.0(C-8), 50.7(C-9), 39.0(C-10), 24.5(C-11), 26.3(C-12), 42.8(C-13), 50.3(C-14), 33.8(C-15), 28.3(C-16), 49.7(C-17), 16.3(C-18), 15.3(C-19), 86.6(C-20), 23.2(C-21), 34.2(C-22), 26.9(C-23), 86.3(C-24), 70.3(C-25), 27.8(C-26), 27.2(C-27), 113.4(C-28), 24.0(C-29), 20.2(C-30)。以上数据与文献[11]一致, 故鉴定为 shoreic acid。

化合物 2 白色针晶(丙酮), EI-MS m/z 416 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.39(1H, s, H-3), 2.63(1H, m, H-23a), 2.57(1H, m, H-23b), 2.21~2.05(1H, m, H-22a), 2.05~1.87(3H, m, H-17, 2a, 22b), 1.86~1.77(1H, m, H-16a), 1.74(1H, m, H-12a), 1.60~1.48(5H, m, H-13, 7a, 2b, 11a, 15a, 16b), 1.46~1.40(4H, m, H-9, 6, 1a), 1.36(3H, s, H-21), 1.31~1.20(5H, m, H-1b, 7b, 5, 12b, 11b), 1.14~1.09(1H, m, H-15b), 0.95(3H, s, H-18), 0.94(3H, s, H-28), 0.89(3H, s, H-30), 0.85(3H, s, H-19), 0.83(3H, s, H-29); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 33.6(C-1), 25.3(C-2), 76.2(C-3), 37.6(C-4), 49.3(C-5), 18.1(C-6), 35.0(C-7), 50.2(C-8), 50.3(C-9), 37.2(C-10), 21.2(C-11),

26.8(C-12), 43.1(C-13), 40.5(C-14), 31.2(C-15), 25.0(C-16), 49.5(C-17), 15.5(C-18), 16.0(C-19), 90.2(C-20), 25.3(C-21), 31.1(C-22), 29.2(C-23), 176.9(C-24), 28.3(C-28), 22.1(C-29), 16.3(C-30)。以上数据与文献[12]一致, 故鉴定为 cabraleahydroxylactone。

化合物 3 白色针晶(丙酮), EI-MS m/z 414 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.65(1H, d, $J=9.4$ Hz, H-23a), 2.60~2.47(2H, m, H-2a, 23b), 2.36(1H, m, H-2b), 1.37(3H, s, H-21), 1.08(3H, s, H-18), 1.03(3H, s, H-28), 0.99(3H, s, H-30), 0.93(3H, s, H-19), 0.89(3H, s, H-29); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 39.8(C-1), 34.4(C-2), 218.0(C-3), 47.4(C-4), 55.2(C-5), 19.6(C-6), 34.1(C-7), 40.2(C-8), 49.9(C-9), 36.8(C-10), 21.9(C-11), 25.0(C-12), 43.2(C-13), 50.1(C-14), 31.1(C-15), 26.8(C-16), 49.2(C-17), 16.0(C-18), 15.1(C-19), 90.0(C-20), 25.4(C-21), 29.1(C-22), 31.0(C-23), 176.7(C-24), 26.6(C-28), 21.0(C-29), 16.1(C-30)。以上数据与文献[13]一致, 故鉴定为 cabralealactone。

化合物 4 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z 451 $[M-H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 6.82(1H, d, $J=1.6$ Hz, H-2'), 6.76(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.71(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6'), 6.66(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5''), 6.55(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2''), 6.47(1H, dd, $J=8.4$, 2.0 Hz, H-6''), 6.22(1H, s, H-8), 4.71(1H, d, $J=6.8$ Hz, H-2), 4.45(1H, d, $J=6.0$ Hz, H-7''), 4.07(1H, dd, $J=12.4$, 7.6 Hz, H-3), 3.03(1H, dd, $J=15.6$, 6.8 Hz, H-4a), 2.95~2.78(2H, m, H-8''), 2.69(1H, dd, $J=16.4$, 7.2 Hz, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 82.8(C-2), 68.1(C-3), 27.7(C-4), 101.5(C-4a), 151.9(C-5), 107.2(C-6), 154.8(C-7), 99.7(C-8), 155.7(C-8a), 131.8(C-1'), 115.0(C-2'), 145.1(C-3'), 146.3(C-3'', C-4', C-4''), 116.1(C-5'), 119.7(C-6'), 134.9(C-1''), 115.1(C-2''), 116.4(C-5''), 119.2(C-6''), 35.1(C-7''), 38.3(C-8''), 170.3(C-9'')。以上数据与文献[14]一致, 故鉴定为 cinchon-ain。

化合物 5 白色针晶(丙酮), ESI-MS m/z 445 $[M+H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.72(2H,

$d, J = 7.6 \text{ Hz}$, H-2' (6'), 7.53 (1H, t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, H-4'), 7.44 (2H, t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, H-3' (5')), 7.00 ~ 7.34 (10H, m, H-2'' ~ 6'' (2'' ~ 6'')) 6.76 (1H, br s, NH), 5.94 (1H, br s, NH) 4.76 (1H, dd, $J = 13.6, 7.6 \text{ Hz}$, H-4) 4.35 (1H, br s, H-2) 3.93 (1H, dd, $J = 11.2, 4.8 \text{ Hz}$, H-1a) 3.80 (1H, dd, $J = 11.2, 4.0 \text{ Hz}$, H-1b) 3.23 (1H, dd, $J = 13.6, 6.0 \text{ Hz}$, H-6a) 3.05 (1H, dd, $J = 13.6, 8.4 \text{ Hz}$, H-6b) 2.75 (2H, t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, H-7) 2.03 (3H, s, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 64.5 (C-1), 49.4 (C-2), 170.2 (C-3), 55.0 (C-4), 167.1 (C-5), 38.4 (C-6), 37.4 (C-7), 170.8 (C-8), 20.8 (C-9), 133.6 (C-1'), 128.7 (C-2'), 127.0 (C-3', C-5'), 131.9 (C-4'), 128.6 (C-6'), 136.6 (C-1'', 1'''), 129.2 (C-2'', 6''), 129.1 (C-2''', 6'''), 128.5 (C-3'', 5''), 126.7 (C-4'', 4'''), 127.1 (C-3''', 5'''). 以上数据与文献[15]一致, 故鉴定为 aurantiamide acetate。

化合物6 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z 291 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 6.83 (1H, d, $J = 2.0 \text{ Hz}$, H-2'), 6.72 (2H, m, H-5', 6'), 5.92 (1H, d, $J = 2.4 \text{ Hz}$, H-8) 5.84 (1H, d, $J = 2.0 \text{ Hz}$, H-6) 4.55 (1H, d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, H-2) 3.97 (1H, m, H-3) 2.84 (1H, dd, $J = 16.4, 5.6 \text{ Hz}$, H-4a) 2.49 (1H, dd, $J = 16.4, 8.4 \text{ Hz}$, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 82.8 (C-2), 68.8 (C-3), 28.5 (C-4), 157.8 (C-5), 96.2 (C-6), 157.6 (C-7), 95.4 (C-8), 156.9 (C-9), 100.8 (C-10), 132.2 (C-1'), 116.0 (C-2'), 146.2 (C-3'), 146.2 (C-4'), 115.2 (C-5'), 120.0 (C-6')。 以上数据与文献[16]一致, 故鉴定为儿茶素。

化合物7 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z 193 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.87 (1H, d, $J = 9.4 \text{ Hz}$, H-4) 7.13 (1H, s, H-8) 6.78 (1H, s, H-5) 6.21 (1H, d, $J = 9.4 \text{ Hz}$, H-3) 3.91 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 164.2 (C-2), 112.7 (C-3), 146.3 (C-4), 110.0 (C-5), 147.2 (C-6), 151.6 (C-7), 104.1 (C-8), 153.1 (C-9), 112.7 (C-10), 56.9 ($-\text{OCH}_3$)。 以上数据与文献[16]一致, 故鉴定为莨菪亭。

化合物8 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z 167 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.55 (2H, m, H-2 (6)) 6.83 (1H, d, $J = 12.6 \text{ Hz}$, H-5) 3.89

(3H, s, $-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 123.3 (C-1), 113.8 (C-2), 152.8 (C-3), 148.8 (C-4), 116.0 (C-5), 125.4 (C-6), 56.5 ($-\text{OCH}_3$), 170.3 ($-\text{COOH}$)。 以上数据与文献[17]一致, 故鉴定为香草酸。

化合物9 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z 137 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 600 MHz) δ : 7.87 (2H, d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, H-2 (6)) 6.81 (2H, d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, H-3 (5)); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 150 MHz) δ : 123.0 (C-1), 133.2 (C-2 (6)), 116.2 (C-3 (5)), 163.5 (C-4), 170.4 ($-\text{COOH}$)。 以上数据与文献[18]一致, 故鉴定为对羟基苯甲酸。

化合物10 白色粉末(甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.64 (2H, t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, H-1), 2.18 (2H, s, H-2), 1.57 (4H, s, H-3 (4)), 1.25 (34H, br s, H-5 ~ 21), 0.88 (3H, t, $J = 6.8 \text{ Hz}$, H-22); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 63.1 (C-1), 32.8 (C-2), 31.9 (C-3), 29.7 ~ 29.4 (C-4 ~ 19), 25.7 (C-20), 22.7 (C-21), 14.1 (C-22)。 以上数据与文献[19]一致, 故鉴定为1-二十二醇。

化合物11 白色针晶(丙酮), TLC 上10% 硫酸-水溶液加热显紫红色, 与 β -谷甾醇标准品用不同展开剂共薄层色谱, 二者 R_f 相同, 故鉴定为 β -谷甾醇。

化合物12 白色粉末(甲醇), 与胡萝卜苷标准品用不同展开剂共薄层色谱, 二者 R_f 相同, 故鉴定为胡萝卜苷。

【致谢】 感谢中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室分析测试中心对所有化合物进行波谱数据测定。

【参考文献】

- [1] 云南省植物研究所. 云南植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1977, 1: 243.
- [2] Aalbersberg W, Singh Y. Dammarane triterpenoids from *Dysoxylum richii*[J]. Phytochemistry, 1991, 30(3): 921.
- [3] Russell G B, Hunt M B, Bowers W S et al. A sesquiterpenoid ant repellent from *Dysoxylum spectabile*[J]. Phytochemistry, 1994, 35(6): 1455.
- [4] Chen J L, Kernan M R, Jolad S D, et al. Dysoxylins A-D, tetrarortriterpenoids with potent anti-RSV activity from *Dysoxylum gaudichaudianum*[J]. J Nat Prod, 2007, 70(2): 312.
- [5] Ismail I S, Nagakura Y, Hirasawa Y, et al. Chrotacumines A-D, chromone alkaloids from *Dysoxylum acutangulum* [J]. J Nat Prod, 2009, 72(10): 1879.

- [6] Luo X D, Wu S H, Wu D G, et al. Novel antifeeding limonoids from *Dysoxylum hainanense* [J]. Tetrahedron, 2002, 58 (39) : 7797.
- [7] Duh C Y, Wang S K, Cheng I S. Cytotoxic prenyleudesmane diterpenes from the fruits of *Dysoxylum kuskusense* [J]. J Nat Prod, 2000 63(11) : 1546.
- [8] Kashiwada Y, Fujioka T, Chang J J, et al. Antitumor agents 136. cumingianosides A-F, potent antileukemic new triterpene glucosides, and cumindysoside-A and cumindysoside-B, trisnortriterpene and tetranortriterpene glucosides with a 14,18-cycloapoephane-type skeleton from *Dysoxylum cumingianum*. [J]. J Org Chem, 1992, 57(25) : 6946.
- [9] He X F, Wang X N, Yin S, et al. Ring A-seco triterpenoids with antibacterial activity from *Dysoxylum hainanense* [J]. Bioorg Med Chem Lett, 2011, 21(1) : 125.
- [10] Zhang X Y, Li Y, Wang Y Y, et al. Tirucallane-type alkaloids from the bark of *Dysoxylum laxiracemosum* [J]. J Nat Prod, 2010, 73(8) : 1385.
- [11] Govindachari T R, Suresh G, Kumari G N K. Triterpenoids from *Dysoxylum malabaricum* [J]. Phytochemistry, 1994, 37 (4) : 1127.
- [12] 李昌松, 余红伟, 李国友, 等. 密花楸木根的化学成分(英文)[J]. 中国天然药物, 2010, 8(4) : 270.
- [13] Nagaya H, Tobita Y, Nagae T, et al. Cytotoxic triterpenes from *Cleome africana* [J]. Phytochemistry, 1997, 44(6) : 1115.
- [14] Chen H F, Tanaka T, Nonaka G I, et al. Phenylpropanoid substituted catechins from *Castanopsis hystrix* and structure revision of cinchonans [J]. Phytochemistry, 1993, 33(1) : 183.
- [15] 王峰涛, 卢艳花, 叶文才, 等. 紫菀中的一个二肽化合物[J]. 中国药学, 1999, 8(3) : 171.
- [16] 刘玉波, 成向荣, 覃江江, 等. 毛红椿的化学成分研究[J]. 中国天然药物, 2011, 9(2) : 115.
- [17] 陈林, 康文艺. 长茎毛茛苣苔化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(21) : 2758.
- [18] 冯子明, 杨桢楠, 姜建双, 等. 野菊花的化学成分[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(24) : 3302.
- [19] 彭贤, 谭利, 姚冰, 等. 泽泻化学成分研究[J]. 中国药学, 1999, 8(3) : 173.

Chemical constituents from stems of *Dysoxylum laxiracemosum*

TANG Ting^{1, 2}, ZUO Laifu¹, NA Zhi¹, XU Youkai^{1*}

(1. Laboratory of Tropical Plant Resource Science, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Mengla 666303, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

[Abstract] Twelve compounds were separated from stems of *Dysoxylum laxiracemosum* and their structures were identified by spectrum analysis as shoreic acid(**1**), cabraleahydroxylactone(**2**), cabralealactone(**3**), cinchonain(**5**), catechin(**6**), scopoletin(**7**), vanillic acid(**8**), *p*-hydroxybenzoic acid(**9**), docosanol(**10**), β -sitosterol(**11**), daucosterol(**12**). Of them, compounds **1-6, 8-12** were separated from this plant for the first time, and compounds **4-6** were reported from this plant genus for the first time.

[Key words] *Dysoxylum laxiracemosum*; Meliaceae; cinchonain; aurantiamide acetate

doi: 10.4268/cjcmm20120914

[责任编辑 孔晶晶]