

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3142.2014.02.005

宁德生, 吴云飞, 吕仕洪, 等. 木奶果茎叶的化学成分研究[J]. 广西植物, 2014, 34(2):160—162

Ning DS, Wu YF, Lü SH, et al. Chemical constituents of the stem and leaves of *Baccaurea ramiflora*[J]. Guihaia, 2014, 34(2):160—162

木奶果茎叶的化学成分研究

宁德生¹, 吴云飞², 吕仕洪¹, 潘争红^{1*}

(1. 广西植物功能物质研究与利用重点实验室, 广西植物研究所, 广西 桂林 541006; 2. 云南师范大学, 昆明 650500)

摘要: 采用常压柱色谱和重结晶相结合的分离方法, 从木奶果的茎叶提取物的乙酸乙酯部分中分离得到 8 个化合物, 通过波谱方法及与已知样品对照的手段鉴定它们为 (2S, 3S, 4R)-2-[(2R)-2-hydroxytetracosanoylamino]-1, 3, 4-octadecanetriol (1), Aralia cerebroside (2), (24S)-24-ethylcholesta-3 β , 5 α , 6 β -triol (3), Stigmast-4-en-6 β -ol-3-one (4), 7-oxo- β -sitosterol (5), 7 α -methoxy-sigmat-5-en-3 β -ol (6), β -sitosterol (7), daucosterol (8)。化合物 1—6 为首次从该种植物中发现的。

关键词: 木奶果; 甾醇; 化学成分

中图分类号: Q946.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2014)02-0160-03

Chemical constituents of the stem and leaves of *Baccaurea ramiflora*

NING De-Sheng¹, WU Yun-Fei¹, LÜ Shi-Hong¹, PAN Zheng-Hong^{1*}

(1. Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany, Guilin 541006, China; 2. Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: Eight compounds were isolated from the stems and leaves of *Baccaurea ramiflora* by separation method of the normal pressure column chromatography and recrystallization. On the basis of spectral data or comparison with authentic samples, they were identified as (2S, 3S, 4R)-2-[(2R)-2-hydroxytetracosanoylamino]-1, 3, 4-octadecanetriol (1), Aralia cerebroside (2), (24S)-24-ethylcholesta-3 β , 5 α , 6 β -triol (3), stigmat-4-en-6 β -ol-3-one (4), 7-oxo- β -sitosterol (5), 7 α -methoxy-sigmat-5-en-3 β -ol (6), β -sitosterol (7), daucosterol (8). Compounds 1—6 were firstly isolated from this plant.

Key words: *Baccaurea ramiflora*; steroids; chemical constituents

木奶果 (*Baccaurea ramiflora*) 属大戟科木奶果属植物, 为常绿乔木或灌木, 本属约有 80 种, 分布于印度、缅甸、越南、老挝、中国等国, 我国只有一种野生种, 主要分布于海南、广东、广西、云南 (傅立国, 2001)。该植物具有较高的开发潜力, 早在 20 世纪 70 年代“海南区抗癌药物筛查小组”就发现木奶果中含有抗癌的苗头成分 (刘明生, 2003), 但由于当时条件有限, 未见该植物化学成分的相关文献报导。

随着现代色谱技术的快速发展, 木奶果的成分研究得到了重视, 胡建香等对其果实中营养成分进行了研究 (胡建香等, 2003); 徐静等 (2007a, b) 对木奶果根、叶、果实中挥发油成分进行对比分析, 并从其根中发现一个新倍半萜内酯化合物; Yang *et al.* (2007, 2010) 随后又从其茎、叶分离得到新的酚类成分。作为对岩溶植物利用研究的一部分, 我们对采自广西龙州的木奶果进行化学成分研究, 首次发

收稿日期: 2013-11-13 修回日期: 2013-12-26

基金项目: 国家自然科学基金 (21102023); 广西植物功能物质研究与利用重点实验室主任基金 (ZRJJ2013-8)。

作者简介: 宁德生 (1982-), 男, 广西钦州人, 硕士, 助理研究员, 主要从事天然药物化学成分与活性研究, (E-mail) ndshgxb@sina.com。

* 通讯作者: 潘争红, 博士, 副研究员, 主要从事天然产物研究与开发, (E-mail) pan7260@126.com。

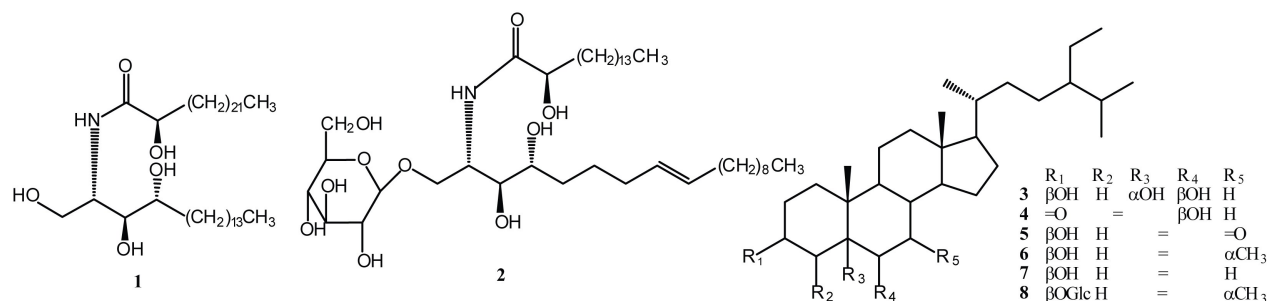


图 1 化合物 1—8 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—8

现 6 个化学成分,进一步丰富了其化学成分内容,为今后开发利用该种植物奠定物质基础。

1 材料与仪器

木奶果(*Baccaurea ramiflora*)的茎、叶采自广西龙州县,由广西植物研究所吕仕洪副研究员鉴定,凭证保存于广西植物功能物质研究与利用重点实验室。

瑞士 Bruker DRX-600 MHz 超导核磁共振仪;BS110S 赛多利斯电子天平,北京赛多利斯天平有限公司;硅胶(200~300 目)及 TLC 检测用硅胶 GF₂₅₄ 板(青岛海洋化工厂);MCI、Sephadex LH-20 为瑞士 Amershan Biosciences 公司生产;高效液相用试剂为色谱纯,其他所用试剂均为分析纯。

2 提取与分离

取干燥的木奶果茎、叶约 10 kg,粉碎至粗粉,用 95% 的乙醇浸提 3 次,提取液减压浓缩,用水分散后依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。将乙酸乙酯萃取物(145 g)进行 100~200 目硅胶柱层析,氯仿:甲醇(1:0→0:1)梯度洗脱,得到 6 个组分 Fr.1~Fr.6。Fr.2~Fr.4 部分用 MCI 脱色,硅胶柱层柱(200~300 目)和 Sephadex LH-20 纯化,并结合重结晶手段,得到化合物 1(42 mg)、2(40 mg)、3(10 mg)、4(60 mg)、5(32 mg)、6(30 mg)、7(125 mg)和 8(160 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末,mp. 111~112 °C。ES-

IMS:m/z 684[M+H]⁺,分子式 C₄₂H₈₅NO₅。¹H NMR(600 Hz,C₅D₅N) δ:0.87(6H,dt,J=3.0,7.2 Hz,H-18,24'),1.26-1.46(58H,m),4.29(1H,m,H-4),4.36(1H,dd,J=6.6,4.8 Hz,H-3),4.42(1H,dd,J=10.8,5.4 Hz,H-1a),4.51(1H,dd,J=10.8,4.8 Hz,H-1b),4.62(1H,dd,J=7.8,3.6 Hz,H-2'),5.11(1H,m,H-2),8.57(1H,d,J=9.0 Hz,N-H);¹³C NMR(150 Hz,C₅D₅N) δ:175.1(C-1'),76.7(C-3),72.9(C-4),72.3(C-2'),61.9(C-1),52.8(C-2),35.6(C-3'),34.0(C-5),32.0(C-16 和 C-22'),29.5,29.8,29.9,30.1,30.2(C-7-C-15 和 C-5'-C-21'),26.5(C-6),25.7(C-3'),22.8(C-17 和 C-23'),14.1(C-18 和 C-24')。参考文献(Huang *et al.*,1995;Li *et al.*,2006)进行数据归属,以上数据与文献(Huang *et al.*,1995)报道的(2S,3S,4R)-2-[(2R)-2-hydroxy- tetracosanoylamino]-1,3,4-octadecanetriol 基本一致,故将化合物 1 鉴定为(2S,3S,4R)-2-[(2R)-2-hydroxytetracosanoylamino]-1,3,4-octadecanetriol。

化合物 2 白色粉末,mp. 215~216 °C。ES-IMS:m/z 754[M+Na]⁺,分子式 C₄₀H₇₇NO₁₀。¹H NMR(600 Hz,C₅D₅N) δ:0.86(6H,t,J=7.2 Hz,2×CH₃),1.23~1.35(54H,m),4.57(1H,dd,J=3.6,9.6 Hz,H-2'),4.94(1H,m,H-1"),4.00(1H,m,H-2"),4.18(1H,m,H-3"),4.28(1H,m,H-4"),3.85(1H,m,H-5"),4.33(1H,dd,J=5.4,12.0 Hz,H-6"a),4.47(1H,dd,J=2.4,9.6 Hz,H-6"b),4.51(1H,dd,J=5.4,4.2 Hz,H-1a),4.7(1H,dd,J=6.6,10.8 Hz,H-1b),5.26(1H,m,H-2),4.28(1H,m,H-3),4.18(1H,m,H-4),5.49(1H,m,H-8),5.52(1H,m,H-9),8.54(1H,d,J=9.0 Hz,N-H);¹³C NMR(150 Hz,C₅D₅N) δ:70.3(C-1),

51.6(C-2), 75.8(C-3), 72.3(C-4), 32.0(C-7), 130.8(C-8), 130.6(C-9), 32.9(C-10), 175.6(C-1'), 72.3(C-2'), 105.5(C-1"), 75.1(C-2"), 78.4(C-3"), 71.4(C-4"), 78.5(C-5"), 62.5(C-6"), 14.2(Me), 22.8, 25.8, 26.6, 29.4, 29.5, 29.7, 29.8, 29.9, 32.0, 32.9, 33.2, 33.8, 35.5(all CH₂)。以上数据与文献(Kang *et al.*, 1999)报道的 *Aralia cerebroside* 基本一致, 故将化合物 **2** 鉴定为 *Aralia cerebroside*。

化合物 **3** 白色粉末, mp. 240 ~ 241 °C。¹H NMR(600 Hz, C₅D₅N) δ: 4.84(1H, m, H-3), 4.14(1H, m, H-6), 2.16(1H, dd, *J* = 3.6 Hz, H-8), 0.73(3H, s, H-18), 1.64(3H, s, H-19), 1.36(1H, m, H-20), 0.97(3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 0.83(3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-26), 0.84(3H, m, H-27); ¹³C NMR(150 Hz, C₅D₅N) δ: 33.3(C-1), 32.5(C-2), 67.3(C-3), 43.0(C-4), 75.8(C-5), 76.2(C-6), 35.7(C-7), 31.2(C-8), 46.0(C-9), 39.1(C-10), 26.4(C-11), 40.6(C-12), 43.0(C-13), 56.5(C-14), 24.6(C-15), 28.6(C-16), 56.6(C-17), 12.3(C-18), 17.2(C-19), 36.5(C-20), 18.9(C-21), 34.2(C-22), 23.3(C-23), 45.9(C-24), 29.4(C-25), 19.1(C-26), 19.8(C-27), 21.7(C-28), 12.1(C-29)。以上数据与文献(席鹏洲等, 2001)报道的(24S)-24-ethylcholesta-3β, 5α, 6β-triol 基本一致, 故将化合物 **3** 鉴定为(24S)-24-ethylcholesta-3β, 5α, 6β-triol。

化合物 **4** 白色针晶, mp. 206 ~ 208 °C。¹H NMR(600 Hz, CDCl₃) δ: 5.81(1H, s, H-4), 4.34(1H, br s, H-6), 0.74(3H, s, H-18), 1.37(3H, s, H-19), 0.92(3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 0.83(3H, br s, H-26), 0.81(3H, d, *J* = 7.2 Hz, H-27), 0.85(3H, m, H-29); ¹³C NMR(150 Hz, CDCl₃) δ: 37.3(C-1), 34.4(C-2), 200.6(C-3), 126.5(C-4), 168.6(C-5), 73.4(C-6), 38.7(C-7), 29.9(C-8), 53.8(C-9), 38.2(C-10), 21.1(C-11), 39.8(C-12), 42.7(C-13), 56.1(C-14), 24.3(C-15), 28.3(C-16), 56.2(C-17), 12.1(C-18), 20.0(C-19), 36.3(C-20), 18.9(C-21), 34.1(C-22), 26.3(C-23), 46.0(C-24), 29.3(C-25), 19.7(C-26), 19.2(C-27), 23.2(C-28), 12.2(C-29)。以上数据与文献(吴少华等, 2008)报道的 stigmast-4-en-6β-ol-3-one 基本一致, 故将化合物 **4** 鉴定为 stigmast-4-en-6β-ol-3-one。

化合物 **5** 白色粉末, mp. 120 ~ 123 °C。¹H NMR(600 Hz, C₅D₅N) δ: 3.88(1H, m, H-3), 2.72

(1H, m, H-4a), 2.65(1H, m, H-4b), 5.89(1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-6), 2.30(1H, t, *J* = 11.4 Hz, H-8), 0.69(3H, s, H-18), 1.14(3H, s, H-19), 0.99(3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 0.89(3H, m, H-27), 0.85(3H, m, H-29); ¹³C NMR(150 Hz, C₅D₅N) δ: 36.8(C-1), 32.0(C-2), 70.1(C-3), 42.8(C-4), 166.2(C-5), 125.9(C-6), 201.4(C-7), 45.5(C-8), 50.1(C-9), 38.5(C-10), 21.3(C-11), 38.9(C-12), 43.2(C-13), 50.4(C-14), 26.3(C-15), 28.8(C-16), 54.9(C-17), 12.0(C-18), 17.2(C-19), 36.3(C-20), 19.1(C-21), 34.1(C-22), 26.8(C-23), 45.9(C-24), 29.4(C-25), 19.9(C-26), 19.1(C-27), 23.3(C-28), 12.1(C-29)。以上数据与文献(马晓莉等, 2009)报道的 7-oxo-β-sitosterol 基本一致, 故将化合物 **5** 鉴定为 7-oxo-β-sitosterol。

化合物 **6** 白色粉末。¹H NMR(600 Hz, C₅D₅N) δ: 3.37(1H, s, H-3), 5.90(1H, m, H-6), 0.71(3H, s, H-18), 1.04(3H, s, H-19), 0.99(3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-21), 0.86(3H, d, *J* = 3.0 Hz, H-26), 0.84(3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-27), 0.88(3H, d, *J* = 3.0 Hz, H-29), 3.36(3H, s, OCH₃-7); ¹³C NMR(150 Hz, C₅D₅N) δ: 37.5(C-1), 32.4(C-2), 71.0(C-3), 43.2(C-4), 147.2(C-5), 120.7(C-6), 73.7(C-7), 37.8(C-8), 43.4(C-9), 36.3(C-10), 21.1(C-11), 39.5(C-12), 42.2(C-13), 49.3(C-14), 24.4(C-15), 28.5(C-16), 56.1(C-17), 11.6(C-18), 18.4(C-19), 37.4(C-20), 19.0(C-21), 34.2(C-22), 26.1(C-23), 45.9(C-24), 29.4(C-25), 19.9(C-26), 19.1(C-27), 23.3(C-28), 12.1(C-29), 56.1(C-7α-methoxy)。以上数据与文献(刘青等, 2008)报道的 7α-methoxy-sigmast-5-en-3β-ol 基本一致, 故将化合物 **6** 鉴定为 7α-methoxy-sigmast-5-en-3β-ol。

化合物 **7** 无色针状晶体(氯仿), mp. 140 ~ 142 °C, 分子式 C₂₉H₅₀O。在 10% 硫酸乙醇溶液中显紫红色, 与 β-谷甾醇标准品 TLC 检测 R_f 值一致, 且混合熔点不下降。故化合物 **7** 鉴定为 β-谷甾醇。

化合物 **8** mp. 248 ~ 250 °C, 白色粉末, 微溶于氯仿、甲醇, 易溶于吡啶。在 10% 硫酸乙醇溶液中显紫红色, 与胡萝卜苷标准品 TLC 检测 R_f 值一致, 且混合熔点不下降。故化合物 **8** 鉴定为胡萝卜苷。

参考文献:

Fu LG(傅立国). 2001. Higher Plants of China(中国高等植物)(下转第 166 页 Continue on page 166)