

## 红豆杉(*Taxus chinensis* (Pilger) Rehd.) 中的非紫杉烷类化合物

官 智, 苏镜娱, 曾陇梅\*, 李 红

(中山大学化学系, 广东 广州 510275)

**摘要:** 从红豆杉(*Taxus chinensis* (Pilger) Rehd.) 树皮中分离到三个非萜类化合物, 通过波谱方法鉴定出它们是吴茱萸次碱(rutaecarpine) (1)、山柰素-4'-甲醚(kaempferol-4'-methyl ether) (2)和谷甾醇 $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙(sitosteryl-3-O- $\beta$ -glucoside) (3)。吴茱萸次碱是首次在红豆杉属植物中发现。

**关键词:** 红豆杉; 吴茱萸次碱; 山柰素-4'-甲醚; 谷甾醇 $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2000)02-0182-03

## STUDIES ON NON-TAXANOID CONSTITUENTS FROM *TAXUS CHINENSIS* (PILGER) REHD.

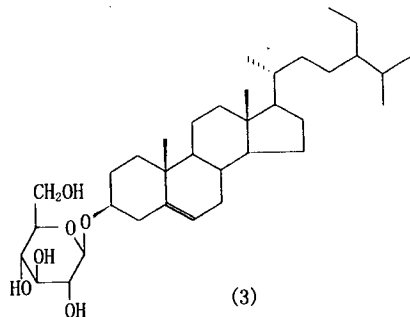
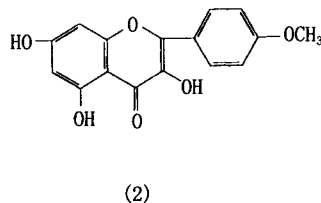
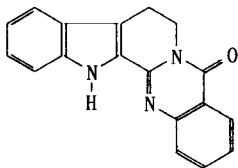
GUAN Zhi, SU Jing-yu, ZENG Long-mei\*, LI Hong

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Three crystalline compounds were isolated from the bark of *Taxus chinensis* (Pilger) Rehd. Their structures were identified to be rutaecarpine, kaempferol-4'-methyl ether and sitosteryl-3-O- $\beta$ -glucoside by spectroscopic methods. Rutaecarpine is first found from the plant of *Taxus*.

**Key words:** *Taxus chinensis*; Rutaecarpine; Kaempferol-4'-methyl ether; Sitosteryl-3-O- $\beta$ -glucoside

红豆杉因含有抗肿瘤活性的紫杉醇及其衍生物而引起人们的极大兴趣。迄今为止, 从红豆杉属的植物中已分离得到近二百种具有紫杉烷骨架的二萜。前文<sup>[1]</sup>已报道我们从采自神农架的红豆杉(*Taxus chinensis* (Pilger) Rehd.) 树皮中分离到的四种紫杉烷二萜衍生物。在进一步的研究中, 我们又从红豆杉中分离得到吴茱萸次碱(rutaecarpine) (1)、黄酮类化合物山柰素-4'-甲醚(kaempferol-4'-methyl ether) (2)和谷甾醇 $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙(sitosteryl-3-O- $\beta$ -glucoside) (3), 其中吴茱萸次碱为首次在红豆杉属植物中发现。



## 1 结果与讨论

吴茱萸次碱 (rutaecarpine) (1), 浅黄色针状晶体, mp. 265–267 °C. 由FAB MS  $m/z$  288 ( $M+H$ )<sup>+</sup> 及元素分析确定其分子式为 C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O. 分析值 (%): C, 74.93; H, 4.53; N, 14.49; O, 6.05; 计算值: C, 75.26; H, 4.53; N, 14.63; O, 5.58, 不饱和度为 14.

从 1 的 <sup>1</sup>H-NMR 中 8 个芳香族质子:  $\delta$ 7.17 (1H, dt, J=8.0, 1.1Hz), 7.35 (1H, dt, J=8.0, 1.1Hz), 7.46 (2H, m), 7.62 (1H, dd, J=8.0, 1.1Hz), 7.74 (2H, m), 8.32 (1H, dd, J=8.0, 1.1Hz) 推断分子中应有两个苯环. IR 3339 cm<sup>-1</sup>, <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ 9.81 (1H, br s, 可氘代) 和 <sup>13</sup>C-NMR  $\delta$ 159.9 推断 1 含 -CO-NH- 基团. <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>HCOSY 谱给出 1 个 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 和 2 个 -CH-CH-CH-CH- 结构片段. 根据以上信息并将 1 的物理常数和 NMR 数据与文献[2–4]中吴茱萸次碱相应的数据比较, 鉴定化合物 (1) 为吴茱萸次碱 (rutaecarpine).

山奈素-4'-甲醚 (kaempferol-4'-methyl ether) (2), 黄色针状晶体, mp. 226–228 °C. 从 MS  $m/z$  300 ( $M$ )<sup>+</sup> 和 <sup>13</sup>C-NMR DEPT 谱推出其分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, 不饱和度为 11. 化合物 (2) 对 HCl-Mg 呈正反应, 表明 2 可能是黄酮类化合物; IR 3423, 3219 cm<sup>-1</sup> 和 <sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ 10.4, 10.7, 12.6 三个可交换质子和 3.84 (3H, s) 表明 2 含有 3 个 -OH 和 1 个 -OCH<sub>3</sub>; IR 1658 cm<sup>-1</sup> 和 <sup>13</sup>C-NMR  $\delta$ 181.9 表明其存在共轭羰基.  $\delta$ 6.28 (1H, d, J=1.4Hz) 和 6.82 (1H, d, J=1.4Hz) 说明 2 中的 1 个苯环为 1,2,3,5-四取代<sup>[5]</sup>, 而  $\delta$ 6.95 (1H, d, J=9.0Hz) 和 7.93 (1H, d, J=9.0Hz) 则说明另一个苯环是 1,4-二取代<sup>[5]</sup>. 综合以上信息并将其物理常数及波谱数据与文献[6]中山奈素-4'-甲醚的数据比较, 结果一致, 鉴定 2 为山奈素-4'-甲醚 (kaempferol-4'-methyl ether).

谷甾醇  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙 (sitosteryl-3-O- $\beta$ -glucoside) (3), 白色无定形粉末, mp. 273–275 °C, 由 FABMS  $m/z$  577 ( $M+H$ )<sup>+</sup> 并结合 <sup>13</sup>C-NMR 和 DEPT 确定其分子式为 C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub>, 不饱和度为 6.

化合物 (3) 的 IR 谱中, 3409 cm<sup>-1</sup> 处显示强的羟基吸收宽峰, <sup>13</sup>C-NMR 和 DEPT 中六个连氧碳  $\delta$ 102.62 (CH), 78.67 (CH), 78.55 (CH), 75.40 (CH), 71.74 (CH), 62.88 (CH<sub>2</sub>) 以及 HMQC 显示与上述碳相连的氢分别为  $\delta$ 5.05 (d, 1H, J=8.0Hz), 3.98 (m, 1H), 4.28 (m, 1H), 4.28 (m, 1H), 4.05 (dd, 1H, J=8.8, 8.5Hz), 4.55 (dd, 1H, J=2.5, 11.5Hz), 4.40 (dd, 1H, J=5.3, 11.5Hz), 这是典型六碳糖特征, 据此推断化合物 (3) 存在 1 个六碳糖片段. <sup>1</sup>H-NMR 的其余信号显示典型的单羟基甾醇特征. 化合物 (3) 的 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR DEPT 数据与谷甾醇  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙的文献数据一致<sup>[7]</sup>, 推断化合物 (3) 为谷甾醇  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙 (sitosteryl-3-O- $\beta$ -glucoside).

## 2 实验部分

**提取与分离** 前文<sup>[1]</sup>所述 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 提取物在硅胶柱上层析, 用正己烷/丙酮梯度洗脱, 除前文报道的二萜化合物外, 还得到 3 个微量成分, 分别将它们用常压柱层析、制备 TLC、重结晶等方法纯化, 得到化合物 (1)、(2) 和 (3).

**吴茱萸次碱 (1)** UV  $\lambda_{\max/nm}$  (乙醇) (log  $\epsilon$ ): 214(4.50), 234(sh), 245(sh), 277(3.80), 288(3.90), 331(4.40), 345(4.50), 362(4.40). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz)  $\delta$ 9.81(1H, br s, N-H), 8.32(1H, dd, J=8.0, 1.1Hz), 7.74(2H, m), 7.62(1H, dd, J=8.0, 1.1Hz), 7.46(2H, m), 7.35

(1H, dt,  $J=8.0, 1.1\text{Hz}$ ), 7.17(1H, dt,  $J=8.0, 1.1\text{Hz}$ ), 4.60(2H, t,  $J=7.0\text{Hz}$ ), 3.26(2H, t,  $J=7.0\text{Hz}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (acetone- $d_6$ )  $\delta$ 126.5 (2-C), 144.6(3-C), 41.0(5- $\text{CH}_2$ ), 19.5(6- $\text{CH}_2$ ), 120.0(7-C), 124.1(8-C), 120.7(9-CH), 124.1(10-CH), 120.7(11-C), 112.9(12-CH), 138.1(13-C), 146.8(15-C), 125.3(16-CH), 133.7(17-CH), 125.9(18-CH), 125.9(19-CH), 120.8(20-C), 159.9(21-C=O)

山奈素-4'-甲醚(2)  $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ 12.64(1H, s, exchangeable), 10.74(1H, s, exchangeable), 10.40(1H, s, exchangeable), 7.93(2H, d,  $J=9.0\text{Hz}$ ), 6.95(2H, d,  $J=9.0\text{Hz}$ ), 6.82(1H, d,  $J=1.4\text{Hz}$ ), 6.28(1H, d,  $J=1.4\text{Hz}$ ), 3.84(3H, s).  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ 61.05 (-OCH<sub>3</sub>), 102.70(6-CH), 98.94(8-CH), 128.36(2CH, 2', 6'-CH), 116.09(2CH, 3', 5'-CH), 181.92 (3-CO), 163.57(7-C), 156.20(5-C), 161.25(9-C), 103.49(10-C), 149.46(2-C), 157.05(4'-C)

谷甾醇- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙(3)  $^1\text{H-NMR}$  (Py- $d_5$ , 600MHz)  $\delta$ 5.35 (dd, H-6,  $J=2.5, 2.1\text{Hz}$ ), 5.05(d, H-1',  $J=8.0\text{Hz}$ ), 4.55(dd, H-6',  $J=11.5, 2.5\text{Hz}$ ), 4.40(dd, H-6',  $J=11.5, 5.3\text{Hz}$ ), 4.28(m, H-3'), 4.28(m, H-4'), 4.05(dd, H-2',  $J=8.8, 8.5\text{Hz}$ ), 3.98(m, H-5'), 3.95(m, H-3), 0.98(d, CH<sub>3</sub>-21,  $J=6.4\text{Hz}$ ), 0.93(s, CH<sub>3</sub>-19), 0.90(d, CH<sub>3</sub>-29,  $J=7.5\text{Hz}$ ), 0.88 (dd, CH<sub>3</sub>-26, 27,  $J=7.0, 6.5\text{Hz}$ ), 0.66(s, CH<sub>3</sub>-18);  $^{13}\text{C-NMR}$  (Py- $d_5$ , 125MHz)  $\delta$ 12.03(C-18), 12.21(C-29), 19.06(C-21), 19.26(C-26), 19.48(C-19), 20.03(C-27), 21.33(C-11), 23.44(C-28), 24.56(C-15), 26.42(C-23), 28.60(C-16), 29.50(C-25), 30.31(C-2), 32.10(C-7), 32.23(C-8), 34.26 (C-22), 36.44(C-20), 36.98(C-10), 37.53(C-1), 39.39(C-12), 40.00(C-4), 42.53(C-13), 46.08 (C-24), 50.39(C-9), 56.29(C-17), 56.87(C-14), 62.88(C-6'), 71.74(C-2'), 75.40(C-3'), 78.13 (C-3), 78.55(C-4'), 78.67(C-5'), 102.62(C-1'), 121.97(C-6), 140.94(C-5)

## 参考文献

- [1] 官智, 王明焱, 苏镜娉, 等. 红豆杉化学成分研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 1999, 7(3):252-254.
- [2] 唐元清, 冯孝章, 黄量. 吴茱萸化学成分的研究 [J]. 药学报, 1996, 31(2):151-155.
- [3] Wu T S, Chang F C, Wu P L, et al. Constituents of leaves of *Tetradium glabrifolium* [J]. J Chin Chem Soc (Taipei), 1995, 42(6):929-934.
- [4] Gabor Toth, Klaro Horvath-Dora, Otto Chauder, et al. Synthese und untersuchungen des cis- und trans-hexahydrorutacarpins [J]. Tetrahedron Letters, 1981, 22:4861.
- [5] 于德泉, 扬峻山, 谢晶曦. 分析化学手册(第五分册) [M]. 第二版, 北京: 化学工业出版社, 1993, 128.
- [6] 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室. 黄酮体化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981, 132.
- [7] Adolfo M Zribarren, Alicia B Pomilio. Components of *Bauhinia candicans* [J]. J Nat Prods, 1983, 46(5):752-753.