

黄桐树皮的化学成分研究

李晓花, 林立东, 吴 萍, 刘梅芳, 魏孝义*

(中国科学院华南植物园, 广州 510650)

摘要: 从黄桐(*Endospermum chinense* Benth.)树皮中分离获得了 10 个化合物。通过光谱分析, 分别鉴定为 3-羰基齐墩果酸(1)、齐墩果酸(2)、7-羰基谷甾醇(3)、 β -谷甾醇(4)、 β -胡萝卜甙(5)、7-羰基- β -胡萝卜甙(6)、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛(7)、7-羟基-6-甲氧基香豆素(8)、3-羟基-4-甲氧基苯甲酸(9)和壬二酸(10)。10 个化合物均为首次从黄桐树皮中分离得到。

关键词: 黄桐; 三萜; 甾醇; 有机酸

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2007)01-0035-05

Chemical Constituents from Barks of *Endospermum chinense* Benth.

LI Xiao-hua, LIN Li-dong, WU Ping, LIU Mei-fang, WEI Xiao-yi*

(South China Botanical Garden, the Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Ten chemical constituents were isolated from barks of *Endospermum chinense* Benth. On the basis of spectral data, they were identified as 3-oxo-12-oleanen-28-oic acid (1), oleanolic acid (2), 7-oxo- β -sitosterol (3), β -sitosterol (4), β -daucosterol (5), 7-ketone- β -daucosterol (6), 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (7), scopoletin (8), 3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid (9) and nonanedioic acid (10). All these compounds were obtained from the species for the first time.

Key words: *Endospermum chinense*; Triterpenes; Steroids; Phenolics

黄桐 (*Endospermum chinense* Benth.) 属于大戟科 (Euphorbiaceae) 黄桐属植物, 又名黄虫树, 分布在我国南部及东南部的福建、海南、云南、广西和广东等地^[1-3]。《中药大辞典》中记载^[4]: 黄桐树皮可祛瘀生新、消肿镇痛、舒筋活络、治骨折、跌打损伤、风寒湿痹、关节疼痛、腰腿痛、四肢麻木等疾病, 黄桐树皮外用可治疗疟疾等疾病。《本草纲目》记载^[5]: 用桐树叶治疗手足浮肿、痈疽发背、头发脱落, 用桐树皮治疗跌打损伤, 桐树花治疗眼睛发花等。据我们了解, 民间还用其树皮治疗肿瘤。但目前尚未见对其化学成分研究的报道。为了揭示其药用的化学基础, 本文对黄桐树皮的化学成分进行研究。

1 材料和方法

1.1 材料

黄桐 (*Endospermum chinense* Benth.) 树皮于 2004 年 5 月采自广东省增城市镇龙镇。硅胶为青岛海洋化工厂生产, 反相硅胶 RR-18 为日本 Nomura Chemical Co. Ltd. 生产, 凝胶 Sephadex LH-20 为瑞典 Amersham Biosciences 生产, 硅胶层析板为烟台黄务硅胶开发试验厂生产, 反相硅胶层析板为德国 Merck 公司出品, 聚酰胺层析板为浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂出品。

收稿日期: 2006-04-18 接受日期: 2006-08-15

基金项目: 广东省科技计划项目 (2005B30101014) 资助

* 通讯作者 Corresponding author

1.2 仪器

ESIMS 用 API 2000 LC/MS/MS, 甲醇为溶剂, 直接进样测定。¹H NMR 和 ¹³C NMR 用 Braker DRX-400 型超导核磁共振仪测定, 以四甲基硅烷 (TMS) 为内标。

1.3 提取、分离

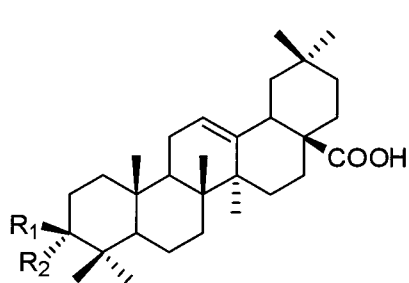
黄桐树皮干粉 (3.5 kg), 用 95% 乙醇浸提 4 次, 乙醇提取液减压浓缩后加水使成悬浮液, 依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 蒸干后得石油醚部分 (11.0 g)、氯仿部分 (11.0 g)、乙酸乙酯部分 (1.1 g) 和正丁醇部分 (56.0 g)。

石油醚部分经硅胶柱层析 (100–200 目), 石油醚 - 丙酮 (10:0–3:1) 梯度洗脱, 得到 F₁–F₆ 共 6 个部分。F₁ (0.15 g) 经硅胶柱层析 (200–300 目), 石油醚 - 丙酮 (95:5) 洗脱, 得到化合物 **1** (25 mg)。F₂ (0.15 g) 用甲醇重结晶得到化合物 **4** (50 mg)。F₃ (0.80 g) 经硅胶柱层析, 氯仿 - 丙酮 (100:0–93:7) 梯度洗脱, 得到 F₃-A 和 F₃-B 共 2 个分离部分, 其中

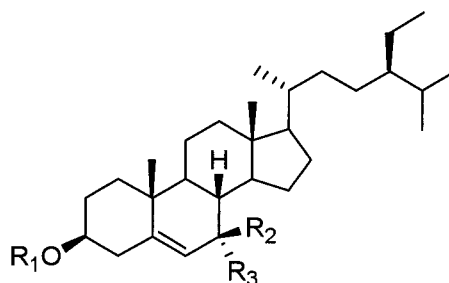
F₃-A 经反相柱层析, 甲醇 - 水 (9:1) 洗脱, 得到化合物 **2** (20 mg); F₃-B 经硅胶柱层析 (200–300 目), 氯仿 - 甲醇 (100:1) 洗脱, 得到化合物 **3** (8 mg)。

氯仿部分经硅胶柱层析 (100–200 目), 氯仿 - 甲醇 (10:0–4:1) 梯度洗脱, 得 F₇–F₁₉ 共 13 个部分。其中 F₇ (0.08 g) 经硅胶柱层析 (200–300 目), 石油醚 - 丙酮 (4:1) 洗脱, 得到化合物 **7** (30 mg)。F₉ (0.08 g) 经硅胶柱层析 (200–300 目), 氯仿 - 甲醇 (100:1) 洗脱, 再经凝胶柱层析, 甲醇洗脱, 得到化合物 **8** (11 mg)。F₁₅ (0.89 g) 经硅胶柱层析 (200–300 目), 氯仿 - 甲醇 (20:1) 洗脱, 用甲醇重结晶得到化合物 **5** (0.2 g)。F₁₆ (0.065 g) 经硅胶柱层析, 氯仿 - 甲醇 (20:1) 洗脱, 再经凝胶柱层析, 甲醇为溶剂, 得到化合物 **6** (10 mg)。

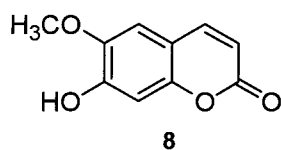
乙酸乙酯部分经硅胶柱层析 (100–200 目), 氯仿 - 甲醇 (98:2–80:20) 梯度洗脱, 得到 F₂₀–F₂₃ 共 4 个部分, 将 F₂₀ (0.25 g) 经凝胶柱层析, 甲醇洗脱, 再经聚酰胺柱层析, 甲醇 - 水 (1:2) 洗脱, 得到化合物 **10** (12 mg) 和化合物 **9** (20 mg)。



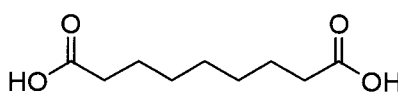
1 R₁, R₂ = O
2 R₁ = OH, R₂ = H



3 R₁ = H, R₂, R₃ = O
4 R₁ = R₂ = R₃ = H
5 R₁ = glu, R₂ = R₃ = H
6 R₁ = glu, R₂, R₃ = O



8



10

1.4 结构鉴定

3-羧基齐墩果酸(3-oxo-12-oleanen-28-oic acid,

1) 白色结晶, 分子式为 C₃₀H₄₆O₃; ESIMS m/z: 453.1 [M–H][–]; ¹H NMR (400 MHz, CD₃COCD₃): δ 0.91 (3H, s, H-23), 0.99 (3H, s, H-24), 1.03 (3H, s, H-25), 1.04 (3H, s, H-26), 1.16 (3H, s, H-27), 0.83

(3H, s, H-29), 0.89 (3H, s, H-30), 2.87 (1H, dd, J = 14.0, 4.0 Hz, H-18), 5.24 (1H, t, J = 4.0 Hz, H-12); ¹³C NMR (100 MHz, CD₃COCD₃): δ 42.2 (C-1), 33.3 (C-2), 216.7 (C-3), 46.8 (C-4), 55.8 (C-5), 21.7 (C-6), 32.2 (C-7), 40.0 (C-8), 46.7 (C-9), 34.5 (C-10), 26.1 (C-11), 122.8 (C-12), 144.8 (C-13), 42.5 (C-14), 31.2

(C-15), 26.7 (C-16), 47.5 (C-17), 47.8 (C-18), 37.4 (C-19), 39.6 (C-20), 33.0 (C-21), 34.4 (C-22), 28.3 (C-23), 23.8 (C-24), 15.3 (C-25), 17.4 (C-26), 24.1 (C-27), 179.1 (C-28), 20.2 (C-29), 23.6 (C-30)。光谱数据与文献[6]报道的3-羰基齐墩果酸一致。

齐墩果酸(oleanolic acid, 2) 白色粉末, 分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$; ESIMS m/z : 455.1 $[M-H]^-$; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0.73 (3H, s, H-29), 0.75 (3H, s, H-30), 0.88 (3H, s, H-23), 0.89 (3H, s, H-24), 0.90 (3H, s, H-25), 0.96 (3H, s, H-26), 1.11 (3H, s, H-27), 2.79 (1H, dd, $J = 14.0, 4.0$ Hz, H-18), 3.20 (1H, m, H-3), 5.26 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12)。上述数据与文献[7]报道的齐墩果酸数据一致。

7-羰基 β -谷甾醇(7-oxo- β -sitosterol, 3) 白色粉末, 分子式为 $C_{29}H_{48}O_2$; ESIMS m/z : 429 $[M+H]^+$; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 5.66 (1H, s, H-6), 3.66 (1H, m, H-3), 1.18 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.83 (3H, t, $J = 7.3$ Hz, H-29), 0.80 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-26 or H-27), 0.78 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-27 or H-26), 0.66 (3H, s, H-18); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 36.7 (C-1), 28.5 (C-2), 70.6 (C-3), 38.4 (C-4), 164.2 (C-5), 126.1 (C-6), 202.4 (C-7), 29.1 (C-8), 49.9 (C-9), 36.3 (C-10), 21.2 (C-11), 38.6 (C-12), 41.8 (C-13), 54.7 (C-14), 26.0 (C-15), 28.5 (C-16), 49.9 (C-17), 11.9 (C-18), 19.0 (C-19), 36.1 (C-20), 17.3 (C-21), 33.9 (C-22), 26.3 (C-23), 45.4 (C-24), 31.1 (C-25), 18.9 (C-26), 19.7 (C-27), 23.0 (C-28), 11.9 (C-29)。光谱数据与文献[8]报道的7-羰基 β -谷甾醇一致。

β -谷甾醇(β -sitosterol, 4) 白色粉末, 易溶于吡啶, 分子式为 $C_{29}H_{50}O$, 与标准品进行薄层对照, 确定其为 β -谷甾醇。

β -胡萝卜素(β -daucosterol, 5) 白色粉末, 分子式为 $C_{35}H_{40}O_6$, ESIMS m/z : 575 $[M+H]^+$; 1H NMR (400 MHz, C_5D_5N): δ 0.64 (3H, s, H-18), 0.84 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-26), 0.86 (3H, s, H-27), 0.88 (3H, s, H-29), 0.90 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-21), 0.98 (3H, s, H-19), 5.34 (1H, s, H-6), 5.34 (1H, t, $J = 4.8$ Hz, H-6), 5.06 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 4.57 (1H, dd, $J = 10.0, 1.6$ Hz, H-5'), 4.43 (1H, dd, $J = 7.2$ Hz, 5.2 Hz, H-2'), 4.30 (2H, t, $J = 4.4$ Hz, H-6'), 4.07 (1H,

t, $J = 8.0$ Hz, H-3'), 3.98 (1H, m, H-4'), 2.73 (1H, dd, $J = 13.2, 2.4$ Hz, H-3)。通过与文献[9]中报道的 β -胡萝卜素数据和薄层色谱对照, 确定其为 β -胡萝卜素。

7-羰基 β -胡萝卜素(7-ketone- β -daucosterol, 6) 黄白色粉末, 分子式为 $C_{35}H_{58}O_7$; ESIMS m/z : 411 $[M+H-Glu]^+$; 1H NMR (400 MHz, C_5D_5N): δ 0.64 (3H, s, H-18), 0.83 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-26), 0.85 (3H, s, H-27), 0.87 (3H, s, H-29), 0.88 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-21), 0.96 (3H, s, H-19), 5.34 (1H, t, $J = 4.8$ Hz, H-6), 5.03 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 4.60 (1H, dd, $J = 10.0, 1.6$ Hz, H-5'), 4.43 (1H, dd, $J = 7.2, 5.2$ Hz, H-2'), 4.30 (2H, t, $J = 4.4$ Hz, H-6'), 4.08 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-3'), 3.98 (1H, m, H-4'), 2.73 (1H, dd, $J = 13.2, 2.4$ Hz, H-3), 5.77 (1H, s, H-6); ^{13}C NMR (100 MHz, C_5D_5N): δ 36.5 (C-1), 28.9 (C-2), 78.8 (C-3), 38.4 (C-4), 165.2 (C-5), 126.6 (C-6), 201.2 (C-7), 29.9 (C-8), 50.1 (C-9), 31.1 (C-10), 21.4 (C-11), 39.0 (C-12), 43.0 (C-13), 55.0 (C-14), 26.4 (C-15), 29.5 (C-16), 54.8 (C-17), 12.1 (C-18), 19.3 (C-19), 34.2 (C-20), 17.2 (C-21), 32.4 (C-22), 26.9 (C-23), 45.8 (C-24), 30.0 (C-25), 19.2 (C-26), 20.0 (C-27), 23.4 (C-28), 11.9 (C-29), Glu: δ 102.9 (C-1'), 75.3 (C-2'), 77.1 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.7 (C-5'), 62.9 (C-6')。光谱数据与文献[10]报道的7-羰基 β -胡萝卜素一致。

4-羟基-3-甲氧基苯甲醛(4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, 7) 无色针状结晶, 分子式为 $C_8H_8O_3$; ESIMS m/z : 151 $[M-H]^-$; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.40 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-2), 7.02 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3), 6.2 (1H, s, H-6), 3.95 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) 数据如下: δ 190.98 (1-CHO), 151.7 (C-5), 147.2 (C-4), 129.7 (C-1), 127.5 (C-2), 114.4 (C-6), 108.8 (C-3), 56.0 (3-OCH₃)。上述数据与文献[11]中4-羟基-3-甲氧基苯甲醛的标准图谱相吻合。

7-羟基-6-甲氧基香豆素(scopoletin, 8) 黄色针状结晶, 分子式为 $C_{10}H_8O_4$; ESIMS m/z : 193 $[M+H]^+$; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 3.74 (3H, s, 6-OCH₃), 6.30 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3), 7.03 (1H, s, H-5), 7.19 (1H, s, H-8), 7.65 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4); ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 56.2 (6-OCH₃), 161.5

(C-2), 112.4 (C-3), 144.1 (C-4), 109.5 (C-5), 146.2 (C-6), 153.0 (C-7), 103.2 (C-8), 151.1 (C-9), 111.1 (C-10)。数据与文献[12]报道的 7- 羟基 -6- 甲氧基香豆素数据一致。

3- 羟基 -4- 甲氧基苯甲酸(3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid, 9) 无色针状结晶, 分子式为 $C_8H_8O_4$; ESIMS m/z : 167 $[M - H]^-$; 1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 3.73 (3H, s, 4-OCH₃), 6.83 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3), 7.53 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4), 7.54 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD): δ 170.0(1-COOH), 162.7(C-5), 148.7(C-2), 126.3(C-4), 115.8(C-1), 113.8(C-6), 56.5(4-OCH₃)。数据与文献[13]中 3- 羟基 -4- 甲氧基苯甲酸的标准图谱一致。

壬二酸(nonanedioic acid, 10) 无色片状结晶, 易溶于甲醇, 分子式为 $C_9H_{16}O_4$; ESIMS m/z : 187 $[M - H]^-$; 1H NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 2.27 (4H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2, H-8), 1.62 (4H, m, $J = 7.0$ Hz, H-3, H-7), 1.33 (6H, m, H-4, H-5, H-6); ^{13}C NMR (400 MHz, CD_3OD): δ 177.7 (C-1, 9), 34.97 (C-2, 8), 30.01(C-3, 7), 30.01(C-4, 6), 26.06(C-5)。又名杜鹃花酸, 数据与文献[14]报道的壬二酸一致。

2 结果和讨论

从黄桐树皮乙醇提取物中共分离获得 10 个化合物(1-10), 分别确定为 3- 羧基齐墩果酸(1)、齐墩果酸(2)、7- 羧基谷甾醇(3)、 β - 谷甾醇(4)、 β - 胡萝卜甙(5)、7- 羧基 - β - 胡萝卜甙(6)、4- 羟基 -3- 甲氧基苯甲醛(7)、7- 羟基 -6- 甲氧基香豆素(8)、3- 羟基 -4- 甲氧基苯甲酸(9)、壬二酸(10)。10 个化合物均为首次从黄桐树皮中分离得到。这些化合物均有一定的药理活性。

据报道^[5], 齐墩果酸具有治疗急性黄疸性肝炎和保肝作用, 对镉中毒引起的肾损害有改善作用, 齐墩果酸及其衍生物具有抗艾滋病毒的作用, 临床上还用齐墩果酸制剂作为抗癌辅助药物。 β - 胡萝卜甙是一种抗肿瘤药物, 具有抗真菌活性^[6]。香豆素类化合物茛若亭有显著的抑制 PQ 细胞增殖活性, 并能诱导 PC 细胞凋亡^[7]。壬二酸主要应用于皮肤病的治疗^[18-20]; 外用时对存在于痤疮致病皮肤上的各种需氧菌或厌氧菌显示有抑菌和杀菌特性, 可选择

性抑制高活性和异常的恶性黑色素细胞的活性, 壬二酸体内局部用药能降低皮肤表皮游离脂肪酸和脂质的成分, 对皮脂腺的功能活性无任何直接影响, 此外壬二酸还具有抗细胞增殖作用和细胞毒作用等, 临床上用壬二酸治疗痤疮、酒糟鼻、黄褐斑和色素沉着过多症。黄桐树皮中含有这些化合物, 可能与其民间药用用途有关。

参考文献

- [1] Delectis Flora Reipublicae Popularis Sinicae (中国科学院中国植物志编辑委员会). Flora Reipublicae Popularis Sinicae Tomus 44 [M]. Beijing: Science Press, 1996. 183.(in Chinese)
- [2] South China Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences (中国科学院华南植物研究所). Flora Guangzhou [M]. Beijing: Science Press, 1956. 283.(in Chinese)
- [3] 吴修仁. 中国药用植物简编 [M]. 广州: 广东高等教育出版社, 1998. 517-518.
- [4] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977. 1178-1179.
- [5] 李时珍. 本草纲目·木部 [M]. 广州: 世界图书出版社, 1998. 1385.
- [6] Seo S, Tomita Y, Tori K. Carbon-13 nmr spectra of urs-12-enes and application to structural assignments of components of *Isodon japonicus hara* tissue cultures [J]. Tet Lett, 1975, 16(1):7-10.
- [7] Sigma-Aldrich Co. Aldrich Library of ^{13}C and 1H FT NMR Spectra [DB/OL]. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/SIGMA/O5504>.
- [8] Guerriero A, D'Ambrosio M, Pietra F. Pteridines, sterols, dand indole derivatives from the letheidist sponge *Corallistes undulatus* of the coral sea [J]. J Nat Prod, 1993, 56(11):1962-1970.
- [9] Chen Z H(陈志辉). Studies on the secondary metabolites of two *Polyporus* (Basidiomycetes) from Dinghu Mountain [D]. Beijing: Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, 2005.(in Chinese)
- [10] Fang J M, Wang K C, Yu S. Steroids and triterpenoids from *Rosa laevigata* [J]. Phytochemistry, 1991, 30(10):3383-3387.
- [11] Sigma-Aldrich Co. Aldrich Library of ^{13}C and 1H FTNMR Spectra [M]. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/SIGMA/V2375>.
- [12] Yu R(喻蓉), Xu Q(许庆), Li B G(李伯刚), et al. The reseach on chemical constituents of *Prana discifera* Schneid [J]. Nat Prod Res Devel (天然产物研究与开发), 2003, 15(5):405-407.(in Chinese)
- [13] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS No:5895 [DB/OL]. <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS>
- [14] Guo L N(郭丽娜), Jiang L M(江黎明), Wu L J(吴立军). Chemical constituents from *Acatthopanax sessiliflorus* (Rupr. et Maxim) Seem [J]. J Shenyang Pharm Univ(沈阳药科大学学报), 2005, 19

- (3):180-182.(in Chinese)
- [15] Wang D R(王德仁). New study development of oleanolic acid [J]. J Tianjin Pharm(天津药学), 2003, 15(3):56-58.(in Chinese)
- [16] Zheng J G (郑金贵). Advances in healthy quality of agricultural products and their genetic improvement [J]. J Fujian Agri Univ (福建农业大学学报), 2000, 29(1):1-6.(in Chinese)
- [17] Liu X L(刘雪莉), Zhang L(张亮), Fu X L(付新录), et al. Effect of scopoletin on PC3 cell proliferation and apoptosis [J]. J Zhejiang MAS(浙江省医学科学院学报), 2005, (61):198-202.(in Chinese)
- [18] Chen G R(陈冠容). Pharmacology and clinic application of nonanedioic acid [J]. Chin J Hosp Pharm(中国医院药学杂志), 2002, 22(4):242-243.(in Chinese)
- [19] Yu R R(虞瑞尧), Xue W C(薛文昌). Summarization of pharmacology characteristic and curative effect on acne and pigment sedimentation of nonanedioic acid [J]. Dermatoses Venereal Disease(皮肤病与性病), 1992, 4(2):40-41.(in Chinese)
- [20] Li G F(李国锋), Zeng H(曾杭). The function of nonanedioic acid on dermatosis curation [J]. Chin J Hosp Pharm(中国医院药学杂志), 1994, 1(11):516-517.(in Chinese)