

乌桕树皮中的鞣花酸衍生物

柳润辉, 陈丽莉, 孔令义*

(中国药科大学天然药物化学教研室, 南京 210038)

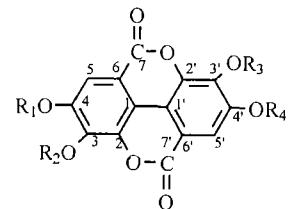
摘要 目的 对乌桕(*Sapum sebiferum* (L.) Roxb.)树皮的化学成分进行研究。方法 采用95%乙醇提取, 浸膏分别以石油醚、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取。乙酸乙酯萃取物经反复硅胶柱层析和重结晶进行分离、纯化。通过波谱和化学方法进行结构鉴定。**结果** 从乙酸乙酯萃取物中分离得到8个鞣花酸衍生物, 分别为: 3,3',4'-三甲基鞣花酸(3,3',4'-tri-O-methylellagic acid I), 3,3'-二甲基鞣花酸(3,3'-di-O-methylellagic acid II), 3,3'-二甲基鞣花酸-4'-O- α -D-阿拉伯糖苷(3,3'-di-O-methylellagic acid-4'-O- α -D-arabinofuranoside III), 3,3'-二甲基鞣花酸-4'-O- β -D-木糖苷(3,3'-di-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-xylopyranoside IV), 3,3',4-三甲基鞣花酸-4'-O- β -D-葡萄糖苷(3,3',4-tri-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-glucopyranoside V), 3-甲基鞣花酸-4'-O- β -D-木糖苷(3-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-xylopyranoside VI), 3,3'-二甲基鞣花酸-4'-O- β -D-葡萄糖苷(3,3'-di-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-glucopyranoside VII), 鞣花酸(ellagic acid VIII)。**结论** 化合物I~VII为首次从该植物中分离得到。

关键词 乌桕; 鞣花酸衍生物; 分离鉴定

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5048(2002)05-0370-04

乌桕(*Sapum sebiferum* (L.) Roxb.)为大戟科乌桕属植物, 又名乌桕木、鸦柏、木子树、木蜡树、王京子等^[1]。乌桕是我国的特产, 已有一千多年的栽培历史, 古代农书《齐民要术》和《农政全书》中均有乌桕栽培和利用的记载^[2]。乌桕性微温、味苦、有毒。具有利水、消积、杀虫、解毒、通便之功效; 主治水肿、膨胀、湿疹、疥癬等。现代药理实验表明乌桕具有多种生理活性, 如体外抑菌作用、抗炎作用、降压作用、降胆固醇作用及促癌作用^[3]。文献^[4]报道乌桕树皮中主要含有三萜、二萜、酚酸等类成分。本文主要报道从乌桕树皮中分离得到的8个鞣花酸衍生物, 经化学方法和波谱学方法分别鉴定为3,3',4'-三甲基鞣花酸(3,3',4'-trimethylellagic acid I), 3,3'-二甲基鞣花酸(3,3'-di-O-methyl ellagic acid II), 3,3'-二甲基鞣花酸-4'-O- α -D-阿拉伯糖苷(3,3'-di-O-methylellagic acid-4'-O- α -D-arabinofuranoside III), 3,3'-二甲基鞣花酸-4'-O- β -D-木糖苷(3,3'-di-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-xylopyranoside IV), 3,3',4-三甲基鞣花酸-4'-O- β -D-葡萄糖苷(3,3',4-tri-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-glucopyranoside V), 3-甲基鞣花酸-4'-O- β -D-木糖苷(3-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-xylopyranoside VI), 3,3'-二甲基鞣花酸-4'-O- β -D-葡萄糖苷(3,3'-di-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-glucopyranoside VII), 鞣花酸(ellagic acid VIII)。其中, 化合物I~VII为首次从该植物中分离得到。

3,3',4-tri-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-glucopyranoside V), 3-甲基鞣花酸-4'-O- β -D-木糖苷(3-O-methyl ellagic acid-4'-O- β -D-xylopyranoside VI), 3,3'-二甲基鞣花酸-4'-O- β -D-葡萄糖苷(3,3'-di-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-glucopyranoside VII), 鞣花酸(ellagic acid VIII)。其中, 化合物I~VII为首次从该植物中分离得到。



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
I	H	Me	Me	Me	II	H	Me	Me	H
III	H	Me	Me	ara	IV	H	Me	Me	xyl
V	Me	Me	Me	glu	VI	H	Me	H	xyl
VII	H	Me	Me	glu	VIII	H	H	H	H

收稿日期 2002-02-20 *通讯作者 Tel: 025-5391289 E-mail: lykong@jlonine.com

基金项目: 教育部“高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划”资助项目

Tab 1. ^1H NMR chemical shifts of compounds I ~ VII (300 MHz, DMSO-d₆, J in Hz)

position	I	II	III	IV	V	VI	VII *	VIII
5-H	7.55	7.53	7.35	7.55	7.65	7.55	8.12	7.14
5'-H	7.64	7.52	7.75	7.76	7.85	7.71	8.54	7.48
3-Me	4.05	4.05	4.04	4.05	4.05	4.05	4.05	4.26
3'-Me	4.06	4.05	4.09	4.08	4.11			
4-Me					4.01			
4'-Me	4.01							
C ₁ -H of sugar				5.66(d, 1.5)	5.17(d, 7.2)	5.16(d)	5.01(d, 7.2)	5.99(d, 5.4)

Tab 2. ^{13}C NMR chemical shifts of compounds I ~ VII (75.0 MHz, DMSO-d₆)

position	I	II	III	IV	V	VI	VII *	VIII
1	111.2	111.6	111.1	111.	111.9	113.0	111.8	107.6
2	140.9	141.2	140.9	140.9	141.1	141.7	141.9	139.4
3	140.2	140.1	140.2	140.	140.8	140.0	141.4	130.9
4	152.6	152.2	150.7	151.2	151.8	152.7	152.6	148.5
5	111.6	111.3	111.6	111.5	112.2	111.2	112.9	110.2
6	111.9	112.1	111.7	111.8	112.5	111.3	113.1	112.2
7	158.3	158.4	158.3	158.3	158.1	158.5	159.1	159.0
1'	112.5	111.6	113.9	114.2	112.8	114.7	114.9	107.6
2'	141.5	141.2	141.5	141.6	141.6	141.6	142.4	139.4
3'	140.8	140.1	141.9	141.9	140.8	135.8	142.9	130.9
4'	153.8	152.2	152.7	152.7	154.2	146.8	154.4	148.5
5'	107.5	111.3	111.8	111.9	107.5	107.3	113.2	110.2
6'	113.4	112.1	112.7	112.7	113.6	111.4	113.9	112.2
7'	158.5	158.4	158.4	158.4	158.3	158.5	159.2	159.0
3-OMe	60.98	60.9	61.4	60.99	61.2	60.9	61.4	
3'-OMe	61.3	60.9	61.4	61.6	61.5		61.9	
4-OMe					56.7			
4'-OMe	56.7							
1''			107.5	101.8	101.2	102.6	103.5	
2''			82.1	72.9	73.2	72.9	74.9	
3''			76.5	76.0	77.2	75.3	79.2	
4''			86.1	69.2	69.3	69.2	71.1	
5''			60.99	65.7	76.3	65.7	78.6	
6''					60.4		62.4	

* determined in py-d₅

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

熔点使用 X4 型显微熔点测定仪(温度未经校正);紫外光谱使用 2051 型紫外-可见分光光度仪测定;红外光谱使用 Nicolet Impact410 型红外光谱仪测定;EI-MS 用 HP5989A 质谱仪测定, ESI-MS 使用 HP1100 型质谱仪(LC/MSD System, ESI Mode);核磁共振使用 Brucker ACF-300 型核磁共振仪测定。薄层层析和柱层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品, 高效薄层预制板为烟台市化学工业研究

所烟台化工科技开发实验厂产品, 所用试剂均为分析纯。

乌柏树皮于 1999 年 10 月采自南京市万寿村。药材由中国药科大学药用植物教研室龚祝南博士鉴定。

1.2 提取与分离

取乌柏树皮的干燥粉末 2.8 kg, 用 95% 乙醇回流提取 3 次(每次 3 h), 提取液合并, 减压浓缩, 浸膏分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取。乙酸乙酯部分(110 g)通过反复硅胶柱层析, 氯仿-甲醇系统梯度洗脱, 经重结晶纯化, 得到化合物

I ~ VIII。

1.3 结构鉴定

化合物 I : 淡黄色粉末(甲醇), mp 287 ~ 289 C。难溶于一般有机溶剂, 可溶于吡啶。盐酸-镁粉反应呈阴性, FeCl_3 反应呈阳性; UV(MeOH) λ : 247, 372 nm; IR(KBr): 3414, 1754, 1727, 1607, 1577, 1493, 1413, 1366, 1359, 1113, 1091, 987, 914, 755 cm^{-1} ; ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 谱数据见表 1 和 2。其光谱数据与文献^[8]对比, 确定化合物 I 为 3,3',4'-三甲基鞣花酸-4'-O- β -D-木糖苷(3,3',4'-tri-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-glucopyranoside), 为首次从该植物中分离得到。

化合物 II : 淡黄色粉末(甲醇), mp > 300 C。难溶于一般有机溶剂, 可溶于甲醇, 吡啶。 FeCl_3 反应呈阳性。UV(MeOH) λ : 247, 374 nm; IR(KBr): 3274, 1724, 1610, 1577, 1488, 1441, 1351, 1285, 1211, 1174, 1106, 1067, 987 cm^{-1} ; ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 谱数据见表 1 和 2。其光谱数据与文献^[5]对比, 确定化合物 II 为 3,3'-二甲基鞣花酸(3,3'-di-O-methylellagic acid), 为首次从该植物中分离得到。

化合物 III : 淡黄色粉末(甲醇), mp 246 ~ 248 C, FeCl_3 反应呈阳性, Molish 反应阳性; UV(MeOH) λ : 245, 355, 368 nm; IR(KBr): 3427, 1744, 1721, 1606, 1488, 1363, 1082, 989, 968, 913, 756 cm^{-1} ; ESI-MS(m/z): 461[M - 1]; EI-MS(%): m/z 330(100), 315(48), 287(14); ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 谱数据见表 1 和 2。根据光谱数据确定化合物 III 为 3,3'-二甲基鞣花酸-4'-O- α -D-阿拉伯糖苷(3,3'-di-O-methylellagic acid-4'-O- α -D-arabinofuranoside), 为首次从该植物中分离得到。其光谱数据为首次报道。

化合物 IV : 白色粉末(甲醇), mp 241 ~ 243 C, FeCl_3 反应呈阳性, Molish 反应阳性; UV(MeOH) λ : 246, 284, 328, 367 nm; IR(KBr): 3402, 1754, 1725, 1607, 1359, 1098, 1069, 1042, 990, 959, 913 cm^{-1} ; ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 谱数据见表 1 和 2。其光谱数据与文献^[9]对比, 确定化合物 IV 为 3,3'-二甲基鞣花酸-4'-O- β -D-木糖苷(3,3'-di-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-xylopyranoside), 为首次从该植物中分离得到。

化合物 V : 白色粉末(甲醇), mp 266 ~ 268 C, FeCl_3 反应呈阳性, Molish 反应阳性; UV(MeOH) λ :

257, 325, 347, 361 nm; IR(KBr): 3437, 1743, 1608, 1487, 1355, 1254, 1150, 1106, 1090, 1079, 1033, 988, 756 cm^{-1} ; ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 谱数据见表 1 和 2。其光谱数据与文献^[6]对比, 确定化合物 V 为 3,3',4'-三甲基鞣花酸-4'-O- β -D-木糖苷(3,3',4'-tri-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-glucopyranoside), 为首次从该植物中分离得到。

化合物 VI : 白色粉末(甲醇), mp > 300 C, FeCl_3 反应呈阳性, Molish 反应阳性; ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 谱数据见表 1 和 2。其光谱数据与文献^[7]对比, 确定化合物 VI 为 3-甲基鞣花酸-4'-O- β -D-木糖苷(3-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-xylopyranoside)。该化合物为首次从该植物中分离得到。

化合物 VII : 白色粉末(甲醇), mp 296 ~ 298 C, FeCl_3 反应呈阳性, Molish 反应阳性; UV(MeOH) λ : 246, 351, 368 nm; IR(KBr): 3438, 1744, 1725, 1610, 1358, 1106, 1080, 1030, 981, 914, 757 cm^{-1} ; ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 谱数据见表 1 和 2。其光谱数据与文献^[10]对比, 确定化合物 VII 为 3,3'-二甲基鞣花酸-4'-O- β -D-葡萄糖苷(3,3'-di-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-glucopyranoside), 为首次从该植物中分离得到。

化合物 VIII : 淡黄色粉末(甲醇), mp > 300 C, FeCl_3 反应呈阳性; UV(MeOH) λ : 254, 366 nm; IR(KBr): 3556, 3436, 1702, 1619, 1582, 1448, 1396, 1341, 1111, 1055, 757 cm^{-1} ; ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 谱数据见表 1 和 2。其光谱数据与文献^[8,11]对比, 确定化合物 VIII 为 鞣花酸。

参 考 文 献

- [1] 国家医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草(4)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999. 854.
- [2] 陈才水(Cheng CS), 高荫榆(Gao YY), 熊华(Xong H), 等. 开发乌柏脂利用的新途径[J]. 食品科学, 1985, 72: 33-36.
- [3] 郭晓庄. 有毒中药大辞典[M]. 天津: 天津科技翻译出版公司, 1991. 113-115.
- [4] 陈玉(Cheng Y), 杨光忠(Yang GZ), 张世琏(Zhang SL), 等. 乌柏化学成分研究进展[J]. 天然产物研究与开发(Nat Prod Res Dev), 1999, 11(5): 114-120.
- [5] Sato T. Comparative spectroscopic characterization of synthesized isomers of di-O-methylated ellagic acids [J]. Phytochem Anal, 1991, 2: 271-273.
- [6] Edwin HW, Yazaki Y. Properties of some methylellagic acids and their glycosides[J]. Phytochemistry, 1973, 12: 2963-2968.

- [7] Ye L, Yang JH, Duchesne A. a new ellagic glycoside from *Duchesnea indica* Focke [J]. *Chem Lett*, 1996, 7(4): 335-336.
- [8] Khac DD, Sung T, Campos AM, et al. Ellagic compounds from *Diplopanax stachyanthus* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29Z(1): 251-256.
- [9] Castaneda P, Bahena A, Garcia E, et al. Secondary metabolites from the stem bark of *Celaenocladron mexicanum* [J]. *Nat Prod*, 1993, 56(9): 1575-1579.
- [10] Nawwar MAM, Buddrus J, Bauer H. Dimeric phenolic constituents from the roots of *Tamarix nilotica* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(7): 1755-1758.
- [11] 王明时(Wang MS), 阮氏白莲(RuanS BL). 叶下珠化学成分的研究[J]. 南京药学院学报(*J Nanjing Coll Pharm*), 1979, 2: 16-19.

Ellagic Acid Derivatives from the Stem Bark of *Sapium sebiferum*

LIU Run-Hui, CHEN Li-li, KONG Ling-Yi

Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing, 210038

ABSTRACT AIM To study the chemical constituents of *Sapium sebiferum* stem bark. METHODS The material was extracted with 95% alcohol, and the EtOAc fraction was isolated and purified by using silica gel column chromatography. RESULTS Eight ellagic acid derivatives were isolated from the stem bark of *Sapium sebiferum*. On the basis of the chemical properties and spectral data, the structures of these compounds were identified as 3,3',4'-trimethylellagic acid (I), 3,3'-di-O-methylellagic acid (II), 3,3'-di-O-methylellagic acid-4'-O- α -D-arabinofuranoside (III), 3,3'-di-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-xylopyranoside (IV), 3,3',4-tri-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-glucopyranoside (V), 3-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-xylopyranoside (VI), 3,3'-di-O-methylellagic acid-4'-O- β -D-glucopyranoside (VII) and ellagic acid (VIII) respectively. CONCLUSION Compounds I ~ VII were isolated from *Sapium sebiferum* for the first time.

KEY WORDS *Sapium sebiferum*; Ellagic acid derivatives; Isolation and identification

>>

· 基地建设 ·

我校启动“国家生命科学与技术人才培养基地”建设工作

作为正在崛起的 21 世纪的主导产业之一,生物医药产业将成为全球经济的增长点。国家十分重视生物技术人才尤其是具有创新精神和创业本领的人才的培养,经专家评审,教育部、国家发展计划委员会共同研究决定,在全国批准北京大学、清华大学等 36 所重点高校建立“国家生命科学与技术人才培养基地”,我校成为首批建设“国家生命科学与技术人才培养基地”的学校之一。

教育部“国家生命科学技术人才培养基地”启动工作会议于 9 月 26~28 日在北京召开。教育部、国家发展计划委员会、国家科技部、国家自然科学委员会等有关部委的领导参加了会议,会议特邀中国药科大学姚文兵处长报告我校生命科学与技术人才培养基地(生物医药点)的建设方案。

“国家生命科学与技术人才培养基地”将建成集教学、研发与产业化功能于一体的创新人才培养基地,在教学中将探索新的有利于创新创业人才成长的培养模式。学校十分重视“国家生命科学与技术人才培养基地”的建设工作,校长吴晓明教授亲自主持项目申报和建设方案的制定工作,多次召开由各方面专家参加的研讨会,制定研究建设规划与人才培养方案。目前基地建设已正式启动,通过基地建设将进一步推动我校教育教学改革,充分整合校内外资源,培养一批我国生物医药领域中具有创新精神、创业本领的领军型人才。