

潞西山龙眼的化学成分研究

吴颖瑞^{1,3}, 赵友兴^{2*}, 周俊²

(1. 广西壮族自治区 广西植物研究所, 广西 桂林 541006; 2. 中国科学院 昆明植物研究所,

昆明 650204; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 从山龙眼属植物潞西山龙眼的叶子中分离了6个化合物, 利用核磁共振等方法, 鉴定为熊果苷(1)、robustaside B(2)、robustaside D(3)、 β -谷甾醇(4)、helicide(5)和(E)-(4-羟基苯基)-丙烯酸甲酯(6)。这6个化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 山龙眼属; 潞西山龙眼; 化学成分

中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2010)06-0884-03

Chemical constituents from the leaf of *Helicia tsaii*

WU Ying-Rui^{1,3}, ZHAO You-Xing^{2*}, ZHOU Jun²

(1. Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and the Chinese Academy of Sciences,

Guilin 541006, China; 2. Kunming Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences, Kunming

650204, China; 3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to search for the bioactive leading compounds from *Helicia tsaii*, six compounds were isolated from the leaf of this plant. They were identified as arbutin(1), robustaside B(2), robustaside(3), β -sitosterol(4), helicide(STHZ 5) and (E)-methyl 3-(4-hydroxyphenyl)acrylate(6). All the compounds were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Helicia*; *Helicia tsaii*; chemical constituents

山龙眼属(*Helicia*)山龙眼科植物, 分布于亚洲、大洋洲的热带和亚热带地区, 全世界约有90种, 中国现有山龙眼科植物4属24种3变种主要分布于我国的西南和台湾(中国科学院中国植物志编辑委员会, 1999)。潞西山龙眼(*Helicia tsaii*)主要分布于云南的潞西、龙陵、双江、凤庆、勐海等地, 生于1400~1950 m的密林荫湿处(中国科学院昆明植物研究所, 1981)。

山龙眼属植物的研究始于20世纪80年代。我国学者先后对深绿山龙眼(曾用名萝卜树, *H. erratica*) (Chen等, 1981; 吴彤等, 2004; 刘桂艳等, 2005)、山地山龙眼(*H. clivicola*) (赵劲萍等, 1991)、焰序山龙眼(*H. pyrrobotrya*) (赵劲萍等, 1992)进行了研究。药理研究表明, 该属植物的主要成分豆腐果苷的化学结构、药理活性与天麻素类似, 其镇静、止痛作用较天麻素稍强, 对神经官能症引起的头痛、头昏、睡眠障碍等症状的治疗作用具有显著

快的特点(Sha JM等, 1987)。以其为主要成分的产品神衰果素片现已面市。

豆腐果苷主要来自深绿山龙眼的果实(俗称豆腐渣果)。为了在该属植物中寻找活性更强、含量高的先导化合物, 合理利用该属植物的药用价值, 扩大其药用范围, 我们对该属植物潞西山龙眼进行了化学研究。从该植物的叶子中共分离了6个化合物, 鉴定为熊果苷(1)、robustaside B(2)、robustaside D(3)、 β -谷甾醇(4)、豆腐果苷(5)和(E)-methyl 3-(4-hydroxyphenyl)acrylate(6), 所有的化合物为首次在该植物中分离得到。

1 实验仪器与材料

质谱用VG Auto spec-3000质谱仪测定; 核磁共振谱用Bruker AM-400(400 MHz/100 MHz)核

收稿日期: 2009-11-30 修回日期: 2010-05-06

基金项目: 广西自然科学基金(桂科基 0832021)[Supported by Natural Science Foundation of Guangxi(0832021)]

作者简介: 吴颖瑞(1966-), 男, 广西平南人, 博士, 副研究员, 主要从事植物活性物研究, (E-mail) wryui@gxib.cn.

* 通讯作者(Author for correspondence, E-mail: yxzha@mail.kib.ac.cn)

磁共振仪测定,四甲基硅烷(TMS)为内标;Sephedex LH-20 为 Amersham Bioscience 公司产品;薄层层析、柱层析硅胶为青岛海洋化工集团生产,以碘,5%浓硫酸乙醇溶液为 TLC 显色剂;所用溶剂为工业纯,重蒸后使用。

2 样品采集与鉴定

潞西山龙眼采自云南省西双版纳州勐海勐宋,

由中科院西双版纳热带植物园标本馆王洪教授鉴定为山龙眼科植物(*Helicia tsaii* W. T. Wang),标本保存于中科院昆明植物研究所国家重点实验室(标本保存号:KUN 360535)。

3 提取与分离

阴干的潞西山龙眼叶 3.5 kg,粉碎后用 95%乙醇回流提取三次,每次两小时。合并提取液,减压浓

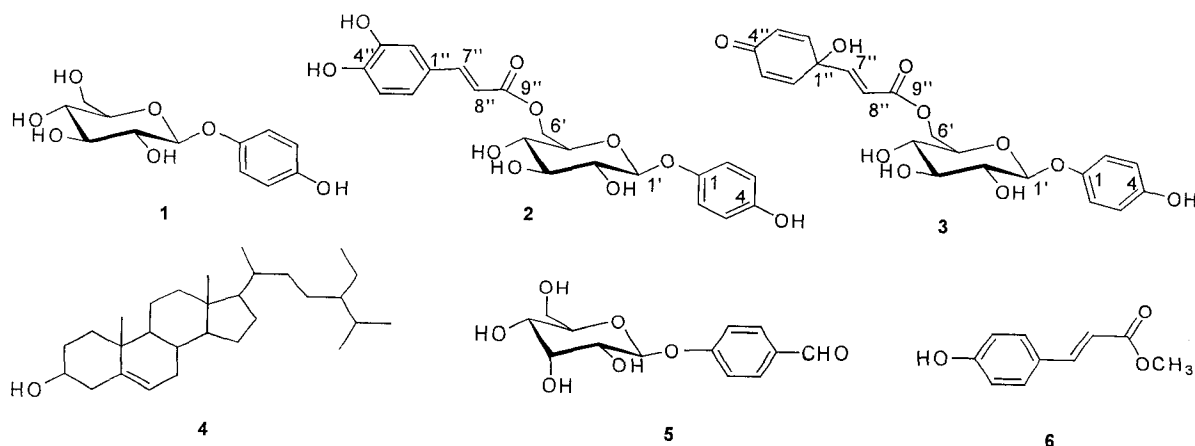


图 1 化合物 1-6 结构图

Fig. 1 The structure of compound 1-6

缩至小体积无醇味的溶液。然后用适量的水稀释,分别用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取,浓缩后得到石油醚部分浸膏 130 g、乙酸乙酯部分浸膏 86 g 和正丁醇部分浸膏 110 g。

乙酸乙酯部分以氯仿:甲醇(10:1)经过硅胶柱层析得到三个馏分(B1-B3),馏分 B1 以氯仿:丙酮(10:1,8:1,5:1)经过反复硅胶柱层析得到化合物 4(330 mg)、6(27 mg)。馏分 B3 以氯仿/甲醇(15:1)反复经过硅胶柱层析、凝胶柱层析(甲醇)得化合物 1(43 mg)。

正丁醇部分经过大孔树脂水洗脱糖,乙醇洗脱,回收溶剂得浸膏 55 g,以氯仿:甲醇(5:1)进行硅胶柱层析,得到 C1-C3 部分。其中 C1 部分以氯仿:甲醇(10:1)反复进行硅胶层析柱,再以甲醇为洗脱剂,进行凝胶柱层析,得到了化合物 5(20 mg)。C3 部分以氯仿:甲醇(1:1)为洗脱剂,反复进行硅胶注层析、凝胶柱层析(甲醇为洗脱剂),分别得到化合物 3(20 mg)、2(43 mg)。

4 化合物结构鉴定

化合物(1) 无色晶体; $C_{22}H_{31}NO_2$;FAB MS (positive) m/z (%): 272 ($[M+H]^+$, 95); 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ_H 7.10(2H, d, $J=6.3$ Hz, H-3, H-5), 6.90(2H, d, $J=6.3$ Hz, H-2, H-6), 4.88(1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1'), 4.01(2H, d, $J=9.5$ Hz, H-6'), 3.85(1H, t, $J=8.5$ Hz, H-5'), 3.62(1H, t, $J=7.4$ Hz, H-2'), 3.51(1H, t, $J=7.4$ Hz, H-3'), 3.45(1H, t, $J=7.4$ Hz, H-4'); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ_C 152.7(s, C-1), 119.3(d, C-2, C-6), 116.8(d, C-3, C-5), 151.8(s, C-4), 101.9(d, C-1'), 74.3(d, C-2'), 77.3(d, C-3'), 70.7(d, C-4'), 77.1(d, C-5'), 61.9(t, C-6')。 1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与 Amany 等(2000)的报道基本一致,确定化合物 1 为熊果苷。

化合物(2) 黄色无定形粉末; $C_{21}H_{20}O_{10}$;ESI MS m/z (%): 434 ($[M]^+$, 65); 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ_H 7.98(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7'), 6.96(2H,

d, $J=9.0$ Hz, H-2, H-6), 6.93(1H, br s, H-2'), 6.72(2H, m, H-5'', 6''), 6.68(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3, H-5) 6.55(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8), 4.73(1H, d, $J=7.3$ Hz, H-1'), 4.54(1H, dd, $J=12.0, 2.2$ Hz, H-6'), 4.36(1H, dd, $J=12.0, 6.6$ Hz, H-6'), 3.67(1H, ddd, $J=7.3, 6.6, 2.2$ Hz, H-5'), 3.48(1H, t, $J=7.3$ Hz, H-3'), 3.45(1H, t, $J=7.3$ Hz, H-2'), 3.42(1H, t, $J=7.3$ Hz, H-4'); ^{13}C NMR(CDCl₃, 100 MHz): δ_{C} 152.2(s, C-1), 119.4(d, C-2, C-6), 116.5(d, C-3, C-5), 152.2(s, C-4), 103.7(d, C-1'), 73.2(d, C-2'), 76.3(d, C-3'), 70.0(d, C-4'), 73.7(d, C-5'), 63.4(t, C-6'), 122.7(s, C-1''), 114.7(d, C-2''), 151.6(d, C-3''), 151.2(s, C-4''), 117.9(d, C-5''), 120.3(d, C-6''), 142.5(d, C-7''), 117.7(d, C-8''), 169.2(s, C-9''). ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与 Amany 等(2000)的 Robustaside B 报道基本一致, 确定化合物 2 为 Robustaside B。

化合物(3) 黄色树胶状物; C₂₁H₂₀O₁₀; ESI MS m/z (%): 434([M]⁺, 65); ^1H NMR(CDCl₃, 400 MHz): δ_{H} 6.91(2H, d, $J=8.9$ Hz, H-2, H-6), 6.84(2H, d, $J=9.6$ Hz, H-3'', H-5''), 6.68(2H, d, $J=8.9$ Hz, H-3, H-5), 6.67(1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7''), 6.25(2H, dd, $J=9.6, 1.8$ Hz, H-2'', H-6''), 6.27(1H, d, $J=15.6$ Hz, H-8''), 4.71(1H, d, $J=7.3$ Hz, H-1'), 4.47(1H, dd, $J=11.9, 2.1$ Hz, H-6'), 4.32(1H, dd, $J=11.9, 6.8$ Hz, H-1, H-6'), 3.61(1H, ddd, $J=2.1, 6.8, 7.3$ Hz, H-5'), 3.45(1H, t, $J=7.3$ Hz, H-3'), 3.43(1H, t, $J=7.3$ Hz, H-2'), 3.37(1H, t, $J=7.3$ Hz, H-4'); ^{13}C NMR(CDCl₃, 100 MHz): δ_{C} 153.7(s, C-1), 119.4(d, C-2, C-6), 116.6(d, C-3, C-5), 152.1(s, C-4), 103.3(d, C-1'), 74.7(d, C-2'), 77.6(d, C-3'), 71.6(d, C-4'), 75.1(d, C-5'), 64.9(t, C-6'), 70.3(s, C-1''), 128.6(d, C-2''), 151.1(s, C-3''), 186.9(s, C-4''), 151.1(s, C-5''), 128.6(d, C-6''), 148.0(d, C-7''), 122.7(d, C-8''), 167.1(s, C-9''). ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与 Amany 等(2000)的报道基本一致, 确定化合物 3 为 Robustaside D。

化合物(4) 无色针状晶体(丙酮); mp. 135-136 °C. ESI MS m/z (%): 414([M]⁺, 100), Lieberman-Burchard 反应呈阳性反应, 与标准品 β -谷甾醇对照, R_f 值一致, 确定化合物 4 为 β -谷甾醇。

化合物(5) 无色针状结晶(甲醇); C₁₂H₁₀O₇, mp. 191-192 °C, ESI MS m/z (%): 284([M]⁺,

95). ^1H NMR(CDCl₃, 400 MHz): δ_{H} 9.88(1H, s, H-7), 7.88(2H, d, $J=7.2$ Hz, H-2, 6), 7.18(2H, d, $J=7.2$ Hz, H-3, 5), 5.88(1H, $J=9.5$ Hz, H-1'), 与标准品豆腐果苷对照, R_f 值一致, 故鉴定化合物 5 为豆腐果苷。

化合物(6) 无色针状晶体; ESI MS m/z (%): 179([M+H]⁺, 8)。元素分析及质谱法测得分子式为 C₁₀H₁₀O₃, ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 显示有 5 个不饱和双键; ^1H NMR 在 δ 6.82 和 δ 5.86 的耦合常数 $J=15.9$ Hz, 可以确定 H-7 和 H-8 是 2 个反式的氢; 在 ^{13}C NMR 上 δ 56.57 的信号是 COOCH₃ 的 CH₃; ^1H NMR(CDCl₃, 400 MHz): δ_{H} 7.02(2H, d, $J=7.9$ Hz, H-2, H-6), 6.82(1H, d, $J=15.9$ Hz, H-7), 6.70(2H, d, $J=7.9$ Hz, H-3, H-5), 5.86(1H, $J=15.9$ Hz, H-8), 3.33(1H, s, OCH₃); ^{13}C NMR(CDCl₃, 100 MHz): δ_{C} 161.0(s, C-9), 157.8(s, C-4), 141.5(d, C-7), 130.8(d, C-2, 6), 129.3(d, C-3, 5), 122.9(d, C-8), 56.6(t, C-10)。 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据与文献(Joachim 等, 2000)报道一致, 确定化合物 6 为 (*E*)-(4-羟基苯基)-丙烯酸甲酯。

5 结论

利用柱色谱法从潞西山龙眼的叶子中, 分离和鉴定熊果苷与豆腐果苷等 6 个化合物。研究发现, 潞西山龙眼的叶子中含有丰富的豆腐果苷, 可以作为提取豆腐果苷的替代原料; 熊果苷具有抑制酪氨酸酶、杀菌等活性, 由于其良好的美白效果, 近年来受到了国际医疗美容行业的普遍关注, 该属植物中尚未发现有开发利用该成分的研究报道。研究结果对扩大这些活性成分的植物原料来源提供了科学依据, 对生产应用具有一定的指导意义。

参考文献:

- 中国科学院昆明植物研究所. 1984. 云南种子植物名录(上册)[M]. 云南: 云南人民出版社, 323
中国科学院中国植物志编辑委员会. 1999. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 24: 5-30
Amany SA, Norio N. 2000. Phenolic constituents from *Grevillea robusta*[J]. *Phytochemistry*, 53: 149-154
Chen WS, Lu SD, Eberhard B. 1981. Helicid, a β -allopyra-noside from *Helicia erratica*[J]. *Liebigs Ann Chem*, 10: 1 893-1 895
Joachim R, Wilfried AK. 2000. Constituents of the fungi *Daedalea Quercina* and *Daedaleopsis confragosa* var. *tricolor*[J]. *Phytochemistry*, 54: 757-762

(下转第 834 页 Continue on page 834)

(4)种间关联研究成果在西北城市绿化、荒山造林、林区的道路景观修复和华山松林林木抚育中有其一定的应用价值和理论指导意义。

参考文献:

- 王伯荪等. 1996. 植物群落学实验手册[M]. 广州:广东高等教育出版社:119-128
- 王伯荪. 植物群落学. 1989. 广州:中山大学出版社:115-120
- 中国森林编辑委员会. 1999. 中国森林(第2卷·针叶林)[M]. 北京:中国林业出版社:156-214
- 彭镇华,江泽惠. 1999. 大别山五针松及其起源[M]. 北京:中国林业出版社:28-45
- Du DL(杜道林),Liu YC(刘玉成),Li R(李睿). 1995. Studies on the interspecific association of dominant species in a subtropical *Catanopsis fargesii* forest of Jinyun Mountain(缙云山亚热带栲树林优势种群间联结性研究)[J]. *China Acta Phytoecol Sin*(植物生态学报),**19**(2):149-157
- Huang YP(黄云鹏). 2008. Studies on the relationship of dominant species in the *Castanopsis carlesii* forest in Wuyishan Scenery District(武夷山米栎林主要树种间关联性)[J]. *J Mountain Sci*(山地学报),**26**(6):692-698
- Jü TZ(巨天珍). 1995. A quantitation study of the interspecific association of *Quercus aliena* var. *acuteserrata* community in Xionlongshan Mountain of Tianshui(天水小陇山锐齿栎群落种间关系定量分析)[J]. *Acta Bot Boreal-Occident Sin*(西北植物学报),**15**(3):250-253
- Jü TZ(巨天珍),Shi Y(石焱),An LZ(安黎哲),et al. 2008. Research on plant populations spatial distribution pattern in the periods of highway-construction on the road-ecology region; take Baoji-Tianshui Highway for example(公路建设期路域生态区植物种群空间分布格局——以宝(鸡)天(水)高速公路为例)[J]. *Acta Ecol Sin*(生态学报),**28**(7):3 365-3 374
- Lan GY(兰国玉),Lei RD(雷瑞德),An F(安锋),et al. 2006. Spatial distribution pattern, its scale, and gap characteristics of *Pinus armandi* population in Qinling Mountains(秦岭华山松种群格局规模与林窗特征)[J]. *Chin J Ecol*(生态学杂志),**25**(6):652-656
- Li ZS(李智叁),Li FR(李凤日). 2008. Interspecific association of natural *Nitraria tangtorum* population and its main companion species in Ulanbuh Desert(乌兰布和沙漠天然白刺种群及主要伴生种种间关联性研究)[J]. *Bull Bot Res*(植物研究),**28**(1):98-103
- Lin YM(林勇明),Wu CZ(吴承祯),HongW(洪伟). 2005. Study on the scale effect of interspecific association of species in tree layer of the rare plant *Tsuga longibracteata* community(长苞铁杉乔木层优势种群种间关系及尺度效应分析)[J]. *Guihaia*(广西植物),**25**(6):526-532
- Liu Z(刘喆),Yue M(岳明). 2007. Studies on the interspecific association among the *Kingdonia uniflora* and its companion species in Taibai Mt(太白山独叶草及其伴生种的种间关联研究)[J]. *J Wuhan Bot Res*(武汉植物学研究),**25**(5):445-450
- Suo AN(索安宁),Ju TZ(巨天珍),Zhang JH(张俊华),et al. 2004. Analysis of biodiversity characteristics of *Quercus lieana* var. *acuteserrata* community on Mt. Xiaolong in Gansu(甘肃小陇山锐齿栎群落生物多样性特征分析)[J]. *Acta Bot Boreal-Occident Sin*(西北植物学报),**24**(10):1 877-1 881
- Schluter DA. 1984. Variance test for detecting species association with some example application[J]. *Ecology*,**65**(3):998-1 005
- Wang DX(王得祥),Chen HB(陈海滨),Liu JJ(刘建军). 1998. Distribution pattern and dynamics of *Pinus armandi* population in the Qinling Mountains(秦岭华山松种群分布格局及动态研究)[J]. *Acta Bot Boreal-Occident Sin*(西北植物学报),**18**(18):622-628
- Wang L(王琳),Zhang JT(张金屯). 2004. Interspecific association and correlation of dominant species of Lishan Mountain meadow in Shanxi Province(历山山地草甸优势种的种间关系和相关分析)[J]. *Acta Bot Boreal-Occident Sin*(西北植物学报),**24**(8):1 435-1 440
- Xie CP(谢春平). 2008. Application of Microsoft Excel 2003 in calculating parameters on interspecific association-Spearman rank correlation coefficient(种间关联参数在Microsoft Excel 2003中的实现——Spearman秩相关分析)[J]. *Agric Network Information*(农业网络信息),**11**:124-126
- Zhang GP(张桂萍),Zhang F(张峰),Ru WM(茹文明). 2006. Interspecific correlations among dominant populations of ligneous species in Mianshan Mountain of Shanxi(山西绵山植被木本植物优势种群种间关联)[J]. *Chin J Ecol*(生态学杂志),**25**(3):295-298
- Liu GY(刘桂艳),Ma SC(马双成),Zhang YM(张聿梅),et al. 2005. Study on chemical constituents in seeds of *Helicia nilagirica* (II)(深绿山龙眼种子化学成分研究II)[J]. *China J Chin Mat Med*(中国中药杂志),**30**(11):830-832
- Liu GY(刘桂艳),Ma SC(马双成),Zheng J(郑健),et al. 2005. Study on chemical constituents in seeds of *Helicia nilagirica* (I)(深绿山龙眼种子化学成分研究(I))[J]. *Chin Trad Herbal Drugs*(中草药),**36**(6):814-817
- Sha JM, Mao HK. 1987. Helicid[J]. *Chin Pharm Bull*(药学通报),**22**:27
- Wu T(吴彤),Kong DY(孔德云),Li HT(李惠庭). 2004. Structure identification of two new cerebrosides from *Helicia nilagirica*(深绿山龙眼中二个新的植物脑苷的结构鉴定)[J]. *Acta Pharm Sin*(药学学报),**39**(7):525-527
- Zhao JP(赵劲萍),Pan WE(潘维恩),Chen WX(陈维新). 1991. Chemical constituents of *Helicia clivicola*(保保粟果化学成分的研究)[J]. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发),**3**(3):7-11
- Zhao JP(赵劲萍),Pan WE(潘维恩),Chen WX(陈维新). 1992. Chemical constituents of *Helicia pyrrobotrya*(焰序山龙眼植物化学成分的研究)[J]. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发),**4**(4):35-40

(上接第886页 Continue from page 886)