

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3142.2014.02.006

韦佼宏, 陈月圆, 卢凤来, 等. 尾巨桉化学成分的研究[J]. 广西植物, 2014, 34(2):163-166

Wei JH, Chen YY, Lu FL, et al. Chemical constituents of *E. urophylla* × *E. grandis*[J]. *Guihaia*, 2014, 34(2):163-166

## 尾巨桉化学成分的研究

韦佼宏<sup>1,2</sup>, 陈月圆<sup>1</sup>, 卢凤来<sup>1</sup>, 李典鹏<sup>1\*</sup>

(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. 广西师范大学生命科学学院, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 运用多种色谱手段分离纯化尾巨桉的化学成分, 并通过波谱法对分离到的化合物进行结构鉴定。结果表明: 从尾巨桉叶和根中分离并鉴定了 5 个化合物, 分别为鞣花酸(ellagic acid, **1**)、3-*O*-甲基并没食子酸(3-*O*-methylellagic acid, **2**)、3, 3'-*O*-二甲基鞣花酸(3, 3'-di-*O*-methylellagic acid, **3**)、3-*O*-甲基鞣花酸 4'-*O*- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷(3-*O*-methylellagic acid 4'-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside, **4**)、反式对羟基肉桂酸((*E*)-*p*-hydroxycinnamic acid, **5**)。其中, 化合物 **2**~**5** 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 尾巨桉; 化学成分; 分离鉴定**中图分类号:** Q946.91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2014)02-0163-04

## Chemical constituents of *Eucalyptus urophylla* × *E. grandis*

WEI Jiao-Hong<sup>1,2</sup>, CHEN Yue-Yuan<sup>1</sup>, LU Feng-Lai<sup>1</sup>, LI Dian-Peng<sup>\*1</sup>(1. *Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany,**Guilin 541006, China; 2. College of Life Sciences, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China*)

**Abstract:** The chemical components of *Eucalyptus urophylla* × *E. grandis* were isolated and purified by various column chromatographies and their structures were identified by spectral analysis. Finally, five compounds were isolated and identified as Ellagic acid(**1**), 3-*O*-methylellagic acid(**2**), 3, 3'-di-*O*-methylellagic acid(**3**), 3-*O*-methylellagic acid 4'-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside(**4**), (*E*)-*p*-hydroxycinnamic acid(**5**). Compounds **2**–**5** were isolated from *E. urophylla* × *E. grandis* for the first time.

**Key words:** *Eucalyptus urophylla* × *E. grandis*; constituents; isolation and identification

桉树的化感作用已被证明广泛存在于桉树人工林生态系统中, 化感物质是植物次生代谢的产物, 一般分子量较小, 可以通过挥发、淋溶、根系分泌、残体分解等方式, 从一种植物(供体)释放到环境中去, 从而影响周围其它植物(受体)的生长。大部分的化感物质都是水溶性或挥发性的。

尾巨桉(*Eucalyptus urophylla* × *E. grandis*) 是桃金娘科桉属植物, 由尾叶桉(*E. urophylla*) 和

巨桉(*E. grandis*) 杂交产生, 具有生长迅速, 材质好等特点。尾巨桉也是我国现阶段大力推广种植的速生桉品种, 在广东、广西、海南等地广泛种植。所以, 选取尾巨桉作为化感研究的对象具有针对性以及实际意义。目前, 尾巨桉的化学成分研究主要集中在挥发油的研究, 通过气质联用等手段已发现的尾巨桉的主要挥发性化学成分是单萜和倍半萜化合物及其衍生物, 包括 1, 8-桉叶油素、 $\alpha$ -蒎烯、柠檬烯、4-松

收稿日期: 2013-11-18 修回日期: 2013-12-27

基金项目: 广西重大专项(桂科重 1347001); 国家自然科学基金(31100473); 广西自然科学基金(1123014, 2010GXNSFD169007)。

作者简介: 韦佼宏(1986-), 女, 广西都安人, 硕士研究生, 从事天然产物化学研究, (E-mail)jiaozhi125@163.com。

\*通讯作者: 李典鹏, 博士, 研究员, 从事中药、天然药物和植物化学研究, (E-mail)ldp@gxib.cn。

油烯醇、2-苾醇等(陈月圆等,2010)。其中,蒽烯和桉叶油素等已被证实具有化感活性(刘小香等,2004)。而对尾巨桉的水溶性单体成分及其化感活性的研究较少,目前已从尾巨桉分离的水溶性成分有没食子酸、鞣花酸、英国栎鞣花素、特里马素 I、路边青鞣质(肖苏尧等,2012)。为此,本文将探究如何从尾巨桉不同部位分离纯化出含量较多的水溶性单体化合物,为补充尾巨桉的化学物质基础以及发现高活性的化感物质提供参考。

## 1 材料与仪器

尾巨桉的叶、根部于2012年7月采自国营黄冕林场,经广西植物研究所韦发南研究员鉴定为桃金娘科桉属尾巨桉(*Eucalyptus urophylla* × *E. grandis*),标本保存于广西植物研究所广西植物功能物质研究与利用重点实验室。

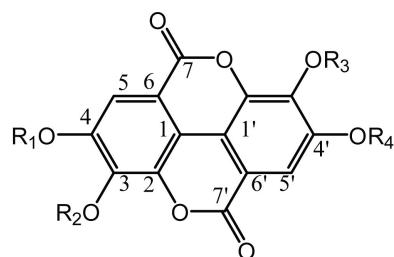
R-200型旋转蒸发器(Buchi Labortechnik AG CH-9230);B3500S-MT 超声清洗机(必信超声,上海有限公司);FN101-2A 鼓风干燥箱(长沙仪器仪表厂);BS124S型电子天平(赛多利斯(北京)科学有限公司);超纯水仪(Millipore 公司);R-3000 旋转蒸发器(瑞士 Büchi 公司);Agilent1200 分析型高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司);AMX-500 MHz 核磁共振波谱仪(德国 BRUKER 公司)。TLC 检测用硅胶 GF<sub>254</sub> 板(青岛海洋化工厂);MCI、Sephadex LH-20(瑞士 Amershan Biosciences 公司);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

将采集的巨尾桉叶、根切成小块,丙酮浸泡,提取液减压浓缩,得尾巨桉叶浸膏 300 g,尾巨桉根浸膏 240 g。

称取叶浸膏 300 g,用水溶解上 MCI 层析柱,用甲醇:水(0:100~100:0)为洗脱剂梯度洗脱,按洗脱得极性并参照 TLC 薄层检测合并相近组分,收集合并为 6 个部分:Fr.1(120 g)、Fr.2(20 g)、Fr.3(60 g)、Fr.4(10 g)、Fr.5(24 g)、Fr.6(9 g)。将 Fr.2(10 g)上 ODS 层析柱,用甲醇:水(0:100~100:0)为洗脱剂梯度洗脱,即得到化合物 **1**(39 mg)。将 Fr.5(10 g)上 ODS 层析柱,用甲醇:水(0:100~100:0)为洗脱剂梯度洗脱,即得到化合物 **5**(140 mg)。

称取根浸膏 240 g,用水溶解上 MCI 层析柱,用甲醇:水(0:100~100:0)为洗脱剂梯度洗脱,按洗脱得极性并参照 TLC 薄层检测合并相近组分,收集合并为 6 个部分:Fr.1(86 g)、Fr.2(16 g)、Fr.3(20 g)、Fr.4(23 g)、Fr.5(30 g)、Fr.6(40 g)。将 Fr.2(16 g)上 Sephadex LH-20 层析柱,用甲醇:水(0:100~100:0)为洗脱剂梯度洗脱,即得到化合物 **4**(186 mg)。将 Fr.3(20 g)上 Sephadex LH-20 层析柱,用甲醇:水(0:100~100:0)为洗脱剂梯度洗脱,即得到化合物 **2**(60 mg)。将 Fr.4(23 g)上 ODS 层析柱,用甲醇:水(0:100~100:0)为洗脱剂梯度洗脱,即得到化合物 **3**(36 mg)。



- 1  $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$   
 2  $R_1 = R_3 = R_4 = H, R_2 = CH_3$   
 3  $R_1 = R_4 = H, R_2 = R_3 = CH_3$   
 4  $R_1 = R_3 = H, R_2 = CH_3, R_4 = Rha$

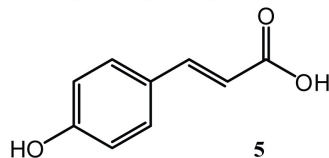


图 1 化合物 1~5 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1-5

## 3 结构鉴定

化合物 **1** 黄色针状结晶,微溶于水、醇,溶于碱。 $FeCl_3$  反应显蓝色。 $^1H$  NMR(500MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.46(2H, s, H-5, 5');  $^{13}C$  NMR(500MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 159.6(2C, C-7, 7'), 148.6(2C, C-4, 4'), 140.2(2C, C-2, 2'), 136.9(2C, C-3, 3'), 112.8(2C, C-6, 6'), 110.7(2C, C-5, 5'), 107.7(2C, C-1, 1')。以上数据与文献(柳润辉等,2002; Bai *et al.*, 2008)报道的鞣花酸基本一致,故鉴定化合物 **1** 为鞣花酸(ellagic acid)。

化合物 **2** 白色粉末状结晶,微溶于水、醇。 $FeCl_3$  反应显蓝色。 $^1H$  NMR(500MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.53(1H, s, H-5), 7.46(1H, s, H-5'), 4.2(3H, s,

3-O-Me);  $^{13}\text{C}$  NMR (500MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 160.2 (C-7), 158.9 (C-7'), 152.1 (C-4), 151.7 (C-4'), 141.5 (C-2), 140.4 (C-3), 140.1 (C-3'), 136.1 (C-2'), 112.7 (C-1'), 112.6 (C-6), 112.5 (C-1), 111.4 (C-5), 109.9 (C-5'), 107.2 (C-6'), 60.8 (3-O-Me)。以上数据与文献 (Bai *et al.*, 2008) 报道的 3-O-甲基并没食子酸基本一致, 故鉴定化合物 **2** 为 3-O-甲基并没食子酸 (3-O-methylelagic acid)。

化合物 **3** 白色粉末状结晶, 微溶于水、醇,  $\text{FeCl}_3$  反应显蓝色。 $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.57 (2H, s, H-5, 5'), 4.17 (6H, s, 3, 3'-OMe);  $^{13}\text{C}$  NMR (500MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 159.5 (C-7), 159.3 (C-7'), 152.7 (C-4), 148.9 (C-4'), 142.6 (C-2), 141.0 (C-2'), 140.4 (C-3), 37.3 (C-3'), 114.0 (C-6), 113.6 (C-6'), 113.4 (C-5), 112.1 (C-5'), 111.4 (C-1), 109.2 (C-1'), 61.8 (2C, C-3, 3'-OMe)。以上数据与文献 (柳润辉等, 2002; Bai *et al.*, 2008) 报道的 3, 3'-O-二甲基鞣花酸基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为 3, 3'-O-二甲基鞣花酸 (3, 3'-di-O-methylelagic acid)。

化合物 **4** 白色针状结晶, 微溶于水、醇。 $\text{FeCl}_3$  反应显蓝色。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.49 (2H, s, H-5, 5'), 5.49 (1H, s, H-1'), 4.01 (3H, s, 3, 3'-OMe);  $^{13}\text{C}$  NMR (500MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 160.2 (C-7), 159.6 (C-7'), 152.6 (C-4), 148.6 (C-4'), 142.8 (C-3), 140.2 (C-2, 2'), 137.7 (C-3'), 115.3 (C-1), 114.6 (C-6), 114.0 (C-6'), 112.8 (C-5, 5'), 111.0 (C-1), 99.8 (C-1''), 72.5 (C-4''), 70.8 (C-2''), 70.5 (C-3''), 69.9 (C-5''), 61.2 (3-OMe), 18.4 (C-6'')。以上数据与文献 (蓝鸣生等, 2011) 报道的 3-O-甲基鞣花酸 4'-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷基本一致, 故鉴定化合物 **4** 为 3-O-甲基鞣花酸 4'-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷 (3-O-methylelagic acid 4'-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside)。

化合物 **5** 淡黄色粉末状结晶, 易溶于醇、醚及热水。 $\text{FeCl}_3$  反应显蓝色。 $^1\text{H}$  NMR (500MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 5.71 (1H, d,  $J = 12.5$  Hz, H-8), 6.84 (1H, d,  $J = 13.0$  Hz, H-7), 6.76 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3, 5), 7.66 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-2, 6);  $^{13}\text{C}$  NMR (500MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 165.8 (C-9), 159.2 (C-4), 143.4 (C-7), 130.7 (C-2, 6), 125.9 (C-1), 116.2 (C-3, 5), 115.3 (C-8)。以上数据与文献 (徐文燕等, 2008; 李春梅等, 2012) 报道的反式对羟基肉桂酸基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为反式对羟基肉桂酸 ((*E*)-*p*-

hydroxycinnamic acid)。

## 4 结论与讨论

本实验从尾巨桉中分离的化合物可分为两类: 一是鞣花酸及其衍生物, 包括化合物 **1~4**; 二是肉桂酸衍生物, 包括化合物 **5**。其中, 化合物 **2~5** 为首次从尾巨桉中分离得到。

化合物 **1~5** 中, 鞣花酸 (**1**) 是已知的化感物质, 对斜生栅藻和铜绿微囊藻的生长具有抑制作用 (郑春艳等, 2008)。3-O-甲基并没食子酸 (**2**)、3, 3'-O-二甲基鞣花酸 (**3**)、3-O-甲基鞣花酸 4'-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷 (**4**) 都是鞣花酸衍生物, 它们的化感活性尚未见报道。但第 4 位 C 取代鞣花酸衍生物具有比鞣花酸更好的生物活性 (丁运生等, 2008)。所以 3-O-甲基鞣花酸 4'-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖苷 (**4**) 的化感活性还有很大的研究空间。反式对羟基肉桂酸 (**5**) 常用作医药与香料工业中间体, 它的化感活性尚未见报道, 但肉桂酸及其衍生物的化感作用已有不少研究。用肉桂酸作用于大豆发现, 肉桂酸不仅能通过抑制酶活、破坏细胞膜的完整性来影响大豆对营养物质的吸收, 而且还能阻碍细胞分裂来抑制大豆种子的萌发与生长 (Baziramakenga, 1995)。肉桂酸衍生物能有效抑制 ATP 酶活性, 从而影响受体杂草的呼吸作用 (David, 1996)。因此, 反式对羟基肉桂酸 (**5**) 的化感活性值得作进一步研究。

随着气质联用技术的普及和发展, 尾巨桉及其亲本尾叶桉和巨桉的挥发性化学成分已较确定, 但非挥发性成分的研究很少。目前已报道的巨桉非挥发性化学成分为酰基间苯三酚衍生物: 蓝桉醛 G1~G12、大叶桉酚 A、铁榄醛 A~C、grandinal (付文卫等, 2003)。尾叶桉非挥发性化学成分则未见报道。目前尚未发现尾巨桉、巨桉和尾叶桉具有相同非挥发性化学成分的研究报道。然而通过对蓝桉、柠檬桉等桉属植物化学成分的研究发现, 鞣花酸衍生物、肉桂酸衍生物、酰基间苯三酚衍生物都是桉属植物中的常见化学成分 (付文卫等, 2003; 王承南等, 2004), 而同属植物之间的化学成分又往往具有相似性。由此可推测, 巨桉、尾叶桉作为尾巨桉的杂交亲本, 它们同尾巨桉的化学成分应该具有很高的相似度, 这为进一步研究尾巨桉的化学成分提供了重要参考。

## 参考文献:

- Bai NS, He K, Marc Roller, *et al.* 2008. Active compounds from *Lagerstroemia speciosa*, insulin-like glucose uptake-stimulatory/inhibitory and adipocyte differentiation-inhibitory activities in 3T3-L1 cells[J]. *J Agric Food Chem*, **56**:11 668—11 674
- Ba ziramakenga R. 1995. Effects of benzoic and cinnamic acids on membrability of soybean roots[J]. *J Chem Ecol*, (10): 1 272—1 281
- Chen YY(陈月圆), Lu FL(卢凤来), Li DP(李典鹏), *et al.* 2010. Analysis of volatile constituents of different types of *Eucalyptus* leaf by GC-MS(不同品种桉树叶挥发性成分的 GC-MS 分析)[J]. *Guihaia* (广西植物), **30**(6):895—898
- David S. 1996. Chemistry and mechsansm of allelopathic interactions[J]. *Agrom J*, **88**:876—885
- Ding YS(丁运生), Sun XH(孙小虎), Li YG(李有桂), *et al.* 2008. Recent progress of ellagic acid and its derivatives(鞣花酸及其衍生物研究进展)[J]. *J Hefei Univ Tech :Nat Sci Edit* (合肥工业大学学报·自然科学版), **31**(11):1 809—1 812
- Fu WW(付文卫), Zhao CJ(赵春杰), Pei YP(裴玉萍), *et al.* 2003. Chemical constituents and biological activities of *Eucalyptus* (桉属植物的化学成分与生物活性)[J]. *World Phy* (国外医药·植物药分册), **18**(2):51—58
- Guo ZJ(郭增军), Tan L(谭林), Xu Y(徐颖), *et al.* 2010. Distribution of ellagic acids in plantae and their bioactivities(鞣花酸类化合物在植物界的分布及其生物活性)[J]. *Nat prod Res Dev* (天然产物研究与开发), **22**:519—524, 540
- Lan MS(蓝鸣生), Ma JX(马健雄), Tan CH(谭昌恒), *et al.* 2011. Chemical constituents from *Phyllanthus reticulates* var. *glaber* (红鱼眼化学成分研究)[J]. *Chin Trad Herb Drugs* (中草药), **42**(9):1 712—1 714
- [M]. Qingdao(青岛): Qingdao Publishing House(青岛出版社):45—46
- Hu JX(胡建香), Xiao CF(肖春芬), Zhen LL(郑玲丽). 2003. Wild fruit tree-*Baccaurea ramiflora* (野生果树——木奶果)[J]. *South Chin Fruit* (中国南方果树), **23**(4):49
- Huang Q, Tezuka Y, Hatanaka Y, *et al.* 1995. Studies on metabolites of *Mycoparasitic fungi* III[J]. *Chem Pharm Bull*, **43**:1 035—1 038
- Kang SS, Kim JS, Xu YN, *et al.* 1999. Isolation of a new cerebroside from the root bark of *Aralia elata* [J]. *J Nat Prod*, **62**: 1 059—1 060
- Li HJ(李洪娟), Luo YG(罗应刚), He ZH(何志恒), *et al.* 2006. Phytochemical study on *Zehneria maysorensis* (扭子瓜化学成分研究)[J]. *Nat Prod Rev Dev* (天然产物研究与开发), **18**:411—414
- Liu MS(刘明生). 2003. Conservation and utilization of tropical medicine resources of Hainan island(海南热带药用植物资源保护和利用)[J]. *Mol Plant Breed* (分子植物育种), **1**(5/6):791—794
- Liu Q(刘青), Liu ZL(刘珍伶), Tian X(田瑄). 2008. Study on steroids of *Cacalia tangutica* (羽裂蟹甲草中的甾醇类化合物)[J]. *Chin J Chin Mat Med* (中国中药杂志), **33**(9):1 035—1 038
- Ma XL(马晓莉), Lin WB(林文彬), Zhang GL(张国林). 2009. Chemical constituents of *Osmanthus yunnanensis* (野桂花化学成分研究)[J]. *Nat Prod Rev Dev* (天然产物研究与开发), **21**: 593—599
- Li CM(李春梅), Wu CH(吴春华), Wang T(王涛), *et al.* 2012. Isolation and identification of chemical constituents from whole plant of *Siphonostegia chinensis* Benth(中药北刘寄奴中化学成分的分离与鉴定)[J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), **29**(5):331—336
- Liu XX(刘小香), Chen QB(陈秋波), Xie LL(谢龙莲), *et al.* 2004. A review of allelopathic researches on *Eucalyptus* (桉树化感作用研究进展)[J]. *Chin J Trop Agric* (热带农业科学), **24** (2):54—61
- Liu RH(柳润辉), Chen LL(陈丽莉), Kong LY(孔令义), *et al.* 2002. Ellagic acid derivatives from the stem bark of *Sapium sebiferum* (乌柏树皮中的鞣花酸衍生物)[J]. *J Chin Pharm Univ* (中国药科大学学报), **33**(5):370—373
- Wang CN(王承南), Cao FX(曹福祥), Huang CF(黄赤夫), *et al.* 2004. Poly-usage of *Eucalyptus* and its sub-metabolized production(桉树及其次生代谢产物的综合利用)[J]. *Non For Res* (经济林研究), **22**(3):57—59
- Xiao SY(肖苏尧), Chen XX(陈雪香), Chen YJ(陈运娇), *et al.* 2012. Research progress in antioxidant activities of *Eucalyptus* leaves(桉叶抗氧化作用研究进展)[J]. *Sci Tec Food Ind* (食品工业科技), **33**(14):396—399
- Xu WY(徐文燕), Gao WW(高微微), He CN(何春年), *et al.* 2008. Chemical constituents from the aerial part of *Medicago sativa* (紫花苜蓿化学成分的研究)[J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), **20**:1 005—1 007, 1 011
- Zheng CY(郑春艳), Zhang TT(张庭廷). 2008. Growth inhibition of ellagic acid on *Microcystis aeruginosa* and *Scenedesmus obliquus* (鞣花酸对铜绿微囊藻和斜生栅藻的生长抑制作用)[J]. *J Anhui Nor Univ: Nat Sci Edit* (安徽师范大学学报·自然科学版), **31**(5):469—472
- Wu SH(吴少华), Shen YM(沈月毛), Chen YW(陈有为), *et al.* 2008. Studies on chemical constituents from stem bark of *Trewia nudiflora* (滑桃树茎皮的化学成分研究)[J]. *Chin J Chin Mat Mad* (中国中药杂志), **33**(13):1 566—1 568
- Xi PZ(席鹏洲), Qin YL(秦亚丽), Wang YH(王跃虎), *et al.* 2011. Studies on the chemical constituents in *Streptocaulon grif-fithii* Hook (马莲鞍化学成分研究)[J]. *J Northwest A & F Univ: Nat Sci Edit* (西北农林科技大学学报·自然科学版), **39**(8):185—189
- Xu J(徐静), Ling Q(林强), Liang ZY(梁振益), *et al.* 2007a. Study on chemical constituents of essential oils from *Baccaurea ramiflora* Lour. fruit, Leaf and root(木奶果根、叶、果实中挥发油化学成分的对比较研究)[J]. *Food Sci* (食品科学), **28**(11): 439—442
- Xu J(徐静), Guan HS(管华诗), Ling Q(林强). 2007b. A new sesquiterpene lactone from root of *Baccaurea ramiflora* (木奶果根中的新倍半萜内酯)[J]. *Chin Trad Herb Drug* (中草药), **38** (10):1 450—1 452
- Yang XW, Wang JS, Ma YL, *et al.* 2007. Bioactive phenols from the leaves of *Baccaurea ramiflora* [J]. *Plant Med*, **73**:1 415—1 417
- Yang XW, He HP, Ma YL, *et al.* 2010. Three new vanilloid derivatives from the stems of *Baccaurea ramiflora* [J]. *Plant Med*, **76**:88—89

(上接第 162 页 Continue from page 162)