

大叶藤黄化学成分研究

宋敬丽¹, 高慧¹, 袁林², 王志亮^{1*}

(1. 枣庄科技职业学院医学技术系, 山东枣庄 277599; 2. 湖北民族学院风湿性疾病发生与干预湖北省重点实验室, 湖北恩施 445000)

摘要 [目的]研究藤黄科藤黄属植物大叶藤黄(*Garcinia xanthochymus*)的化学成分。[方法]采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、ODS 以及 MCI 等多种色谱方法分离纯化,并根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。[结果]从大叶藤黄提取中分离鉴定了 10 个化合物,经波谱解析分别鉴定为 1,4,5,6-Tetrahydroxy-7,8-diprenylxanthone(1)、1,7-二羟基呋喃(2)、Isogarciniaxanthone E(3)、1,4,5,6-Tetrahydroxy-7-prenylxanthone(4)、Subelliptenone G(5)、1,4,6-Trihydroxy-5-methoxy-7-prenylxanthone(6)、Carpachromene(7)、6-Prenylapigenin(8)、达玛烯二醇 II(9)、3-Epicabraleadiol(10)。[结论]该试验分离鉴定的化合物 7、9、10 为首次从该属植物中分离得到。

关键词 大叶藤黄;提取物;化学成分

中图分类号 S567 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2015)32-222-03

Study on the Chemical Constituents of *Garcinia xanthochymus*

SONG Jing-li¹, GAO Hui¹, YUAN Lin², WANG Zhi-liang^{1*} (1. Department of Medical Technology, Zaozhuang Vocational College of Technology, Zaozhuang, Shandong 277599; 2. Hubei Provincial Key Laboratory of Occurrence and Intervention of Rheumatic diseases, Hubei University For Nationalities, Enshi, Hubei 445000)

Abstract [Objective] The research aimed to study the chemical constituents of *Garcinia xanthochymus*. [Method] The extract of *Garcinia xanthochymus* was isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, ODS and MCI gel. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectroscopic data. [Result] Ten compounds were identified as 1,4,5,6-Tetrahydroxy-7,8-diprenylxanthone (1), 1,7-Dihydroxyxanthone (2), Isogarciniaxanthone E (3), 1,4,5,6-Tetrahydroxy-7-prenylxanthone (4), Subelliptenone G (5), 1,4,6-Trihydroxy-5-methoxy-7-prenylxanthone (6), Carpachromene (7), 6-Prenylapigenin (8), Dammareniol II (9), 3-Epicabraleadiol (10), respectively. [Conclusion] Compounds 7, 9, 10 were isolated from the genus *Garcinia* for the first time.

Key words *Garcinia xanthochymus*; Extract; Chemical constituents

大叶藤黄(*Garcinia xanthochymus*)是我国传统的傣药之一,产于云南南部和西南部至西部及广西西南部^[1],季丰等^[2]从中分离到二苯甲酮衍生物、黄酮、三萜、异戊二烯呋喃类化合物。药理研究发现大叶藤黄具有较广的生物活性,如抗菌、抗细胞毒素、抗 HIV 病毒等。为了探索大叶藤黄药效作用的物质基础,笔者在此对其干燥茎皮进行了提取,通过硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、ODS 以及 MCI 等多种色谱方法分离及 UV、MS 及 NMR 等波谱技术鉴定化合物结构。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 研究对象。大叶藤黄于 2013 年 9 月购于云南省蒙自市,经湖北民族学院附属民大医院主任药师张国安鉴定为 *G. xanthochymus*。

1.1.2 主要仪器。API QSTAR Pulsari 质谱仪;Bruker DRX-500 核磁共振仪;Büchi 中压液相制备色谱系统;Agilent 1200 高效液相色谱仪;200 ~ 300 目正相硅胶,GF₂₅₄ TLC 板(青岛海洋化工);Sephadex LH-20(Pharmacia 公司);ODS 柱层析(C18, 10 ~ 40 μm, Merk 公司);MCI gel CHP 20P(75 ~ 150 μm, 三菱化学)。

1.2 方法 大叶藤黄干燥茎皮 10.0 kg 经粉碎后用 70% 乙醇浸泡 3 次,每次 24 h,合并提取液,减压浓缩得浸膏 980 g。经硅胶柱色谱分离,采用石油醚-丙酮梯度洗脱(10:1→5:1→3:1→1:1→丙酮及纯甲醇),依次得到 6 个主要流份

(Fr. 1 ~ Fr. 6), Fr. 1 经过硅胶柱层析(石油醚-醋酸乙酯 4:1)等度洗脱再经 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)析出化合物 2,剩余部分经过 MCI 大孔树脂(50% 甲醇/水)洗脱后反复重结晶得到化合物 9、10。Fr. 2 经过硅胶柱层析(氯仿-丙酮 10:1)等度洗脱再经 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)得到化合物 3、6,剩余部分经 Sephadex LH-20(甲醇)得到化合物 1、5、7。Fr. 3 经类似方法纯化得到化合物 4。Fr. 4 经硅胶柱层析(氯仿-甲醇 8:1)及中压制备(65% 甲醇/水)得到化合物 8。

2 结果与分析

从大叶藤黄提取中分离鉴定了 10 个化合物,其结构如图 1 所示,其中化合物 7、9、10 为首次从该属植物中分离得到。

2.1 化合物 1 黄色粉末,分离得到 615.0 mg,分子式为 C₂₃H₂₄O₆;紫外光谱 UV(MeOH) λ_{max} 分别为 227、255、281、342、376(sh) nm;电喷雾电离质谱 ESI-MSm/z 419 [M + Na]⁺。¹H-NMR(CD₃OD, 500 MHz) δ 分别为 6.49(1H, d, J = 8.8 Hz, H-2)、7.07(1H, d, J = 8.8 Hz, H-3)、5.02(1H, t, J = 6.4 Hz, H-2')、3.38(2H, d, J = 6.4 Hz, H-1')、5.01(1H, t, J = 5.6 Hz, H-2'')、3.96(2H, d, J = 5.6 Hz, H-1'')、1.76(6H, s)、1.66(6H, s), ¹³C-NMR(CD₃OD, 125 MHz) δ 分别为 155.1(C-1)、109.8(C-2)、122.6(C-3)、137.2(C-4)、143.8(C-4a)、146.3(C-4b)、131.6(C-5)、151.1(C-6)、135.1(C-7)、127.1(C-8)、112.2(C-8a)、184.5(C-9)、110.1(C-9a)、25.6(C-1')、124.0(C-2')、131.2(C-3')、25.9(C-4')、18.4(C-5')、29.5(C-1'')、125.4(C-2'')、132.2(C-3'')、25.8(C-4'')、18.2(C-5''),以上波谱数据与文献[3]一致,故鉴定为 1,4,5,6-Tetrahydroxy-7,8-diprenylxanthone。

作者简介 宋敬丽(1982-),女,湖北武汉人,讲师,硕士,从事天然药物及其制剂活性成分研究。* 通讯作者,教授,硕士,从事临床药学研究。

收稿日期 2015-09-29

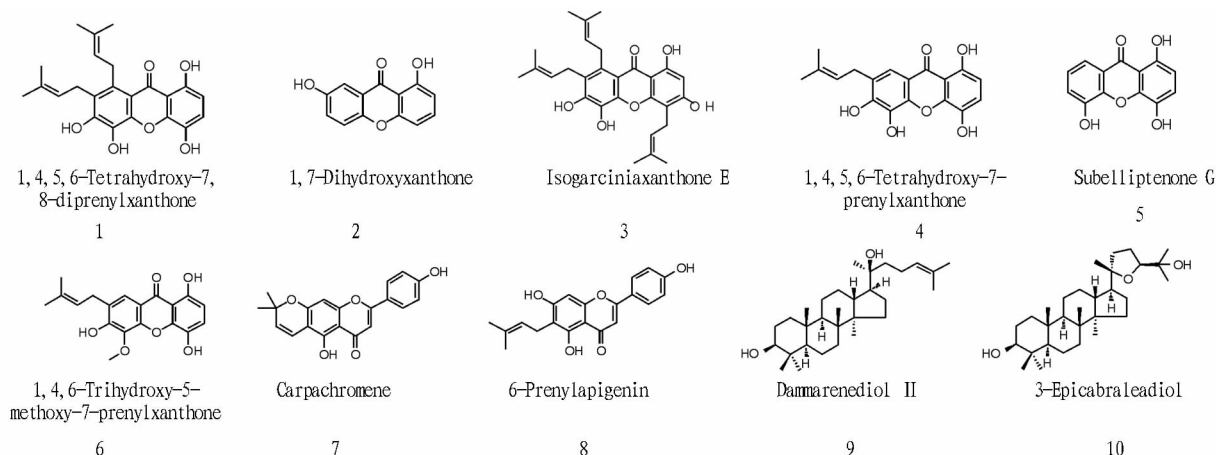


图1 大叶藤黄中10个化合物的结构式

2.2 化合物2 黄色粉末,分离得到200.0 mg,分子式为 $C_{13}H_8O_4$;紫外光谱UV (MeOH) $\lambda_{\max}$ 分别为235、258、387 nm;电喷雾电离质谱ESI-MS m/z 251 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ 分别为12.63 (1H, s, OH-1)、10.14 (1H, s, OH-7)、6.76 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-2)、7.69 (1H, t, $J=8.5$ Hz, H-3)、7.03 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-4)、7.54 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-5)、7.35 (1H, dd, $J=9.5, 3.0$ Hz, H-6)、7.42 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-8), 氢谱数据与文献[4]一致,故鉴定为1,7-二羟基吡喃酮(1,7-Dihydroxyxanthone)。

2.3 化合物3 黄色粉末,分离得到525.0 mg,分子式为 $C_{28}H_{32}O_6$;紫外光谱UV (MeOH) $\lambda_{\max}$ 分别为238 (sh)、257、330 nm;电喷雾电离质谱ESI-MS m/z 487 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ 分别为13.52 (1H, s, OH-1)、6.21 (1H, s, H-2)、5.25 (1H, t, $J=7.2$ Hz, H-2')、3.50 (2H, d, $J=7.2$ Hz, H-1')、4.98 (1H, t, $J=4.8$ Hz, H-2'')、3.96 (2H, d, $J=4.8$ Hz, H-1'')、4.98 (1H, t, $J=5.6$ Hz, H-2'')、3.31 (2H, d, $J=5.6$ Hz, H-1'')、1.77 (3H, s)、1.70 (6H, s)、1.62 (3H, s)、1.61 (3H, s)、1.59 (3H, s), 氢谱数据与文献[5]一致,故鉴定为Isogarciniaxanthone E。

2.4 化合物4 黄色粉末,分离得到132.0 mg,分子式为 $C_{18}H_{16}O_6$;紫外光谱UV (MeOH) $\lambda_{\max}$ 分别为228、254、281、338、358 (sh) nm;电喷雾电离质谱ESI-MS m/z 351 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ 分别为6.53 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-2)、7.12 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-3)、7.41 (1H, s, H-8)、5.34 (1H, t, $J=7.2$ Hz, H-2')、3.34 (2H, d, $J=7.2$ Hz, H-1')、1.76 (3H, s)、1.73 (3H, s), ^{13}C -NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ 分别为155.0 (C-1)、109.9 (C-2)、123.2 (C-3)、138.0 (C-4)、144.8 (C-4a)、145.5 (C-4b)、133.2 (C-5)、151.7 (C-6)、128.1 (C-7)、116.5 (C-8)、113.9 (C-8a)、182.9 (C-9)、109.5 (C-9a)、29.1 (C-1')、122.9 (C-2')、134.1 (C-3')、26.0 (C-4')、17.9 (C-5'), 以上波谱数据与文献[6]一致,故鉴定为1,4,5,6-Tetrahydroxy-7-prenylxanthone。

2.5 化合物5 黄色粉末,分离得到500.0 mg,分子式为 $C_{13}H_{18}O_5$;紫外光谱UV (MeOH) $\lambda_{\max}$ 分别为250、262 (sh)、

310、399 nm;电喷雾电离质谱ESI-MS m/z 267 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ 分别为11.80 (1H, s, OH-1)、10.25 (1H, s, OH-4)、9.48 (1H, s, OH-5)、6.65 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-2)、7.27 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-3)、7.28 (1H, t, $J=7.8$ Hz, H-7)、7.34 (1H, dd, $J=7.8, 1.5$ Hz, H-6)、7.58 (1H, dd, $J=7.8, 1.5$ Hz, H-8), ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ 分别为152.4 (C-1)、109.1 (C-2)、123.3 (C-3)、137.4 (C-4)、143.0 (C-4a)、144.7 (C-4b)、146.3 (C-5)、120.9 (C-6)、124.5 (C-7)、114.8 (C-8)、120.7 (C-8a)、182.1 (C-9)、108.4 (C-9a), 以上波谱数据与文献[7]一致,故鉴定为Subelliptenone G。

2.6 化合物6 黄色粉末,分离得到53.0 mg,分子式为 $C_{19}H_{18}O_6$;紫外光谱UV (MeOH) $\lambda_{\max}$ 分别为235、252、283、386 nm;电喷雾电离质谱ESI-MS m/z 365 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ 分别为12.11 (1H, s, OH-1)、10.62 (1H, s, OH-4)、9.67 (1H, s, OH-6)、6.60 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-2)、7.23 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-3)、7.59 (1H, s, H-8)、5.31 (1H, t, $J=7.2$ Hz, H-2)、3.96 (3H, s, OMe-5)、3.31 (2H, d, $J=7.2$ Hz, H-1)、1.72 (3H, s)、1.68 (3H, s), 氢谱数据与文献[6]一致,故鉴定为1,4,6-Trihydroxy-5-methoxy-7-prenylxanthone。

2.7 化合物7 黄色粉末,分离得到8.0 mg,分子式为 $C_{20}H_{16}O_5$;紫外光谱UV (MeOH) $\lambda_{\max}$ 分别为232、306、345 nm;电喷雾电离质谱ESI-MS m/z 359 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ 分别为13.37 (1H, s, OH-5)、5.77 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-2'')、6.57 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-3'')、6.56 (1H, s, H-8)、6.81 (1H, s, H-3)、6.91 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3'', 5'')、7.91 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2'', 6'')、1.42 (6H, s, H-4'', 5''), ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ 分别为182.0 (C-4)、164.0 (C-7)、161.4 (C-5)、158.6 (C-2)、156.4 (C-4)、155.5 (C-9)、128.9 (C-2'')、128.5 (C-2'', 6'')、121.0 (C-1)、116.0 (C-3'', 5'')、114.6 (C-1'')、104.8 (C-6)、104.6 (C-10)、102.9 (C-3)、95.0 (C-8)、77.9 (s, C-3'')、27.8 (q, C-4'')、27.8 (q, C-5''), 以上波谱数据与文献[8]一致,故鉴定为Carpachromene。

2.8 化合物8 黄色粉末,分离得到545.0 mg,分子式为

$C_{20}H_{18}O_5$; 紫外光谱 UV (MeOH) λ_{max} 分别为 218、273、336 nm; 电喷雾电离质谱 ESI-MS m/z 361 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR (Acetone- d_6 , 500 MHz) δ 分别为 13.28 (1H, s, OH-5)、6.60 (1H, s, H-8)、6.62 (1H, s, H-3)、7.00 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3'', 5'')、7.91 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2'')、5.26 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2)、3.33 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'')、1.77 (3H, s, H-5'')、1.63 (3H, s, H-4'')、 ^{13}C -NMR (Acetone- d_6 , 125 MHz) δ 分别为 184.3 (C-4)、165.4 (C-2)、164.0 (C-7)、161.8 (C-4'')、161.1 (C-5)、156.3 (C-9)、132.0 (C-3)、129.1 (C-2'', 6'')、123.3 (C-1)、123.2 (C-2'')、116.8 (d, C-3'', 5'')、110.8 (C-6)、104.0 (C-3)、103.9 (C-10)、94.0 (C-8)、25.8 (C-4'')、22.0 (C-1'')、17.9 (C-5'')、以上波谱数据与文献[9]一致,故鉴定为 6-Prenylapigenin。

2.9 化合物 9 白色粉末,分离得到 160.0 mg,分子式为 $C_{30}H_{52}O_2$;电喷雾电离质谱 ESI-MS m/z 467 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 分别为 5.11 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-24)、3.20 (1H, dd, $J = 11.0, 4.0$ Hz, H-3)、1.68 (CH_3 -26)、1.62 (CH_3 -27)、1.13 (CH_3 -21)、0.97 (CH_3 -18)、0.95 (CH_3 -19)、0.87 (CH_3 -28)、0.84 (CH_3 -29)、0.77 (CH_3 -30)、 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 分别为 39.0 (C-1)、27.5 (C-2)、79.0 (C-3)、39.1 (C-4)、55.9 (C-5)、18.4 (C-6)、35.3 (C-7)、40.4 (C-8)、50.7 (C-9)、37.2 (C-10)、21.6 (C-11)、25.5 (C-12)、42.4 (C-13)、50.4 (C-14)、31.3 (C-15)、27.6 (C-16)、50.0 (C-17)、16.3 (C-18)、15.6 (C-19)、75.5 (C-20)、24.9 (C-21)、40.6 (C-22)、22.6 (C-23)、124.8 (C-24)、131.7 (C-25)、25.8 (C-26)、17.8 (C-27)、28.1 (C-28)、15.4 (C-29)、16.5 (C-30)、以上波谱数据与文献[10]一致,故鉴定为达玛烯二醇 II (Dammarenediol II)。

2.10 化合物 10 白色粉末,分离得到 276.0 mg,分子式为 $C_{30}H_{52}O_3$;电喷雾电离质谱 ESI-MS m/z 483 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 分别为 3.63 (1H, dd, $J = 10.0, 5.1$ Hz, H-24)、3.18 (1H, dd, $J = 11.2, 5.2$ Hz, H-3)、1.17 (3H, s, CH_3 -26)、1.13 (3H, s, CH_3 -21)、1.10 (3H, s, CH_3 -27)、0.96 (6H, s, CH_3 -28, CH_3 -18)、0.86 (3H, s, CH_3 -30)、0.83 (3H, s, CH_3 -19)、0.76 (3H, s, CH_3 -29)、 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 分别为 39.1 (C-1)、27.4 (C-2)、79.0 (C-3)、39.0 (C-4)、55.9 (C-5)、18.4 (C-6)、35.3 (C-7)、40.4 (C-8)、50.8 (C-9)、37.2 (C-10)、21.8 (C-11)、25.9 (C-12)、42.8 (C-13)、50.0 (C-14)、

27.0 (C-15)、31.5 (C-16)、49.8 (C-17)、16.2 (C-18)、15.5 (C-19)、86.5 (C-20)、27.2 (C-21)、34.8 (C-22)、26.4 (C-23)、86.3 (C-24)、70.2 (C-25)、27.8 (C-26)、24.1 (C-27)、28.0 (C-28)、15.4 (C-29)、16.4 (C-30)、以上波谱数据与文献[11]一致,故鉴定为 3-Epicabraleadiol。

3 结论

该研究对大叶藤黄的干燥茎皮进行提取,采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、ODS 以及 MCI 等多种色谱方法分离纯化,并根据 UV、MS 及 NMR 等波谱技术鉴定了 10 个化合物,分别为 1,4,5,6-Tetrahydroxy-7,8-diprenylxanthone (1)、1,7-二羟基吡酮 (2)、Isogarciniaxanthone E (3)、1,4,5,6-Tetrahydroxy-7-prenylxanthone (4)、Subelliptenone G (5)、1,4,6-Trihydroxy-5-methoxy-7-prenylxanthone (6)、Carpachromene (7)、6-Prenylapigenin (8)、达玛烯二醇 II (9)、3-Epicabraleadiol (10),其中 1~6 为吡酮类化合物,7~8 为黄酮类化合物,9~10 为三萜类化合物,化合物 7、9、10 为首次从该属植物中分离得到。分离得到的化合物类型较为丰富,为进一步研究提供物质基础,对其药用资源的开发也起到了较好的促进作用。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志:第 50 卷[M]. 北京: 科学出版社,1990:91.
- [2] 季丰,李占林,牛生更,等. 大叶藤黄茎皮化学成分研究[J]. 中国药物化学杂志,2012,22(6):507.
- [3] CHANMAHASATHIEN W, LI Y S, SATAKE M, et al. Prenylated xanthenes with NGF-potentiating activity from *Garcinia xanthochymus* [J]. Phytochemistry, 2003, 64: 981.
- [4] 李艳芝,李占林,华会明,等. 红厚壳中黄酮类化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2007,32(8):692-694.
- [5] CHANMAHASATHIEN W, LI Y S, SATAKE M, et al. Prenylated xanthenes from *Garcinia xanthochymus* [J]. Chem Pharm Bull, 2003, 51(11):1332.
- [6] HAN Q B, QIAO C F, SONG J Z, et al. Cytotoxic prenylated phenolic compounds from the twig bark of *Garcinia xanthochymus* [J]. Chem Biodivers, 2007, 4(5):940.
- [7] MINAMI H, TAKAHASHI E, FUKUYAMA Y, et al. Novel xanthenes with superoxide scavenging activity from *Garcinia subelliptica* [J]. Chem Pharm Bull, 1995, 43(2):347.
- [8] ZHENG Z P, CHENG K W, TO J T, et al. Isolation of tyrosinase inhibitors from *Artocarpus heterophyllus* and use of its extract as antibrowning agent [J]. Mol Nutr Food Res, 2008, 2(12):1530.
- [9] MONACHE G D, SCURRIA R, VITALIA, et al. Two isoflavones and a flavone from the fruits of *Maclura pomifera* [J]. Phytochemistry, 1994, 37(3):893.
- [10] COREYE J, LIN S Z. A short enantioselective total synthesis of Dammarenediol II [J]. J Am Chem Soc, 1996, 118(36):8765.
- [11] FU L W, ZHANG S J, LI N, et al. Three new triterpenes from *Nerium oleander* and biological activity of the isolated compounds [J]. J Nat Prod, 2005, 68(2):198.
- [12] 张远辉,周双云,张丽霞. 箭根薯种子萌发研究初报[J]. 福建热作科技, 2003, 28(4):47.
- [13] 张程. 老虎须切花保鲜技术取得突破[J]. 中国花卉园艺, 2007(24):14.
- [14] 沈雅,张静,王锦. 植物生长调节剂对箭根薯开花的影响[J]. 山东林业科技, 2008(1):54-56.
- [15] KEARDRIT K, RUJJANAWATE C, AMORNLERDPISON D. Analgesic, antipyretic and anti-inflammatory effects of *Tacca chantrieri* Andre [J]. Journal of medicinal plants research, 2010, 19:1991-1995.
- [16] 冠亚琴,柏斌. 老虎须沙漠玫瑰山茶花将成为“神六”乘客[EB/OL]. (2014-12-22) [2015-09-20]. <http://www.lvhuo.com/chinese/info/infodetail.asp?articulo=A00000006957&pg=1>.
- [17] 农科基地培养出花卉珍品“老虎须”[EB/OL]. (2009-06-22) [2015-09-20]. <http://www.forestry.gov.cn/portal/main/s/465/content-274991.html>.

(上接第 221 页)

- [8] 石云平,唐辉,王满莲,等. 老虎须花愈伤组织诱导及植株再生研究[J]. 西南农业学报, 2012, 25(4):1402-1406.
- [9] 高燕,白燕冰,赵云翔. 老虎须茎尖培养快速繁殖试验[J]. 热带农业科学, 2006, 29(3):11-13.
- [10] 何惠英,文彬,殷寿华. 老虎须种子发芽试验[J]. 中南林学院学报, 2003, 23(4):121-123.
- [11] 文彬,何惠英,杨湘云,等. 老虎须种子的贮藏与萌发[J]. 植物资源与环境学报, 2002, 11(3):16-19.
- [12] 张远辉,周双云,张丽霞. 箭根薯种子萌发研究初报[J]. 福建热作科技, 2003, 28(4):47.
- [13] 张程. 老虎须切花保鲜技术取得突破[J]. 中国花卉园艺, 2007(24):