

[研究简报]

肥牛木中一个新的降新木脂素

梅文莉^{1,2}, 戴好富¹, 吴大刚²

- (1. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所热带作物生物技术国家重点实验室, 海口 571101;
2. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源国家重点实验室, 昆明 650204)

关键词 大戟科; 肥牛木; 降新木脂素; 肥牛木素

中图分类号 O629. 61

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)08-1480-02

肥牛木(或称肥牛树, *Cephalomappa sinensis*)为大戟科(Euphorbiaceae)一单种属植物,为常绿乔木,其分布区狭窄,仅限于广西西南部石灰岩山地^[1]. 肥牛木为优良木本饲料树种,是牛、马和羊的好饲料,用该植物饲养牛,可使牛肥壮,故有肥牛木的名称^[1]. 研究其化学成分,目的在于探讨开发饲料添加剂或兽药的可能性. 我们曾报道了肥牛木根的化学成分^[2,3],在对其枝条的进一步研究中,又分离得到一个新的降新木脂素,命名为肥牛木素(Ceplignan). 本文报道其分离方法和结构鉴定结果.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 四川大学科教仪器厂的XRC-1型显微熔点仪; JASCO-20旋光仪; Bio-Rad FTS IR光谱仪, KBr压片; VG Auto Spec-3000质谱仪; Bruker Am-400型及DXR-500型核磁共振波谱仪(¹H NMR, ¹H-¹H COSY, ROESY谱在400或500 MHz下测定; ¹³C NMR, DEPT, HMQC, HMBC谱在100.6或125.8 MHz下测定), TMS为内标, CD₃OD为溶剂.

肥牛木枝条采自广西大新县昌明乡俸备村,由广西植物研究所邓德山博士鉴定.

1.2 样品分离和纯化 肥牛木枝条(干重14 kg)经粉碎后,用体积分数为95%的工业乙醇回流提取3次,减压,浓缩,将粗提物分散于水中,依次用氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取. 将乙酸乙酯萃取部分(130 g)上硅胶柱层析梯度洗脱[V(氯仿):V(丙酮)=9:1至7:3],将洗脱得到的第3部分继续以硅胶[V(氯仿):V(丙酮)=8:2]和Sephadex LH-20[体积分数为95%的重蒸工业乙醇]反复柱层析,得黄色粉末状产物**1**(12 mg). m. p. 98~100 °C. $[\alpha]_{21}^D = +45^\circ (c\ 0.2, \text{MeOH})$; UV(MeOH), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 227 (lg $\epsilon = 4.20$), 275(3.90), 296(sh, 3.60); IR, $\tilde{\nu}_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3400, 2945, 1705, 1615, 1525, 1440, 1320, 1210; EI-MS(70 eV), $m/z(\text{rel. int})$: 346 [M]⁺, 328 [M-H₂O]⁺, 316 [M-CH₂O]⁺, 296, 283, 268, 194, 118, 168, 151, 137, 77, 55. ¹H NMR(400 MHz, CD₃OD), δ : 7.60(1H, br, s, H-4), 7.56(1H, br, s, H-6), 6.94(1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 6.82(1H, dd, $J = 1.8, 8.2$ Hz, H-6'), 6.77(1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 5.61(1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-2), 3.89(3H, s, H-7-OMe), 3.83(2H, m, H-9), 3.80(3H, s, H-3'-OMe), 3.57(1H, m, H-3); ¹³C NMR(100.6 MHz, CD₃OD), δ : 90.2(C-2), 54.5(C-3), 130.3(C-3a), 120.8(C-4), 125.2(C-5), 115.3(C-6), 145.2(C-7), 153.8(C-7a), 170.0(C-8), 64.6(C-9), 133.9(C-1'), 110.6(C-2'), 149.2(C-3'), 147.7(C-4'), 116.2(C-5'), 119.8(C-6'), 56.7(C-7-OMe), 56.4(C-3'-OMe); ¹H-¹H COSY(500 MHz, CD₃OD), δ : 5.61(H2)/ δ 3.57(H3)/ δ 3.83(H9), δ 6.77(H5')/ δ 6.82(H6'); HMBC谱(125.8 MHz, CD₃OD)见图1.

2 结果与讨论

化合物**1**的EI-MS给出分子离子峰 m/z 346 [M]⁺,结合¹³C NMR和DEPT谱确定其分子式为C₁₈H₁₈O₇. 高分辨质谱HREIMS(C₁₈H₁₈O₇计算值), m/z : 346.1048 [M]⁺(346.1052). 根据分子式计

收稿日期: 2005-08-29.

联系人简介: 梅文莉(1974年出生),女,博士,副研究员,从事植物化学研究. E-mail: meiwenli@yahoo.com.cn

算出该化合物的不饱和度为 10. 在 ^1H NMR 谱上, δ 6.94(1H, d, $J=1.5$ Hz), 6.82(1H, dd, $J=1.8, 8.2$ Hz) 和 6.77(1H, d, $J=8.5$ Hz) 的 3 个芳基氢形成 ABX 系统, δ 7.60(1H, br, s) 和 7.56(1H, br, s) 的两个芳基氢形成 AB 系统, 提示了该化合物中具有一个三取代的芳环和一个四取代的芳环及其取代位置. 在 ^{13}C NMR 谱上, δ 在 110~160 区域内的 12 个峰, 提示该分子中有 2 个苯环, 且根据其化学位移和 DEPT 谱判断, 其中有 4 个含氧取代的季碳和 3 个非含氧取代的季碳以及 5 个次甲基. 此外, δ 170.0 处的峰提示存在一个共轭羧酸. δ 90.2 和 64.6 分别显示被氧化的一个次甲基峰和一个亚甲基峰, δ 56.4 和 56.7 显示 2 个甲氧基峰. 而 δ 54.5 处的次甲基应该与苯环相连. 另外, 除去 2 个苯环和一个羰基共 9 个不饱和度外, 还剩一个不饱和度, 提示该分子中还应有一个环状结构. 综上所述, 推导出该化合物是 2-苯并呋喃骨架的木脂素类^[4] 化合物.

根据 2D NMR (^1H - ^1H COSY, HMQC 和 HMBC), 可对化合物 **1** 的所有碳和氢的化学位移进行全归属. 通过 ^1H - ^1H COSY 相关谱上的相关信号可得以下氢的相关关系: δ 5.61 (H2)/ δ 3.57 (H3)/ δ 3.83 (H9) 和 δ 6.77 (H5')/ δ 6.82 (H6'). HMBC 相关谱(图 1)上显示所有甲基、亚甲基和次甲基上的质子对邻近碳的相关信号, 其中比较关键的有: δ 5.61 (H2) 与 δ 64.6 (C9), 110.6 (C2'), 119.8 (C6'), 153.8 (C7a) 的相关点; δ 3.57 (H3) 与 δ 130.3 (C3a), 133.9 (C1'), 153.8 (C7a) 的相关点以及 δ 3.83 (H9) 与 δ 90.2 (C2), 130.3 (C3a) 相关点. 根据 2 位氢(δ 5.61) 较大的耦合常数($J=6.4$ Hz) 以及 Roesy 谱上显示的 2 位氢(δ 5.61) 与 9 位氢(δ 3.83) 的相关点, 说明呋喃环上的 H2 和 H3 为反式构型. 综上所述信息即可推导出化合物 **1** 的结构, 该化合物为一个新的降新木脂素, 命名为肥牛木素(Ceplignan).

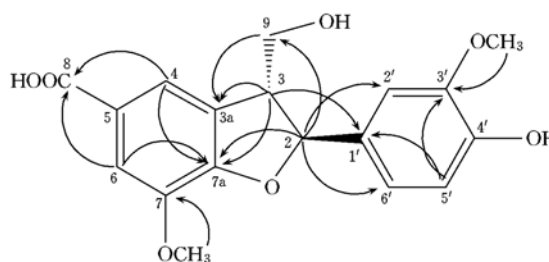


Fig. 1 Key HMBC correlations of compound **1**

参 考 文 献

- [1] CHEN Huan-Yong(陈焕镛), HOU Kuan-Zhao(侯宽昭). Acta Botanica Sinica(植物学报)[J], 1956, **5**: 15—16
 [2] MEI Wen-Li, DAI Hao-Fu, WU Da-Gang. Chinese Chemistry Letter[J], 2001, **12**(6): 507—508
 [3] MEI Wen-Li(梅文莉), DAI Hao-Fu(戴好富), WU Da-Gang(吴大刚). Nat. Prod. Res. & Dev.(天然产物研究与开发)[J], 2006, **18**(2): 243—245
 [4] Chang Wen-Liang, Lee Shoen-Sheng. Phytochemistry[J], 1998, **49**(7): 2133—2136

A New Norneolignan from *Cephalomappa Sinensis*

MEI Wen-Li^{1,2*}, DAI Hao-Fu¹, WU Da-Gang²

- (1. State Key Laboratory of Tropical Crops Biotechnology, Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agriculture Sciences, Haikou 571101, China;
 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract *Cephalomappa sinensis* (Euphorbiaceae) is a monotypic genus ever-green tree endemic to the calcareous mountainous region in southwest of Guangxi Zhuang Autonomous Region. Its fresh branches are used as feeding stuff for cattle, horse, sheep, and can make them strong. To find the possibility of developing feed additive or medicine for livestock, the chemical constituents from this plant were studied. The chemical constituents of its roots had been reported in our earlier papers. In continuation of our investigation on the branches of *Cephalomappa sinensis*, a new norneolignan, named Ceplignan (**1**), was isolated from ethanol extract through column chromatography. The structure was elucidated on the basis of spectroscopic evidence.

Keywords Euphorbiaceae; *Cephalomappa sinensis*; Norneolignan; Ceplignan (Ed.: H, J, Z)