

282528

# 中国特有植物版纳藤黄的化学成分\*

钟纪育 王文端 陶国达

(中国科学院云南热带植物研究所)

李开棧

(四川省内江药品检验所)

**摘要** 版纳藤黄为藤黄科的珍稀植物树种，特产于云南省西双版纳地区，在它的茎皮中现已揭示出存在有大量的聚异戊烯基苯酮衍生物；大叶藤黄醇，异大叶藤黄醇，已通过红外，紫外光谱，核磁共振氢谱，碳谱，质谱被确证。

有关这类化合物的抗癌活性研究结果将随后报导。

**关键词** 版纳藤黄，中国特有植物，大叶藤黄醇，异大叶藤黄醇， $\beta$ -谷甾醇，抗癌活性

版纳藤黄 (*Garcinia xipshuanbannaensis* Y.H.Li) 属于藤黄科 (Guttiferae) 藤黄属 (*Garcinia* L.) 植物，是我所近年来发现的该属植物中新的特有种，仅只分布在云南西双版纳地区的热带雨林中，是常见的该地区热带雨林的建群树种。为了寻找进口藤黄 (*G. hanburyi* H.F.) 的代用品以及新的抗生、抗癌药物新资源，我们对国产的该属植物进行了较系统的化学成分的研究，现将对这种植物的主要化学成分研究结果报告如下：

我们从其树皮的石油醚提取物中，经硅胶柱层析，分别分离出三个以上的结晶，称GX-I, GX-II, GX-III。经理化性质和光谱分析鉴定为：GX-I：是大叶藤黄醇 (Xanthochymol)，GX-II 是异大叶藤黄醇 (Isoxanthochymol)，GX-III 为 $\beta$ -谷甾醇。

从上述研究结果，与已有文献相比较，可以看出，版纳藤黄，大叶藤黄 (*G. xanthochymus*)，成分一致，主要成分相同<sup>[1]</sup>，从印度进口的二个进口藤黄副品：印度藤黄 (*G. indica*)，藤黄 (*G. Cambogia* Dear.) 所含主要成分 Garcinol, Camboginol, Isogarcinol, Cambogia<sup>[2][4]</sup> 分别为旋光异构物，以上种类都是亚洲所产的植物；而在非洲所产的卵叶藤黄 (*G. ovalifolia* Oliv.) 中，大叶藤黄醇和异大叶藤黄醇则是该植物的次要成分<sup>[3]</sup>；由此可以得出初步结论：亚洲，非洲所产这几种植物应归属于同一个组；都是进口藤黄副品的同类品，而现有分类学论文将它们分别归于不同的组 (按恩格

\* 本项课题由科学基金资助。

勒分类系统) 似乎不大妥当。

此外, 版纳藤黄树皮化学成分为这次首次发表, 前人没作过任何化学的研究。

## 实验部分

熔点用PHMK微量熔点仪, 红外光谱用IR577 Peking (英) 红外光谱仪, KBr压片法, 紫外用日立557—二波长双光束紫外分光光度计测, 定氢谱用Brucker WH-90型核磁共振波谱仪, 及FX-90Q型日本电子厂产脉冲付立叶变换核磁共振波谱仪, 碳谱用22.63MHz核磁共振波谱仪测定, 质谱用美国产Finnigan-4510型质谱仪测定, 柱层析用上海五四农场化工厂产层析析硅胶(200—300目) 薄层层析用青岛海洋化工厂产硅胶G, 展示剂用乙酸乙酯; 环己烷冰乙酸(6:4:0,001), 显色剂用1%香夹兰浓硫酸溶液, 紫外分析灯、碘蒸汽, 柱层析洗脱液为丙酮的石油醚溶液(丙酮含量由1~5%逐渐递增)。

### 一、版纳藤黄树皮化学成分的提取和分离

1983年11月采于景洪县基诺洛克公社(即优乐山) 沟谷雨林中的版纳藤黄树皮晒干研粉, 取895克分别用石油醚(30~60°C)、苯、甲醇连续提取, 得石油醚提取物29.9克得率2.3%, 苯提取物3.4克, 占0.4%, 甲醇提取物198克、占22.1%。

取石油醚提取物20克, 经硅胶干柱(柱长100公分, 直径5公分), 用含丙酮5~10%的石油醚溶液洗脱, 每分收集150毫升, 硅胶G薄层层析对照、合并相同部份。

### 二、各部分的纯制和鉴定

1. GX-III 含4~5%丙酮的石油醚溶液, 洗脱部分经合并浓缩得白色细针状晶60mg, mp.136°C, 从甲醇中重结晶mp.136~137°C, Lieberman反应显微紫红色; 低分辨质谱m/e 414(M<sup>+</sup>), 396(M-H<sub>2</sub>O), 361, 340, 329 [M-CH-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 304, 273



[M-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>]<sup>+</sup>, 255[M-C<sub>8</sub>H<sub>21</sub>-H<sub>2</sub>O], +107, 105, 95, 93, 91, 81, 69, 55, 43(100%)。

红外光谱: IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{Cm}^{-1})$ : 3200~3400(OH) 2950, 2930, 1460, 1394(偕二甲基), 1060, 965, 950, 836, 797, 735。

与已知样品β-谷甾醇混合, 其混合物熔点不下降, 红外光谱与已知物完全吻合, 证明GX-III即β-谷甾醇。

2. GX-I 含5%丙酮的石油醚溶液洗脱部分, 析出β-谷甾醇后的流分, 合并, 浓缩得鲜艳的金黄色针状晶6.5g, 得率, 0.726%, 从石油醚中重结晶, mp, 122°C, 红外光谱IR.  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{Cm}^{-1})$ : 3300~3450(OH×3), 3040(末端烯基), 2950, 2920, 1439, 1370(偕二甲基), 1720, 1630(α, β-不饱和酮), 1600, 1510(3.4二取代苯基), 1295, 1190, 1120[-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-] 890(末端烯基), 830, 790, 770, 640(异戊

烯基)。

核磁共振氢谱: (1 HNMR, 90MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS内标)  $\delta$  1.02, 1.18 (2S,  $>\text{CMe}_2$ , 6H), 1.56  $\times$  2, 1.71  $\times$  2 (2S, 12H,  $-\text{CH}=\text{CMe}_2 \times 2$ ), 1.75, 1.81 (2S, 6H,  $-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2 \times 2$ ) 1.00~2.30(m, 14H;  $-\text{CH} \times 2$ ,  $\text{CH}_2 \times 6$ ), 4.43, 4.65 (m, 4H,  $-\text{CMe}=\text{CH}_2 \times 2$ , 末端烯基), 4.90, 5.00 (2m, 2H,  $-\text{CH}=\text{CMe}_2 \times 2$ ), 6.60, 6.95, 7.00 (ABX系统, 3H,  $J_{AB} = 9\text{ Hz}$ ,  $J_{BX} = 2\text{ Hz}$ , 芳质子), 6.41, 6.78, (m,  $\text{OH} \times 2$ , 重水交换消失)。

核磁共振 $^{13}\text{C}$ 谱 ( $^{13}\text{C}$ NMR, 22.63MHz,  $\text{CDCl}_3$ 为溶剂, TMS为内标, PPM)  $\delta$  109.8, 113.5 ( $-\text{CMe}=\text{CH}_2 \times 2$ , 二个末端烯基), 123.9, 124.2 ( $-\text{CH}=\text{CMe}_2 \times 2$ ), 17.4, 26.6 (环偕二甲基), 18.2, 18.5, 26.1, 26.3 ( $-\text{CH}=\text{CMe} \times 2$ ), 22.8, 23.0 ( $-\text{Me}=\text{CH}_2 \times 2$ ), 27.2, 29.2, 32.1, 35.7, 36.8, 42.9 ( $6 \times \text{CH}_2$ ), 43.6, 46.7 ( $2 \times \text{CH}$ ), 49.8 ( $\text{C}_5$ ), 58.1 ( $\text{C}_8$ ), 70.0 ( $\text{C}_4$ ), 115.2 ( $\text{C}_2$ ), 114.5, 116.6, 120.2 ( $\text{C}_{15}$ , 12, 16, 芳碳), 127.9, 133.1, 135.4, 143.8, 146.1, 147.5, 149.9 ( $\text{C}_{11}$ , 19, 26, 13, 36, 14, 31), 194.0, 194.9, 198.6 ( $3 \times \text{O}=\text{C} <$  共轭烯酮), 209.2 ( $\text{O}=\text{C} <$  非共轭酮)。

以上数据与文献<sup>[5]</sup>一致, 证明GX-I即大叶藤黄醇 (Xanthochymol)。

低分辨电子轰击质谱 (70ev, 25ev, m/e): MS; m/e, 602 ( $\text{M}^+$ ), 574 (6.9%,  $\text{M}-\text{Co}$ ), 466 (19.7), 465 (38,  $\text{M}-\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$ ), 451 (3.5, 466-Me), 343 (11.2) 341 (66.9), 330 (6.2) 275 (4.3;  $\text{M}-\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3$ ), 136 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ), 110 ( $12.6\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ) 81 ( $\text{C}_5\text{H}_9$ ), 69 (100,  $\text{C}_5\text{H}_9$ ), 55.

以上质谱数据与文献<sup>[5]</sup>一致。

3. GX-II 在上述柱层析中, 收集完全含5%丙酮石油醚流分后, 逐渐加大丙酮量, 直至10%时, 合并所得流分, 得白色颗粒状晶600毫克, 0.067%经甲醇重结晶, mp. 244°C, 称GX-II。

红外光谱: IR:  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{Cm}^{-1}$ ): 3325~3450 (OH), 2960, 2920, 2840, 1445, 1360, 1350 (二个偕二甲基), 1710, 1670, 1632 ( $\alpha, \beta$ -不饱和酮), 1600, 1510 (二取代苯基), 1290, 1180, 1120, 1105 ( $-\text{CH}_2-$ ), 970, 950, 930, 910, 820, 640 (多重异戊烯基), 750 (邻位取代苯基)。

低分辨质谱 (25ev. EIMS) m/e 602 ( $\text{M}^+$ ), 574, 533 ( $\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9$ ), 465 ( $\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{17}$ ), 341 ( $\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{17}-\text{C}_9\text{H}_{16}$ ), 231 ( $\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{17}-\text{C}_9\text{H}_{16}-\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ), 137 ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$ ), 123, 10995, 81, 69 (基峰), 55。

核磁共振氢谱 (1 HNMR, 90MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS内标)  $\delta$  0.88, 0.93 (2S 各3H, 偕二甲基) 1.10, 1.22 (2S, 各3H, 偕二甲基) 1.00~2.20 (2m,  $-\text{CH}_2-$   $\times$  5,  $-\text{CH}_2 \times 2$ , 14个H), 1.68  $\times$  2, 1.62  $\times$  2, 1.25, 1.18 (S,  $6 \times \text{Me}$ ), 4.9 (m, 3H,  $-\text{CH}=\times 3$ ), 7.10, 6.96, 6.70 (ABX系统,  $J_{AB} = 9\text{ Hz}$ ,  $J_{BX} = 2\text{ Hz}$ , 芳质子, 3H), 6.60, 6.70 (S,  $\text{oH} \times 2$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ 交换消失)。以上数据与文献<sup>[5]</sup>完全一致。

核磁共振谱 ( $^{13}\text{C}$ NMR, 22.63MHz,  $\text{CDCl}_3$ 为溶剂, TMS为内标, 累加8750次)  $\delta$  207.3 (非共轭酮), 1945, 1928 (共轭烯酮  $\text{O}=\text{C} <$ ) 170.3 ( $>\text{C}-\text{O}-$ ), 149.9, 143.8

( $\text{oH} \times 2$ ), 125.3, 120.3, 114.4, 115.1 (芳核), 43.07, 46.5, 95.4, 121.5, 124.0, 125.0, 133.1, 134.6, 143.9 (叔碳:  $\text{C}_{30, 6, 2, 18, 19, 25, 26, 35, 36}$ ), 26.9, 28.8, 29.9, 35.5, 40.14 (仲碳:  $\text{C}_{7, 17, 24, 20, 34}$ ),  $18.2 \times 2$  (伯碳,  $\text{C}_{20, 22}$ ), 18.3 ( $\text{C}_{27}$ ), 22.0, 22.5, 25.7, 25.8, 26.2, 28.56, 29.6 (伯碳:  $\text{C}_{32, 37, 28, 21, 23, 33, 38}$ ), 51.4, 57.2, 68.5, 86.7 (季碳  $\text{C}_{4, 5, 8, 31}$ ),

以上数据与文献<sup>[5]</sup>基本一致。

从上述结果, 证明GX—II即异大叶藤黄醇 (Isoxanthochymol)。

### 参 考 文 献

- [1] Krishnamurthy, N; Lewis, Y. S, and Ravindranath, B: 1981; On the structure of Garcinol, Isogarcinol and Camboginol, *Tetrahedron Lett.* 22. (8) 793—796.
- [2] Rama, Rao, A.V, Venkatswamy, G. and Pendse, A.D: 1980; Camboginol and Cambogin; *Tetrahedron Lett.* 21.(20). 1975—1978.
- [3] Blount, J.F, and Williams, T.H: 1976; Revised structure of xanthochymol, *Tetrahedron Lett.* 34.; 2921.
- [4] Rama Rao, A.V, Venkatswamy G. and Yemul, S.S: 1980; Xanthochymol & Isoxanthochymol, two novel polyisoprenylated benzophenones from *Garcinia xanthochymus*. *Indian J. Chem.* 19B.627—633.
- [5] Peter, G, Waterman and Elizabeth G. Crichton; 1980; Xanthones, Benzophenones and Triterpenes from the stem bark of *Garcinia ovalifolia*; *Planta Med.* 40.pp. 351—355.

致谢: 承昆明植物所周俊老师给予热情指导, 云南大学试验中心, 昆明植物所植化室代测MS,  $^1\text{H}$ NMR,  $^{13}\text{C}$ NMR特此一并致谢!