

文章编号:1001-6880(2014)Suppl-0190-04

# 槟榔青茎皮的化学成分研究

胡祖艳<sup>1,2</sup>,范青飞<sup>1</sup>,冯 峰<sup>3</sup>,杨俊林<sup>1,2</sup>,宋启示<sup>1\*</sup><sup>1</sup>中国科学院西双版纳热带植物园 热带植物资源可持续利用重点实验室,昆明 650223;<sup>2</sup>中国科学院大学,北京 100049; <sup>3</sup>昆明理工大学,昆明 650093

**摘要:**槟榔青(*Spondias pinnata*)为漆树科槟榔青属植物。傣族用药,具有止泻、抗痢疾、抗风湿、治疗淋病及结核病等功效。本文对采集于云南省勐腊县勐醒的槟榔青茎皮的化学成分进行分离鉴定。通过硅胶、MCI 和 Sephadex LH-20 反复柱层析、纯化,从槟榔青茎皮的 90% 甲醇提取物中分离得到 11 个化合物,运用现代波谱技术分别鉴定为:木栓酮(1)、黏霉-5-烯-3-醇(2)、木栓醇(3)、24-亚甲基环木波罗醇(4)、(10Z)-正十七烷-10-烯-1-醇(5)、二十八烷醇(6)、三十烷醇(7)、邻苯二甲酸二(2-乙基-己基)酯(8)、2,6-二羟基-3,4-二甲基苯甲酸甲酯(9)、胡萝卜苷(10)、谷甾醇(11)。其中化合物 1~9 均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:**漆树科;槟榔青;茎皮;化学成分

中图分类号:R932

文献标识码:A

## Chemical Constituents from Stem Barks of *Spondias pinnata*

HU Zu-yan<sup>1,2</sup>, FAN Qing-fei<sup>1</sup>, FENG Feng<sup>3</sup>, YANG Jun-lin<sup>1,2</sup>, SONG Qi-shi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Tropical Plant Resource and Sustainable Use, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223, China; <sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; <sup>3</sup>Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

**Abstract:** *Spondias pinnata* of Anacardiaceae is distributed in the tropics of China, India, Sri Lanka and South-East Asian countries. The stem barks are used in folk medicine for the treatment of diarrhea, dysentery, rheumatism, gonorrhea and tubercular. The chemical constituents of *S. pinnata* collected at Mengxing, Mengla, Yunnan, China were isolated by column chromatography on silica gel, MCI and Sephadex LH-20 and identified by chemical and spectral analysis. Eleven compounds were finally isolated and purified from stem barks of *S. pinnata*. Their structures were elucidated as friedelin (1), glut-5-en-3-ol (2), friedelinol (3), 24-methylenecycloartanol (4), (10Z)-heptadec-10-en-1-ol (5), octacosanol (6), 1-triacontanol (7), phthalate (2-ethyl-hexyl) ester (8), 2,6-dihydroxy-3,4-dimethylbenzoic acid methyl ester (9), daucosterol (10), sitosterol (11). Compounds 1~9 were obtained from this plant for the first time.

**Key words:** Anacardiaceae; *Spondias pinnata*; stem barks; chemical constituents

槟榔青<sup>[1]</sup> [*Spondias pinnata* (L. f.) Kurz.],别名嘎哩罗,外木个(傣语),柯增(基诺族意译围栏树),为漆树科槟榔青属植物。主要分布于锡金、印度、斯里兰卡、缅甸、泰国、马来西亚、柬埔寨、越南,亦产于我国海南和云南南部。槟榔青是一种药食两用的植物,在傣药中槟榔青以果实和茎皮入药,具有止泻、抗痢疾、抗风湿、治疗淋病及结核病等功效<sup>[2]</sup>,同时也具有抗氧化抗衰老等作用<sup>[3-7]</sup>。无论在国内还是国外,对于槟榔青的研究尚少,且主要是

对槟榔青果实中的成分进行了分析,并没有分离出具体的化合物,尚有科研工作者对其提取物进行了清除自由基的能力测试,但并没有具体指出其中发挥主要作用的是那种成分;而对槟榔青茎皮的化学成分的研究报道基本没有,因此本文以槟榔青的茎皮为研究对象,对其茎皮进行化学成分的研究,分离鉴定了 11 个化合物,其中 9 个均为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

核磁共振谱用 Bruker AV-400、DRX-500 及 Avance III-600 超导核磁共振仪测定,TMS 为内标; EI-MS 用 Waters AutoSpec Premier P776 双聚焦三扇

收稿日期:2014-04-21 接受日期:2014-09-11

基金项目:中国科学院重要方向项目(KSCX2-EW-R-15);中国科学院“一三五”专项(XTBG-F02)

\*通讯作者 Tel:86-013888556959; E-mail:songqs@xtbg.ac.cn

形磁质谱仪测定;柱层析硅胶(200~300目)及薄板层析硅胶(GF-254)均为青岛海洋化工厂生产;MCI为日本三菱化学株式会社生产;凝胶材料使用GE Healthcare的Sephadex LH-20。所用有机试剂均为分析纯。

槟榔青(*S. pinnata*)茎皮于2012年8月采集于云南省勐腊县勐醒农场四分场,并由中国科学院西双版纳热带植物园王洪高级工程师鉴定,标本存放于中国科学院西双版纳热带植物园民族药研究组实验室。

## 2 提取与分离

将槟榔青茎皮晒干,粉碎。称重得22 kg。用90%甲醇热回流提取3次(4、3、3 h)。合并提取液,减压浓缩得甲醇浸膏2600 g。将2000 g浸膏用水搅拌溶解稀释后依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取,每种溶剂萃取3次,得到石油醚萃取物30.80 g,氯仿萃取物113.4 g,正丁醇萃取物136.85 g,水不容留物986.13 g。将氯仿萃取物部分用硅胶(200~300目)分离、以石油醚-氯仿(90:10、70:30、60:40、50:50、30:70)梯度洗脱,得到A1-A5五个组分;A1经反复硅胶柱层析,MCI和Sephadex LH-20纯化,得到化合物**1**(60 mg)、**2**(253 mg)、**3**(30 mg);A2经反复硅胶柱层析,MCI和Sephadex LH-20纯化,得到化合物**5**(29 mg)、**6**(30 mg)、**11**(35 mg);A3经反复硅胶柱层析,MCI和Sephadex LH-20纯化,得到化合物**7**(20 mg)、**8**(11 mg);A4经反复硅胶柱层析,MCI和Sephadex LH-20纯化,得到化合物**9**(31 mg)、**10**(40 mg);A5经反复硅胶柱层析,MCI和Sephadex LH-20纯化,得到化合物**4**(29 mg)。

## 3 结构鉴定

**化合物1** 无色针状结晶,分子式为C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O, EI-MS m/z: 426 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (Pyridine-d<sub>5</sub>, 400 MHz) δ: 1.68 (m, 1H, H-1), 1.97 (m, 1H, H-1), 2.38 (m, 1H, H-2), 2.31 (m, 1H, H-2), 2.21 (m, 1H, H-4), 1.29 (m, 1H, H-6), 1.75 (m, 1H, H-6), 1.38 (m, 1H, H-7), 1.49 (m, 1H, H-7), 1.41 (m, 1H, H-8), 1.55 (m, 1H, H-10), 1.26 (m, 1H, H-11), 1.46 (m, 1H, H-11), 1.35 (m, 2H, H-12), 1.32 (m, 1H, H-15), 1.50 (m, 1H, H-15), 1.39 (m, 1H, H-16), 1.58 (m, 1H, H-16), 1.56 (m, 1H, H-18), 1.21 (m, 1H, H-19), 1.38 (m, 1H, H-19), 1.27 (m,

1H, H-21), 1.43 (m, 1H, H-21), 0.93 (m, 1H, H-22), 1.53 (m, 1H, H-22), 0.88 (s, 3H, H-23), 0.71 (s, 3H, H-24), 0.87 (s, 3H, H-25), 1.02 (s, 3H, H-26), 1.04 (s, 3H, H-27), 1.17 (s, 3H, H-28), 1.36 (m, 1H, H-28), 0.93 (s, 3H, H-29), 1.00 (s, 3H, H-30); <sup>13</sup>C NMR (Pyridine-d<sub>5</sub>, 100 MHz) δ: 22.5 (C-1), 41.7 (C-2), 213.5 (C-3), 58.4 (C-4), 42.4 (C-5), 41.5 (C-6), 18.4 (C-7), 53.3 (C-8), 37.6 (C-9), 59.6 (C-10), 35.8 (C-11), 30.7 (C-12), 39.9 (C-13), 38.5 (C-14), 32.6 (C-15), 36.2 (C-16), 30.2 (C-17), 42.9 (C-18), 35.5 (C-19), 28.4 (C-20), 32.9 (C-21), 39.5 (C-22), 7.0 (C-23), 14.9 (C-24), 18.2 (C-25), 20.5 (C-26), 18.9 (C-27), 32.3 (C-28), 35.2 (C-29), 31.9 (C-30)。以上数据与文献<sup>[8]</sup>报道一致,因此确定化合物**1**为木栓酮(friedelin)。

**化合物2** 无色晶体,分子式为C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O, EI-MS m/z: 426 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 0.82, 0.93, 0.97, 1.02, 1.04, 1.07, 1.09, 1.14 (24H, s, 8 × -Me), 3.44 (1H, t, J = 3.0 Hz, H-3), 5.60 (1H, d, J = 5.6 Hz, H-6); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ: 23.8 (C-1), 18.4 (C-2), 76.6 (C-3), 39.5 (C-4), 141.8 (C-5), 122.3 (C-6), 28.0 (C-7), 43.2 (C-8), 35.0 (C-9), 49.9 (C-10), 34.7 (C-11), 30.6 (C-12), 38.0 (C-13), 41.0 (C-14), 32.2 (C-15), 36.2 (C-16), 30.3 (C-17), 47.6 (C-18), 35.3 (C-19), 28.5 (C-20), 33.3 (C-21), 39.2 (C-22), 29.2 (C-23), 25.7 (C-24), 16.4 (C-25), 18.6 (C-26), 19.8 (C-27), 32.6 (C-28), 34.8 (C-29), 34.7 (C-30)。以上数据与文献<sup>[9]</sup>报道基本一致,因此可以确定该化合物为黏霉-5-烯-3-醇(glut-5-en-3-ol)。

**化合物3** 白色片状晶体,分子式为C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O, EI-MS m/z: 428 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (Pyridine-d<sub>5</sub>, 400 MHz) δ: 3.71 (1H, s, H-3), 0.90 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-23), 0.92 (3H, s, H-24), 0.87 (3H, s, H-25), 0.97 (3H, s, H-26), 1.15 (3H, s, H-27), 1.57 (3H, s, H-28), 0.98 (3H, s, H-29), 0.94 (3H, s, H-30); <sup>13</sup>C NMR (Pyridine-d<sub>5</sub>, 100 MHz) δ: 15.9 (C-1), 35.2 (C-2), 72.9 (C-3), 49.4 (C-4), 37.3 (C-5), 41.9 (C-6), 17.7 (C-7), 53.4 (C-8), 38.6 (C-9), 61.5 (C-10), 35.7 (C-11), 30.8 (C-12), 38.0 (C-13), 39.8 (C-14), 32.5 (C-15), 36.2 (C-16), 30.2

(C-17), 42.9(C-18), 35.5(C-19), 28.4(C-20), 32.9(C-21), 39.5(C-22), 11.8(C-23), 16.6(C-24), 18.5(C-25), 18.9(C-26), 20.3(C-27), 32.0(C-28), 35.4(C-29), 32.3(C-30)。以上数据与文献<sup>[10]</sup>报道基本一致, 所以确定该化合物为木栓醇(friedelinol)。

**化合物4** 无色晶体, 分子式为  $C_{31}H_{50}O$ , EI-MS  $m/z$ : 438 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 0.33 (1H, d,  $J$  = 3.9 Hz, H-19a), 0.55 (1H, d,  $J$  = 3.9 Hz, H-19b), 0.97 (6H, s, H-18, 19), 0.89 (3H, d,  $J$  = 4.5 Hz, H-21), 1.04 (6H, d,  $J$  = 7.0 Hz, H-26, 27), 0.90 (3H, s, H-28), 0.81 (3H, s, H-30), 4.66 (1H, b. rs, H-31a), 4.71 (1H, b. rs, H-31b); <sup>13</sup>C NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 32.1(C-1), 30.6(C-2), 79.1(C-3), 40.7(C-4), 47.3(C-5), 21.3(C-6), 28.4(C-7), 48.2(C-8), 20.2(C-9), 26.3(C-10), 26.2(C-11), 35.8(C-12), 45.5(C-13), 49.0(C-14), 33.0(C-15), 26.7(C-16), 52.5(C-17), 18.3(C-18), 30.1(C-19), 36.3(C-20), 18.5(C-21), 35.2(C-22), 31.5(C-23), 157.2(C-24), 34.0(C-25), 22.1(C-26), 22.2(C-27), 19.5(C-28), 25.6(C-29), 14.2(C-30), 106.1(C-31)。以上数据与文献<sup>[11]</sup>报道基本一致, 因此确定该化合物为24-亚甲基环木波罗醇(24-methylenecycloartanol)。

**化合物5** 白色粉末, 分子式为  $C_{17}H_{34}O$ , EI-MS  $m/z$ : 254 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (Pyridine- $d_5$ , 400 MHz)  $\delta$ : 3.64 (2H, t,  $J$  = 6.6 Hz, H-1), 1.54 (2H, m, H-2), 0.88 (3H, t,  $J$  = 7.0 Hz, H-17), 1.25-1.36 (20H, m, H-3~8, 13~16), 2.01 (4H, m, H-9, H-12), 5.35 (2H, m, H-10, H-11), 1.76 (1H, brs, H-OH); <sup>13</sup>C NMR (Pyridine- $d_5$ , 100 MHz)  $\delta$ : 62.9(C-1), 32.8(C-2), 25.9(C-3), 29.5(C-4, 5), 29.6(C-6, 7), 29.8(C-8), 27.3(C-9, 12), 130.1(C-10), 129.3(C-11), 31.5(C-13), 29.1(C-14), 32.5(C-15), 22.8(C-16), 14.3(C-17)。以上数据与文献<sup>[12]</sup>报道一致, 因此可以确定该化合物为(10Z)-正十七烷-10-烯-1-醇[(10Z)-heptadec-10-en-1-ol]。

**化合物6** 无色晶体, 分子式为  $C_{28}H_{58}O$ , EI-MS  $m/z$ : 410 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 3.64 (2H, t,  $J$  = 6.8, 6.6 Hz, H-1), 1.54 (2H, m, H-2), 1.25~1.31 (50H, m, H-3~27), 0.88 (3H, t,  $J$  = 7.0, 6.5 Hz, H-28); <sup>13</sup>C NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$ :

63.3(C-1), 33.1(C-2), 25.6(C-3), 29.9~29.6(C-4~25), 31.5(C-26), 22.2(C-27), 14.2(C-28)。以上数据与文献<sup>[13]</sup>报道一致, 因此确定该化合物为二十八烷醇(octacosanol)。

**化合物7** 白色不定型粉末, 分子式为  $C_{30}H_{62}O$ , EI-MS  $m/z$ : 437 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (Pyridine- $d_5$ , 400 MHz)  $\delta$ : 3.88 (2H, t,  $J$  = 6.5 Hz, H-1), 1.82~1.72 (2H, m, H-2), 1.53 (2H, m, H-3), 1.25~1.30 (52H, b. rs, H-4~H-29), 0.90 (3H, t,  $J$  = 6.5 Hz, H-30); <sup>13</sup>C NMR (Pyridine- $d_5$ , 100 MHz)  $\delta$ : 62.6(C-1), 34.3(C-2), 32.6(C-3), 30.0~30.5(C-4~27), 27.0(C-28), 23.3(C-29), 14.7(C-30)。以上数据与文献<sup>[14]</sup>报道基本一致, 因此确定化合物2为三十烷醇(1-triacontanol)。

**化合物8** 无色油状液体, 分子式为  $C_{24}H_{38}O_4$ , EI-MS  $m/z$ : 390 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.68 (2H, dd,  $J$  = 3.6, 5.7 Hz, H-2, 5), 7.52 (2H, dd,  $J$  = 3.6, 5.7 Hz, H-3, 4), 4.19 (4H, m, H-1'', 1'''), 1.66 (2H, m, H-2'', 2'''), 1.35 (4H, m, H-3'', 3'''), 1.33 (4H, m, H-4'', 4'''), 1.29 (4H, m, H-5'', 5'''), 0.93 (6H, t,  $J$  = 7.6 Hz, H-6'', 6'''), 1.44 (4H, m, H-7'', 7'''), 0.87 (6H, t,  $J$  = 7.6 Hz, H-8'', 8'''); <sup>13</sup>C NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 131.1(C-1, 6), 129.0(C-2, 5), 130.1(C-3, 4), 168.0(C-7, 7') 68.4(C-1'', 1'''), 38.9(C-2'', 2'''), 30.3(C-3'', 3'''), 28.5(C-4'', 4'''), 23.8(C-5'', 5'''), 14.3(C-6'', 6'''), 23.9(C-7'', 7'''), 11.2(C-8'', 8''')。以上数据与文献<sup>[15]</sup>报道一致, 因此确定该化合物为邻苯二甲酸二(2-乙基-己基)酯[phthalate (2-ethyl - hexyl) ester]。

**化合物9** 白色不定型粉末, 分子式为  $C_{10}H_{12}O_4$ , EI-MS  $m/z$ : 196 [M]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 3.92 (3H, s, H-3), 6.21 (1H, s, H-5), 2.10 (3H, s, H-9), 2.46 (3H, s, H-10), 5.57 (1H, s, H-2-OH), 12.05 (1H, s, H-6-OH); <sup>13</sup>C NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 108.7(C-1), 158.1(C-2), 105.3(C-3), 140.0(C-4), 110.7(C-5), 163.4(C-6), 172.8(C-7), 52.0(C-8), 7.9(C-9), 24.3(C-10)。以上数据与文献<sup>[16]</sup>报道一致, 因此可以确定该化合物为2,6-二羟基-3,4-二甲基苯甲酸甲酯(2,6-dihydroxy-3,4-dimethylbenzoic acid methyl ester)。

**化合物10** 白色粉末(氯仿), mp. 283~284 °C, 分子式为  $C_{35}H_{60}O_6$ , 其 <sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR 图谱

与 $\beta$ -胡萝卜昔的标准图谱完全一致,TLC 上的斑点位置及显色与 $\beta$ -胡萝卜昔标准品的相同,且与标准品混合熔点不下降,所以确定化合物**18**为 $\beta$ -胡萝卜昔(daucosterol)。

**化合物**11**** 白色针状结晶,mp. 139~140 °C,分子式为 C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O, EI-MS *m/z* 414 [M]<sup>+</sup>,其<sup>1</sup>H NMR 和<sup>13</sup>C NMR 图谱与 $\beta$ -谷甾醇的标准图谱完全一致,TLC 上的斑点位置及显色与 $\beta$ -谷甾醇标准品的相同,且与标准品混合熔点不下降,因此确定化合物**19**为 $\beta$ -谷甾醇(sitosterol)。

**致谢:**所有光谱数据均由中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室分析测试中心测定。

## 参考文献

- 1 Flora of China Editorial Committee of Chinese Academy of Sciences (中科院中国植物志编辑委员会), Flora of China (中国植物志). Beijing: Science Press (北京科学出版社), 2004, 45(1):79.
- 2 Ma J (马洁), Guan YH (管艳红), Zhang LX (张丽霞). Application value of *Spondias pinnata*. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2004, 15:727.
- 3 Satpathy G, Tyagi YK, Gupta R. Preliminary evaluation of nutraceutical and therapeutic potential of raw *Spondias pinnata* K., an exotic fruit of India. *Food Res Int*, 2011, 44: 2076-2087.
- 4 Maisuthisakul P, Pasuk S, Ritthiruangdej P. Relationship between antioxidant properties and chemical composition of some Thai plants. *J Food Compos Anal*, 2008, 21:229-240.
- 5 Tandon S, Rastogi RP. Study on the chemical constituents of *Spondias pinnata*. *Planta Med*, 1976, 29:190-192.
- 6 Maisuthisakul P, Suttajit M, Pongsawatmanit R. Assessment of phenolic content and free radical-scavenging capacity of some Thai indigenous plants. *Food Chem*, 2007, 100: 1409-1418.
- 7 Hazra B, Biswas S, Mandal N. Antioxidant and free radical scavenging activity of *Spondias pinnata*. *Complement Altern Med*, 2008, 8:63.
- 8 Toshihiro A, Kazuhiro Y, Tochitake T, et al. Triterpenoid ketones from *Llingnania chungii* McClure; arborinone, friedelin and glutinone. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40:789-791.
- 9 Hesham RES. Antimicrobal triterpenes from *Poulsenia armata* miq. Standl. *Nat Prod Res*, 2005, 19:197-202.
- 10 Wei J, Yang SH, Zhu HY, et al. Chemical constituents of *Vaccinium carlesii*. *Guizhaia*, 2008, 28:558-560.
- 11 Deng KZ, Xiong Y, Gao WY. Chemical constituents of *Lobelia chinensis*. *Chin Tradit Herb Drugs*, 2009, 40:1198-1201.
- 12 Kiyoshi M, Makoto K, Takehiko O, et al. Chemoenzymatic synthesis of (+)-docosa-4,15-dien-1-yn-3-ol, a component of the marine sponge *Cribrochalina vasculum*, and confirmation of the structure and absolute configuration of the acetylenic alcohol, by lipase-catalysed biotransformations. *J Chem Soc, Perkin Trans I*, 1999, 513-518.
- 13 Li ZP, Zhang ML, Mao ZJ. Chemical studies on the flower of *Albiziajuli brissin* Durazz. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2005, 117:585-587.
- 14 Yang FM (杨付梅), Yang XS (杨小生), Luo B (罗波), et al. Studies on the chemical constituents of *Lysionotus pauciflorus* Maxim. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2003, 15:508-509.
- 15 Shi Y, Tian L, Wang J, et al. Studies on the chemical constituents of the fermentation liquid from marine actinomycetes *Micromonospora* sp. and bacteria *Oceanospirillum* sp. *Chin J Mar Drugs*, 2006, 25:6-10.
- 16 Lee TH, Yeh MH, Chang CI, et al. New Constituents from the heartwood of *Picea morrisonicola* Hayata. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54:693-695.