

仙人掌中一个新 α -吡喃酮成分的分离与结构鉴定邱鹰昆^{1*}, 窦德强¹, 裴玉萍¹, 吉川雅之², 松田久司², 陈英杰¹

(1. 沈阳药科大学 植物化学教研室, 辽宁 沈阳 110016; 2. 日本京都药科大学 生药学教研室, 日本, 京都 6078412)

摘要: 目的 研究仙人掌的化学成分。方法 应用多种柱色谱方法进行分离和纯化, NMR 和 MS 等波谱解析化学结构。结果 从仙人掌肉质茎的乙醇提取物中分离出 6 个化合物, 其结构分别鉴定为: 3-*O*-甲基异鼠李黄素(1)、4-乙氧基-6-羟甲基- α -吡喃酮(2)、正十七醇(3)、香草酸(4)、异鼠李黄素-3-*O*-鼠李糖苷(5)和芦丁(6)。结论 化合物 2 为新化合物, 化合物 1 3 4 5 均为首次从本属植物中分离得到, 化合物 6 为本植物首次分离得到。

关键词: 仙人掌; 4-乙氧基- α -羟甲基- α -吡喃酮; 3-*O*-甲基异鼠李黄素; 正十七醇; 香草酸; 异鼠李黄素-3-*O*-鼠李糖苷

中图分类号: R284.1; R284.2 文献标识码: A 文章编号: 0513 - 4870(2003)07 - 0523 - 03

The isolation and identification of a new α -pyrone from *Opuntia dillenii*QIU Ying-kun^{1*}, DOU De-qiang¹, PEI Yu-ping¹, YOSHIKAWA Masayuki², MATSUDA Hisashi², CHEN Ying-jie¹

(1. Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 2. Kyoto Pharmaceutical University, Kyoto 6078412, Japan)

Abstract: **Aim** To study the chemical composition of *Opuntia dillenii* Haw. **Methods** Many kinds of chromatography methods were used to separate the chemical constituents. Their structures were determined by NMR and MS spectral analysis. **Results** A new compound, together with five known compounds, were isolated from the 80% ethanolic extract of the stems. **Conclusion** The new compound was identified as 4-ethoxyl-6-hydroxymethyl- α -pyrone. Compounds 1, 3, 4 and 5 were obtained for the first time from the genus of *Opuntia*, and they were: 3-*O*-methyl isorhamnein, 1-heptanecanol, vanillic acid, isorhamnetin-3-*O*- β -*D*-rutinoside. Rutin was isolated from this plant for the first time.

Key words: *Opuntia dillenii*; 4-ethoxyl-6-hydroxymethyl- α -pyrone; 3-*O*-methyl isorhamnein; 1-heptanecanol; vanillic acid; isorhamnetin-3-*O*- β -*D*-rutinoside

仙人掌[*Opuntia dillenii* (Ker Gaw.) Haw.] 为仙人掌科 (Cactaceae) 仙人掌属植物, 主要分布于我国南部沿海沙滩上。作者曾从该植物分离得到多个黄酮类成分^[1]。本文报道仙人掌(*O. dillenii*) 的化学成分, 通过多种柱色谱从该植物肉质茎的乙醇提取物中分离得到 6 个化合物, 经波谱方法分别鉴定为: 3-*O*-甲基异鼠李黄素(1)、2-羟乙基-4-甲氧基- α -吡喃酮(2)、正十七醇(3)、香草酸(4)、异鼠李黄素-3-*O*-鼠李糖苷(5)和芦丁(6)。其中, 化合物 1 3 4 5

均为首次从本属植物中分离得到, 化合物 6 为从本植物首次分离得到, 化合物 2 为新化合物, 是一种吡喃酮, 结构如下。

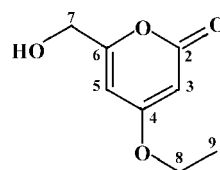


Figure 1 Structure of 4-ethoxyl-6-hydroxymethyl- α -pyrone (2)

化合物 2 白色针晶, 由 HR E⁻MS 给出的分子

离子峰 m/z 170.057 3 ($[M]^+$, $C_8H_{10}O_4$, 计算值 170.057 9), 得知该化合物的分子式为 $C_8H_{10}O_4$ 。IR 吸收峰(1703 cm^{-1})表明分子中有羰基。该化合物的 ^1H NMR谱及 ^{13}C NMR谱与在本植物中大量存在的已知化合物仙人掌醇极其相似, 差别仅在于 2 中存在一组属于连乙氧基的信号 δ_{H} 4.06(2H, q, $J = 6.9$), δ_{C} 61.0 以及 δ_{H} 1.41(3H, t, $J = 6.9$), δ_{C} 14.0, 而仙人掌醇为一甲氧基碳信号。根据 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ COSY 及 DEPT 谱的分析, 将各质子信号与碳信号的归属确证。而在 HMBC 实验中, δ 4.41 的质子与 δ 163.0, 99.3 的碳信号相关, 表明羟甲基连接在 α -吡喃酮环的 6 位。在 NOE 差光谱中, δ 6.08 及 δ 5.41 质子与乙氧基上 δ 4.06 质子的相互关系, 说明乙氧基处于 4 位。综上分析, 确定 2 的结构为 4-乙氧基-6-羟甲基- α -吡喃酮。该化合物可能是在用乙醇提取的过程中, 乙醇置换了仙人掌醇上的 4-甲氧基而形成的人工产物。

Table 1 ^{13}C -NMR data, $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ COSY, NOE and HMBC correlations of compound 2 (CDCl_3)

No.	C	CH Cosy (C → H)	HMBC (H → C)	NOE (H → H)
2	170.2			
4	164.2			
6	163.0			
5	99.2	5-H (6.08, 1H, m)	C-3, 6	H-8
3	88.5	3-H (5.41, 1H, br s)	C-2, 4, 5	H-8
7	64.7	7-H (4.41, 2H, br s)	C-5, 6	
8	61.0	8-H (4.06, 2H, q, $J = 6.9$)	C-9	H-3, 5
9	14.0	9-H (1.41, 3H, t, $J = 6.9$)	C-8	

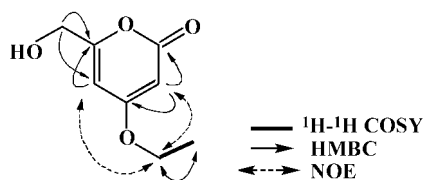


Figure 2 The $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ COSY, NOE and HMBC correlations of compound 2

实验部分

熔点用 X4 型显微熔点仪测定, 温度未校正; 红外光谱用 Shimadzu FTIR-8100 型测定, KBr 压片; 旋光用 Horiba SEPA-300 型测定; 紫外光谱用 Shimadzu UV-1200 型测定; NMR 谱用 JOEL EX-270 测定; EIMS、FABMS 及 High-EIMS、High-FABMS 用 JOEL

JMS-SX102A 质谱仪及 JMS-GCMATE 测定。正相色谱用 BW-200 硅胶 (Fuji Silysia Chemical, Ltd., 150-300 目), 反相色谱用填料为 Chromatorex ODS DMI 020T (Fuji Silysia Chemical, Ltd., 100 - 200 目)。正反相薄层色谱均为 Merck 公司产品。

植物样品采自海南三亚海滩上, 标本由海南师范学院生物系钟义教授鉴定。

1 提取分离

新鲜仙人掌 12 kg 用 80% EtOH 提取 3 次, 合并提取液, 回收 EtOH, 得到 EtOH 提取物 268 g。提取物用 H_2O 混悬, 再分别用 CHCl_3 、 $n\text{-BuOH}$ 萃取, 回收溶剂后得到 CHCl_3 部分 37 g, $n\text{-BuOH}$ 部分 103 g 及 H_2O 溶部分 128 g。取 $n\text{-BuOH}$ 部分 90 g, 经过反复硅胶、ODS、Sephadex-LH20 柱色谱及 HPLC, 分离得到化合物 1 (20 mg), 2 (14 mg), 3 (200 mg), 4 (36 mg), 5 (733 mg), 6 (15 mg)。

2 结构鉴定

化合物 1 黄色粉末, $C_{17}H_{14}O_7$, EF-MS m/z : 330 $[M]^+$; ^1H NMR (δ (acetone- d_6): 12.80 (1H, br s, 5-OH), 7.77 (1H, d, $J = 2.0$, 2'-H), 7.71 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$, 6'-H), 7.01 (1H, d, $J = 8.5$, 5'-H), 6.52 (1H, d, $J = 2.0$, 8-H), 6.26 (1H, d, $J = 2.1$, 6-H), 3.95 (2H, s, 3-OCH₃), 3.88 (3H, s, 3'-OCH₃)。该数据与文献[5]一致, 鉴定为 3-O-甲基异鼠李黄素。

化合物 2 白色针晶, $C_8H_{10}O_4$, mp 94.5 ~ 96.8 °C, EF-MS m/z : 170 $[M]^+$, 高分辨 EF-MS: 计算值 170.057 9 ($C_8H_{10}O_4$ $[M]^+$), 测定为 170.057 3。UV $_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 280 nm (log ϵ 3.8), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3352, 2988, 1703, 1646, 1570, 1258, 1086, 1036。 ^1H -NMR 及 ^{13}C -NMR (CDCl_3) 见表 1。

化合物 3 白色粉末, $C_{17}H_{36}O$; 与正十七醇标准品作 TLC 对照, R_f 值相同, 且 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 均相同, 鉴定其为正十七醇。

化合物 4 无色结晶, $C_8H_8O_4$, EF-MS m/z : 168 $[M]^+$; ^1H NMR (δ (CD_3OD): 7.56 (1H, dd-like, 6-H), 7.55 (1H, d-like, 2-H), 6.84 (1H, d, $J = 8.6$) 3-H; ^{13}C NMR (δ (CD_3OD): 170.1 (7-C), 152.7 (4-C), 148.4 (3-C), 125.9 (6-C), 123.1 (1-C), 115.9 (5-C), 113.8 (2-C), 56.4 (8-C); 与香草酸标准品作 TLC 对照, R_f 值相同, 且 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 值均与香草酸相同, 故鉴定为香草酸。

化合物 5 黄色粉末, $C_{28}H_{32}O_6$, FAB-MS m/z : 625 $[M+H]^+$; ^1H NMR (δ ($\text{DMSO}-d_6$): 12.6 (1H, br s,

5-OH), 7.93(1 H, br s, 2'-H), 7.59(1 H, d, $J = 8.1$, 6'-H), 6.89(1 H, d, $J = 8.1$, 5'-H), 6.38(1 H, br s, 8-H), 6.19(1 H, br s, 6-H), 5.40(1 H, d, $J = 13.0$, 1''-H), 4.41(1 H, br s, 1'''-H), 3.84(3 H, s, 3'-OCH₃), 0.97(3 H, d, $J = 5.6$, 6'''-H); ¹³CNMR δ (DMSO-d₆): 179.1(4-C), 165.8(7-C), 162.7(5-C), 158.6(9-C), 158.3(2-C), 150.6(3'-C), 148.0(4'-C), 135.3(3-C), 123.8(6'-C), 122.9(1'-C), 115.9(5'-C), 114.4(2'-C), 105.5(1'''-C), 102.4(1''-C), 99.9(6-C), 94.9(8-C), 78.1(3''-C), 77.2(5''-C), 75.8(2''-C), 73.8(4'''-C), 72.2(3'''-C), 72.0(2'''-C), 71.6(4''-C), 69.7(5'''-C), 68.5(3'-OCH₃), 17.9(6'''-C)。与文献[6]对照基本一致, 鉴定为异鼠李黄素-3-O-鼠李糖苷。

化合物6 黄色粉末, C₂₈H₃₀O₆, FAB-MS m/z : 611 [M+H]⁺ 以芦丁标准品作 TLC 对照, R_f 值相同, 且 ¹HNMR、¹³CNMR 均与芦丁相同, 故鉴定为芦丁。

References:

- [1] Qiu YK, Yoshikawa M, Li YH, et al. A study on chemical constituents of the stems of *Opuntia dillenii* (Ker Gaw.) Haw [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2000, 17(4): 267-268.
- [2] Sadanand AT. 2-Hydroxymethyl-4-methoxy- α -pyrone from *Opuntia polyacantha* [J]. *Phytochemistry*, 1973, 12(8): 2059.
- [3] Ganguly AK, Govindachari TR, Mohamel PA, et al. Structure of opuntiol, a constituent of *Opuntia elatior* [J]. *Tetrahedron*, 1965, 21(1): 93-99.
- [4] Qiu YK, Chen YJ, Pei YP, et al. On the constituents with radical scavenging effect from *Opuntia dillenii*: structures of new pyrons and flavonol glycoside [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(11): 1507-1510.
- [5] Valesi AG, Rodriguez E, Vander VG, et al. Methylated flavonols in *Larrea cuneifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1972, 11(9): 2812-2826.
- [6] Chaurasia N, Wichtl M. Flavonolglykoside aus *Urtica dioica* [J]. *Planta Med*, 1987, 53(5): 432-434.