

仙人掌的化学成分研究

王政¹, 丘鹰昆^{2*}

1. 厦门大学附属中山医院 药学部, 福建 厦门 361004
2. 厦门大学药学院, 福建 厦门 361005

摘要:目的 研究仙人掌 *Opuntia dillenii* 的化学成分。方法 采用多种色谱手段进行分离纯化, 应用多种波谱技术对分得的化合物进行结构鉴定。结果 从仙人掌肉质茎的 80%乙醇提取物中分离得到 5 个化合物, 分别鉴定为 6*R*^{*}-9, 10-dihydroxy-4-megastigmen-3-one (1)、(-)-丁香脂素-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (2)、琥珀酸 (3)、(E)-阿魏酸甲酯 (4) 和 *D*-酒石酸 (5)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为仙人掌酮, 化合物 2 为首次从本属植物中分离得到。
关键词: 仙人掌; 仙人掌酮; (-)-丁香脂素-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷; 琥珀酸; (E)-阿魏酸甲酯
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)09-0-0

Chemical constituents from *Opuntia dillenii*

WANG Zheng¹, QIU Ying-kun²

1. Department of Pharmacy, Affiliated Zhongshan Hospital of Xiamen University, Xiamen 361004, China
2. School of Pharmaceutical Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from *Opuntia dillenii*. **Methods** The chemical constituents of *O. dillenii* were isolated and purified by various of column chromatographies. Structures were identified by their physicochemical characteristics and spectral features. **Results** Five compounds were isolated from the 80% ethanol extract in the cladodes of *O. dillenii* and identified as 6*R*^{*}-9, 10-dihydroxy-4-megastigmen-3-one (1), (-)-syringaresinol-4-*O*-β-*D*-glucopyranoside (2), succinic acid (3), ferulic acid methyl ester (4), and *D*-tartaric acid (5). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named opuntione. Compound 2 is isolated from the plants of *Opuntia* Mill for the first time.

Key words: *Opuntia dillenii* (Ker-Gaw.) Haw.; opuntione; (-)-syringaresinol-4-*O*-β-*D*-glucopyranoside; succinic acid; methyl (2*E*)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) acrylate

仙人掌 *Opuntia dillenii* (Ker-Gaw.) Haw. 为仙人掌科 (Cactaceae) 仙人掌属植物。其性寒, 味苦, 具有解毒镇痛、消肿排脓、行气活血之功效。临床上常用于治疗流行性腮腺炎、乳痈、静脉炎、心动过速、胃及十二指肠溃疡、热嗽、手癣、足跟痛、小儿惊风、支气管哮喘、蛇伤以及由于注射引起的硬结、肿块、感染等病症^[1]。在国外, 仙人掌植物主要用于治疗糖尿病、溃疡^[2]。本课题组曾报道从该植物分得多个黄酮及 α-吡喃酮类成分^[3-4]。本实验从仙人掌肉质茎的乙醇提取物中分离得到 5 个化合物, 分别鉴定为 6*R*^{*}-9, 10-dihydroxy-4-megastigmen-3-one (1)、(-)-丁香脂素-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷

[()-syringaresinol-4-*O*-β-*D*-glucopyranoside, 2]、琥珀酸 (succinic acid, 3)、(E)-阿魏酸甲酯 (ferulic acid methyl ester, 4)、*D*-酒石酸 (*D*-tartaric acid, 5)。化合物 1 为新化合物, 命名为仙人掌酮, 化合物 2 为首次从本属植物中分离得到。

1 材料与仪器

Shimatzu FTIR—8100 型红外光谱仪 (岛津公司, 日本), Horiba SEPA—300 型旋光仪 (堀场制作所, 日本), Shimadzu UV—1200 型紫外光谱仪 (岛津公司, 日本), JEOL EX—270 型核磁共振仪 (日本电子, 日本), JEOL JMS-SX 102A 型、JMS—Gcmate 型质谱仪 (日本电子, 日本)。正相柱色谱

收稿日期: 2012-03-12

基金项目: 福建省自然科学基金青年基金资助项目 (2010J05087); 中央高校基本科研业务费资助项目 (20101421108)

作者简介: 王政 (1974—), 男, 主要从事医院药学、天然药化研究。Tel: 13400676977 Fax: (0592)2993020 E-mail: wz2279@126.com

*通讯作者 丘鹰昆 Tel: (0592)2189868 E-mail: qyk@xmu.edu.cn

用 BW—200 硅胶 (150~300 目) 及反相柱色谱用填料 Chromatorex ODS DM1020T (100~200 目) 为 Fuji Silysia Chemical 公司产品, Shephadex-LH20 为 Pharmacia 公司产品, 正反相薄层色谱板为 Merck 公司产品, 其他化学试剂均为分析纯。

样品采自海南三亚海滩, 由海南师范学院生物系钟义教授鉴定为 *Opuntia dillenii* (Ker-Gaw.) Haw., 药材样品留样存放于厦门大学药学院标本室。

2 提取与分离

新鲜仙人掌 12 kg 用 80%乙醇提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 回收乙醇, 得到乙醇提取物 268 g。提取物用水混悬, 再分别用氯仿、正丁醇萃取, 回收溶剂后得到氯仿部分 37 g, 正丁醇部分 103 g 及水部分 128 g。取正丁醇部分 90 g 进行硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇(10:1、5:1)、氯仿-甲醇-水 [10:3:1 (下层)、7:3:1 (下层)、6:4:1]、甲醇梯度洗脱, 得 12 个流分 (Fr. 1~12)。其中流分 Fr. 4 (4.0 g) 进行 ODS 柱色谱, 以甲醇-水梯度洗脱, 得到 10 个流分, 其中流分 Fr. 4-7 (1.0 g) 进行硅胶柱色谱, 以正己烷-丙酮 (5:1) 流脱, 又得 10 个流分, 其中流分 Fr. 4-7-7 (250.4 mg) 进行制备 HPLC 分离, 以甲醇-水 (45:55) 为流动相, 得到化合物 1 (5 mg)。流分 Fr. 5、Fr. 4-2、Fr. 4-6 以及 Fr. 4-3, 经过反复的 ODS、硅胶、Sephadex LH20 柱色谱及制备 HPLC, 得到已知化合物 2 (8 mg)、3 (29 mg)、4 (6 mg)、5 (34 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色油状物, $[\alpha]_D^{20}$ 73.5 (c 0.53, CH_2Cl_2), $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 244。由高分辨 CI-MS 给出准分子离子峰 m/z 227.164 0 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 推测分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_3$ (计算值 227.164 2)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 中, δ 5.84 (1H, s) 的烯氢信号提示分子中含有 1 个双键。 δ 2.38 (1H, d, $J=17.4$ Hz) 和 2.05 (1H, d, $J=17.4$ Hz) 的亚甲基信号说明其位于环系上或与手性碳相连。 δ 2.00 (3H, s), 1.07 (3H, s) 以及 1.02 (3H, s) 的氢信号则说明分子中存在 3 个甲基。通过 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 及 DEPT 谱, 能够验证 $^1\text{H-NMR}$ 的推断, 同时也显示化合物 1 结构中含有 1 个羰基碳 (δ 199.7), 2 个连氧碳 (δ 72.6, 66.7)。结合 $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ 及 $^{13}\text{C-}^1\text{H COSY}$ 谱, 质子间的连接顺序及与质子相连碳信号的归属得以确定, 如图 1 所示, 分子中存在 $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{OH}$ 的结构单元。由 HMBC 谱可知, H-2 (δ 2.38, 2.05) 与

C-1 (δ 36.4), C-3 (δ 199.7) 存在相关, H-4 (δ 5.84) 与 C-2 (δ 47.3), C-6 (δ 51.2) 存在相关, 推测结构中存在六元环。11, 12- CH_3 (δ 1.07, 1.02) 与 C-1 (δ 36.4) 的相关说明这 2 个甲基连在 1 位碳原子上, 13- CH_3 (δ 2.00) 则与其所连接的 5 位烯碳 (δ 165.6) 存在相关。H-6 (δ 1.90) 与 C-1, 5, 7 的相关说明 $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{OH}$ 的结构单元起始于六元环的 6 位。将化合物 1 的碳谱数据与已知化合物 (6*R*, 9*R*)-9-hydroxy-4-megastigmen-3-one (1') 进行比较^[5], 化合物 1 由于 10 位羟基的引入, C-10 和 C-9 的化学位移值移向低场, 而 C-8 的化学位移则由于羟基的 γ 效应向高场位移。由于化合物 1 与 1' 六元环上碳的 δ_C 数值基本一致 (表 1), 说明这 2 个化合物的 6 位碳具有相同的相对构型。综上, 可以最终确定化合物 1 的结构为 6*R**, 9, 10-dihydroxy-4-megastigmen-3-one。

化合物 2: 无定形粉末, $[\alpha]_D^{20}$ -3 (c 0.25, MeOH); CI-MS: m/z 291 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} : 1 734, 1 716,

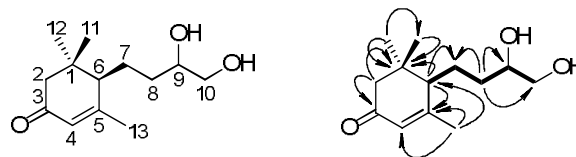


图 1 化合物 1 的结构及其 HMBC 相关

Fig. 1 Structure and HMBC correlation of compound 1

表 1 化合物 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据 (500/125MHz, CDCl_3)

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ data of compound 1 (500/125 MHz, CDCl_3)

碳位	化合物 1		化合物 1'
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{C}
1		36.4	36.2
2	2.38 (1H, d, $J=17.4$ Hz), 2.05 (1H, d, $J=17.4$ Hz)	47.3	47.1
3		199.7	199.6
4	5.84 (1H, s)	125.4	125.1
5		165.6	165.8
6	1.90 (1H, m)	51.2	51.1
7	1.73 (1H, m), 1.65 (1H, m)	26.3	26.2
8	1.54 (2H, m)	32.7	38.6
9	3.67 (1H, m)	72.6	68.0
10	3.67 (1H, m), 3.46 (1H, m)	66.7	24.6
11	1.07 (3H, s)	27.2	27.2
12	1.02 (3H, s)	28.9	28.8
13	2.00 (3H, s)	24.7	23.7

1 219. ¹H-NMR (270 MHz, CD₃OD) δ: 6.71 (2H, s, H-2, 6), 6.64 (2H, s, H-2', 6'), 4.86 (1H, overlapped, H-1''), 4.75 (1H, d, *J* = 3.6 Hz, H-7), 4.70 (1H, d, *J* = 4.1 Hz, H-7'), 4.28 (2H, m, H-9'), 3.91 (2H, dd, *J* = 9.2, 3.1 Hz, H-9), 3.84 (6H, s, 2×-OCH₃), 3.83 (6H, s, 2×-OCH₃), 3.75 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.1 Hz, H-6''a), 3.68 (1H, d, *J* = 12.0, 4.9 Hz, H-6''b), 3.48 (1H, m, H-2''), 3.43 (1H, d, *J* = 2.8 Hz, H-4''), 3.41 (1H, d, *J* = 2.8 Hz, H-3''), 3.20 (1H, m, H-5''), 3.12 (2H, brs, H-8, 8'); ¹³C-NMR (67.5 MHz, CD₃OD) δ: 154.4 (C-3, 5), 149.4 (C-3', 5'), 139.6 (C-1), 136.2 (C-4'), 135.6 (C-4), 133.1 (C-1'), 105.3 (C-1''), 104.8 (C-2, 6), 104.5 (C-2', 6'), 87.6 (C-7'), 87.2 (C-7), 78.3 (C-5''), 77.8 (C-3''), 75.7 (C-2''), 72.9 (C-9), 72.9 (C-9'), 71.3 (C-4''), 62.6 (C-6''), 57.1 (2×-OCH₃), 56.8 (2×-OCH₃), 55.7 (C-8), 55.5 (C-8'). 以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为(-)-丁香脂素-4-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **3**: 无色油状物, ESI-MS *m/z*: 119 [M+H]⁺. ¹H-NMR (270 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.0 (2H, s, 2×-COOH), 2.42 (4H, s, 2×-CH₂). ¹³C-NMR (67.5 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 173.3 (C-1, 4), 28.6 (C-2, 3)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为琥珀酸。

化合物 **4**: 无色油状物, ESI-MS *m/z*: 209 [M+H]⁺. ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ: 7.62 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7), 7.06 (1H, brd, *J* = 8.0 Hz, H-6), 6.98 (1H, brs, H-2), 6.97 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.31 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8), 3.92 (3H, s, -COOCH₃), 3.79

(3H, s, -OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为(*E*)-阿魏酸甲酯。

化合物 **5**: 白色片晶(醋酸乙酯), [α]_D²⁰ -19 (*c* 0.3, H₂O); ESI-MS *m/z*: 151 [M+H]⁺. ¹³C-NMR (67.5 MHz, D₂O) δ: 175.4 (C-1, 4), 72.8 (C-2, 3)。旋光度值、¹³C-NMR 值均与对照品一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为 *D*-酒石酸。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.
- [2] 邱鹰昆, 陈英杰. 仙人掌属药用植物的研究进展 [J]. 中国药物化学杂志, 1999, 9(3): 223-227.
- [3] Qiu Y K, Chen Y J, Pei Y P, *et al.* Constituents with radical scavenging effect from *Opuntia dillenii*: structures of new α-pyrone and flavonol glycoside [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(11): 1507-1510.
- [4] Qiu Y K, Zhao Y Y, Dou D Q, *et al.* Two new α-pyrone and other components from the cladodes of *Opuntia dillenii* [J]. *Arch Pharm Res*, 2007, 30(6): 665-669.
- [5] D'Abrosca B, DellaGreca M, Fiorentino A, *et al.* Structure elucidation and phytotoxicity of ¹³C nor-isoprenoids from *Cestrum parqui* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65(4): 497-505.
- [6] Jung M J, Kang S S, Jung H A, *et al.* Isolation of flavonoids and a cerebroside from the stem bark of *Albizia julibrissin* [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(6): 593-599.
- [7] 李斌, 刘昕, 熊杰, 等. 金盏银盘化学成分的分 离 [J]. 江西中医药, 2011, 42(1): 51-53.
- [8] 刘慧杰, 汪冶. 石松非生物碱化合物的研究 [J]. 山地农业生物学报, 2011, 30(1): 60-62.
- [9] 杨红原, 赵桂兰, 王军宪. 红花酢浆草化学成分的研究 [J]. 西北药学杂志, 2006, 21(4): 156-158.