

· 资料 ·

斑籽树 (*Baliospermum axillare*) 种子油的新羟基脂肪酸

Shahid Husain, Moghis U. Ahmad and S. M. Osman

摘 要

在 *Baliospermum axillare* 种子油中发现一种微量成分的脂肪酸, 经证实为迄今尚未知的 11, 13-二羟基反-9-廿四烯酸 (axillarenic acid)。

前 言

曾研究了相当大量的大戟科植物种类的种子油, 该科植物显然存在稀有的脂肪酸。最近的研究揭示了羟基酸的存在, 它具有单、双、三不饱和酸 (共轭或不共轭), 但不具不饱和酸,

Baliospermum axillare 是一种粗壮多叶的小灌木, 原产于德拉顿 (印度), 并生长在喜马拉雅山森林地带的背阳处, 它在那里常形成相当面积的下木。其种子与油料植物蓖麻的种子颇相似, 只是形体较小, 可作为一种猛泻药, 且含油丰富。本文报导发现一种新的非邻位的二羟基单不饱和酸, 它作为种子脂肪甘油酯的一种成分。这种罕见的酸含量达 2.8%, 由光谱和化学方法测知, 它具有 11, 13-二羟基-反式-9-二十四碳烯酸的特性。

结 果 和 讨 论

作为含有罕见脂肪酸种子油筛选计划的一部分, 我们发现以前未检验过的 *Baliospermum axillare* 油中, 含有一种微量成分的含氧酸。这种油的紫外光谱与它的甲酯同样表明在酸的成分中不存在共轭作用, 与其甲酯一样离析出来的氧化成分 (1b) 的熔点为 120—122°, 它的红外光谱 (3450cm^{-1}) 显示羟基的吸收, 并且呈现反式 (965cm^{-1}) 双键。1b 的碘值表明有一个双键存在, 而且微量分析与 $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{O}_4$ 式一致, 可认为 1b 是一个二羟基单烯酯。1b 酯乙酰化时产生一种产物, 在其红外光谱 1230 和 1020cm^{-1} 位处出现两个陡的带, 因而证实了羟基集团的存在。1b 的氢核磁共振光谱产生的信号是在 $\delta 6.2 \text{ d} (2 \text{ H}, -\text{CH}=\text{CH}-, J=15\text{Hz}), 3.6 \text{ S} (3 \text{ H}, \text{COOCH}_3), 3.4 \text{ brm} (2 \text{ H}, \text{未解决的多重谱}, 2 \times \text{CH}-\text{OH}), 2.2 \text{ br} (2 \text{ H}, 2 \times \text{CH}-\text{OH})$ 加入 D_2O 而消失), $2.1 \text{ br} (2 \text{ H}, -\text{CH}-\underset{\text{H}}{\text{CH}_2}$

$C_{25}H_{48}O_4$: C72.76; H, 11.73%。酯1b红外吸收峰在3450(OH), 1740(COOMe), 1190, 1170, 1110, 1090(C—O)及965 cm^{-1} (反式烯)。用 $Ac_2O-C_5H_5N$ 乙酰化的1b得到产物1c, 其红外光谱吸收带出现在1230和1020 cm^{-1} (醋酸盐)。

1b的特性: 将0.3g1b酯溶解在25ml乙醇中, 用氧化铂催化剂在1个大气压氧化0.5小时, 溶液经过滤和蒸发, 获得0.285g2b二氢酯, 熔点128—129°。计算值: C, 72.30; H, 11.98 实验式为 $C_{25}H_{50}O_4$: C, 72.41; H, 12.15%。0.17g的2b用红磷(0.07g)和碘化氢(6ml)回流17小时。混合物用水稀释并用乙醚抽提。混合的乙醚抽提液用5%NaHSO₃冲洗, 然后用Na₂SO₄干燥。经溶液蒸发后所得到的最后产物, 用0.4gZn、10ml甲醇和2ml HCl回流4小时, 以减少汇集的混合物, 得到固体酯360.152g, 熔点和混合熔点为59°—60°。气-液色谱分析指出, 这种成分是廿四碳甲酯, 计算值: C, 78.34; H, 13.12, 实验式 $C_{25}H_{50}O_2$: C, 78.47; H, 13.17%。在醋酸中用KMnO₄降解氧化2b10.1g得到一元酸(4a与5a)和二元酸(6a和7a)的混合物。用重氮甲烷甲基化后, 经气-液色谱检查表明, 这些混合物是十一烷酯, 十二烷酯, 癸二酸酯及不饱和的癸二酸酯。

1b到8a的脱水: 用12ml乙酸将1g1b酯回流4小时, 使用减压除去溶剂, 残余物用20mlN酒精的KOH溶液加热1小时。粗酸由丙酮和乙酸乙酯连续结晶时, 得到具有光泽的小球8a0.92g, 熔点66~67°, (计算值: C, 79.38; H, 11.47 实验式为 $C_{24}H_{42}O_2$: C, 79.50; H, 11.68%)。表明紫外最大吸收峰在260, 270, 280nm(反式共轭三烯)。8b酯的红外光谱在990 cm^{-1} 处有最大峰, 具全反式的特性, 无OH吸收。

8a的特性: 三烯酸8a氢化时(0.1g)消耗三个克分子的H₂, 按常规收集得出0.086g3a, 熔点和混合熔点83—84.5°(计算值: C, 78.06; H, 13.11, 实验式为 $C_{24}H_{48}O_2$: C, 78.19; H, 13.13%) 在20ml苯中将0.2g的8a加入到0.2g的马来酐, 通N₂回流5小时, 蒸发掉溶液, 得到马来酐加成物, 然后在汽油—乙醚(4:1)中经多次结晶, 在93—94°熔化(计算值: C, 72.87; H, 9.51; 实验式 $C_{28}H_{44}O_6$: C, 73.0; H, 9.63%) 红外光谱在963 cm^{-1} 处出现一个小而清晰的带(反式一环外的双键)。用高锰酸钾—高碘酸盐氧化加成物, 以重氮甲烷甲基化后, 用气-液色谱鉴定碎片。碎片经鉴定为十一烷酸(4a)和壬二酸。在较长的Rf上有某些组份的痕迹, 也许是环氧化物碎片。一部份8a氧化也同样得到Ca等量的4a和9a, 并带有少量的未鉴定的杂质。

译自《Phytochemistry》, 1980, Vol.19.No.1.P.75

程菊英译 朱国兴校