

美飞蛾藤 (*Porana spectabilis* Kurz)

植物中的化学成分*

朱伟明^{1,2} 尹成芳¹ 王 颀¹ 左国营¹ 郝小江^{1*}

(1. 中国科学院昆明植物研究所 昆明 650204; 2. 云南师范大学化学系 昆明 650092)

摘要 首次从旋花科飞蛾藤属植物美飞蛾藤 (*Porana spectabilis* Kurz) 醇提物中分离鉴定了 8 个已知化合物, 通过波谱方法确定了它们的结构分别为东莨菪素 (7-hydroxy-6-methoxycoumarin or scopoletin) (1); 东莨菪甙 (scoplin) (2); 咖啡酸乙酯 (ethyl caffeate) (3) 和 3, 5-二羟基肉桂酸 (3-(3, 5-dihydroxyphenyl)-2*E*-propenoic acid) (4); α -(D)-甲基呋喃果糖甙 (Methyl α -D-frucofuranoside) (5); β -(D)-甲基吡喃果糖甙 (Methyl β -D-frucopyranoside) (6); 2, 5-二羟基苯甲酸 (2, 5-dihydroxybenzoic acid) (7); 丁香脂素-4-O- β -D-吡喃葡萄糖甙 ((+) syringaresinol-4-O- β -D-glucoopyranoside) (8)。

关键词 旋花科; 飞蛾藤属; 美飞蛾藤; 香豆素; 糖甙

美飞蛾藤 (*Porana spectabilis* Kurz) 系旋花科 (Convolvulaceae) 飞蛾藤属 (*Porana* Burm) 植物, 分布于广东、广西及云南, 生于海拔 620~800 m 的沟谷或山坡^[1]。对本属植物化学成分的研究罕见报道, 我们曾从本属植物搭棚藤 (*Porana discifera* Schneid) 中分离鉴定了 10 个蜕皮甙体化合物^[2]。为了继续寻找蜕皮甙的新资源, 我们对美飞蛾藤 (*Porana spectabilis* Kurz) 的化学成分进行了研究, 但未发现蜕皮甙。其茎皮的醇提物上柱, 梯度洗脱, 从乙酸乙酯-甲醇 (V/V 10:1) 部分中分离得到 1 个已知化合物: 1; 从乙酸乙酯-甲醇 (V/V 5:1) 部分中分离得到四个已知化合物: 1, 2, 3 和 4; 从乙酸乙酯-甲醇 (V/V 1:1) 部分分离得到四个已知化合物: 5, 6, 7, 8 (图 1)。据报道, 化合物 1 (0.5 mg) 和化合物 2 (4 mg) 制成的针剂治疗风湿痛和神经痛有效, 并有抗炎作用^[3]。化合物 3 具有祛风、抗炎、止痛、祛痰作用, 能降低病人痰粘度和痰中嗜中性白细胞; 有抗肿瘤作用, 体内对小鼠淋巴白血病有活性, 体外对鼻咽癌 9KB 的 ED₅₀ 100 μ g/100 ml; 对豚鼠气管、回肠痉挛有解痉作用, 对动物有降压活性。另外, 尚有抗菌和抗真菌作用^[3]。

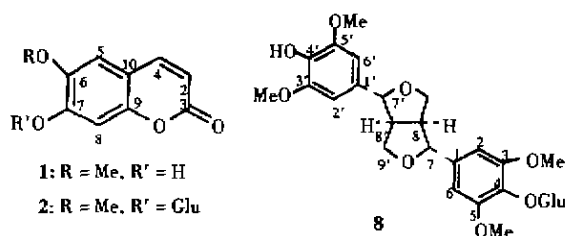


图 1 部分化合物的结构

Fig. 1 Structures of some compounds

1 实验部分

1.1 仪器

¹H NMR, ¹³C NMR 由 Bruker AM-400 和 AM-500 型核磁共振仪测定, TMS 内标, d₄-MeOH、d₅-pyridine 或 d₆-DMSO 为溶剂。质谱为 VG-3000 型, 旋光用 BUCHI 公司生产的旋光仪测定, 所有光谱数据均由昆明植物所仪器测定中心测定。LH-20 为 MERK 公司产品; 薄层层析用硅胶 G 板、GF₂₅₄ 板及柱层析用硅胶 (200~300 目) 为青岛海洋化工厂生产的产品。

1.2 提取分离

美飞蛾藤 (*Porana spectabilis* Kurz) 1997 年 10 月采自西双版纳。其茎皮 10.5 kg 用 90%~95% 的工业酒精浸泡 4 次 (10 L/次), 减压回收溶剂, 得浸膏 387 g。硅胶短柱层析, 乙酸乙酯, 乙酸乙酯-甲醇 (V/V 10:1, 5:1, 1:1) 各 5 L 洗脱, 依次分成甲、乙、丙、丁四个部分。甲部分主要含色素, 未作分离; 乙

收稿日期: 2001-06-18 修回日期: 2001-07-19

* 国家杰出青年基金资助项目 (No. 39525025)

* Financially Supported by the National Natural Science Foundation of China for Outstanding Young Scientists to X.-J. Hao) (No. 39525-25).

** 通讯联系人, E-mail: xjhao@mail.kib.ac.cn

** Author for correspondence, E-mail: xjhao@mail.kib.ac.cn

部分(10.2 g)经硅胶柱层析(50:1 CHCl₃-MeOH)得化合物(1)(2.1 g);丙部分(4.8 g)放置析出晶体,结晶部分经硅胶柱层析(10:1 CHCl₃-MeOH)得化合物 1(0.2 g)和 2(0.2 g),母液部分经硅胶柱层析(5:1 petrol.-EtOAc, 10:1 CHCl₃-MeOH)得化合物 3(47 mg)和 4(14 mg);丁部分(5.7 g)经反复硅胶柱层析(30:1:0.025→10:1:0.025 CHCl₃-MeOH-HCO₂H)及凝胶柱层析(MeOH)得化合物 5(70 mg)、6(88 mg)、7(11 mg)及 8(9 mg)。

2 化合物的鉴定

2.1 东莨菪素(Scopoletin)(1)

C₁₀H₈O₄, 绿色粉末, mp. 230~232 °C。EIMS (*m/z*, %): 192(100), 177(75), 164(54), 149(86), 121(59), 79(57), 69(81)。IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3340 (OH), 3028, 2992, 2948 (=CH), 1704(C=O), 1629 (C=C), 1608, 1566, 1511(Ar), 1291, 1140(C-O), 1018, 922, 862, 821, 746, 664, 592。¹H NMR(d₆-DMSO, 400 MHz) δ: 7.88(1 H, d, J = 9.4 Hz, H-4), 7.19(1 H, s, H-5), 6.76(1 H, s, H-8), 6.20(1 H, d, J = 9.4 Hz, H-3), 3.80(3 H, s, CH₃O)。¹³C NMR(d₆-DMSO, 100 MHz) δ: 160.7(C-2), 149.5(C-9), 151.2(C-6), 145.3(C-7), 144.5(C-4), 111.7(C-5), 110.6(C-10), 109.6(C-3), 102.8(C-8), 56.1(OCH₃)。¹³C NMR 数据与文献报道值相符^[4]。

2.2 东莨菪甙(Scopolin)(2)

C₁₆H₁₈O₉, 绿色粉末, mp. 202~204 °C。FAB⁻ MS(*m/z*, %): 354(31), 307(3), 254(2), 191(100), 176(6), 139(1)。¹H NMR(d₆-DMSO, 400 MHz) δ: 7.65(1 H, d, J = 9.4 Hz, H-4), 7.49(1 H, s, H-8), 7.03(1 H, s, H-5), 6.33(1 H, d, J = 9.4 Hz, H-3), 5.78(1 H, d, J = 7.0 Hz, H-1')。¹³C NMR(d₆-DMSO, 100 MHz) δ: 161.1(C-2), 151.3(C-7), 150.1(C-9), 147.1(C-6), 143.7(C-4), 114.1(C-3), 113.0(C-10), 109.9(C-5), 104.3(C-8), 101.9(C-1'), 79.1(C-5'), 78.5(C-3'), 74.7(C-2'), 71.2(C-2'), 62.3(C-6'), 56.3(OCH₃)。其碳谱数据与报道值一致^[5]。

2.3 咖啡酸乙酯(Ethyl 3,4-dihydroxycinnamate)(3)

C₁₁H₁₂O₄, 白色粉末, mp. 153~155 °C。FAB⁻

MS(*m/z*, %): 208(20), 207(100), 206(13), 179(2), 161(3), 135(4), 134(4), 133(4)。IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3490(OH), 1681, 1635(C=C=O), 1604, 1504(Ar), 1282, 1187(C-O), 978(E-C=C)。¹H NMR(d₆-DMSO, 400 MHz) δ: 7.96(1 H, d, J = 15.9 Hz, H-3), 7.61(1 H, d, J = 1.4 Hz, H-5), 7.22(1 H, d, J = 8.2 Hz, H-8), 7.18(1 H, dd, J = 8.2, 1.5 Hz, H-9), 6.59(1 H, d, J = 15.9 Hz, H-2), 4.22(2 H, q, J = 7.1 Hz, -OCH₂-), 1.17(3 H, t, J = 7.1 Hz, -CH₃)。¹³C NMR(d₆-DMSO, 100 MHz) δ: 167.4(C-1), 150.4(C-7), 147.8(C-6), 145.7(C-3), 127.1(C-4), 122.0(C-9), 116.8(C-8), 115.8(C-5), 115.3(C-2), 60.2(OCH₂), 14.5(CH₃)。

2.4 3,5-二羟基肉桂酸(3,5-dihydroxycinnamic acid)(4)

C₉H₈O₄, 白色粉末, mp. 242~244 °C。FAB⁻ MS(*m/z*, %): 179((M-1)⁺, 100), 157(3), 134(5), 117(40), 108(2), 96(1), 80(6)。¹H NMR(d₆-DMSO, 400 MHz) δ: 8.14(1 H, d, J = 15.8 Hz, H-3), 7.69(1 H, s, H-7), 7.28(1 H, s, H-5), 7.25(1 H, s, H-9), 6.84(1 H, d, J = 15.9 Hz, H-2)。¹³C NMR(d₆-DMSO, 100 MHz) δ: 169.7(C-1), 147.7(C-6/C-8), 145.3(C-3), 127.4(C-4), 121.8(C-7), 116.8(C-9), 115.8(C-2)。其碳谱数据与文献报道的白桦脂酸 3,5-二羟基肉桂酸酯的 3,5-二羟基肉桂酸部分值一致^[6]。

2.5 α-(D)-甲基呋喃果糖甙(Methyl α-D-frucofuranoside)(5)

C₇H₁₄O₆, 白色固体粉末。FAB⁻ MS(*m/z*, %): 913((M-1)⁺, 100)。EIMS(*m/z*, %): 163(94), 145(26), 127(41), 117(33), 103(45), 99(58), 91(82), 85(79), 73(100)。¹H NMR(CD₃OD, 500 MHz) δ: 4.02(1 H, d, J = 4.1 Hz, H-3), 3.89(1 H, dd, J = 6.4 Hz, H-4), 3.84(1 H, ddd, J = 6.3, 5.0, 3.0 Hz, H-5), 3.74(1 H, dd, J = 12.0, 3.0 Hz, H-6a), 3.70(1 H, d, J = 12.0 Hz, H-1a), 3.63(1 H, d, J = 12.0 Hz, H-6b), 3.62(1 H, d, J = 12.0 Hz, H-1b), 3.30(3 H, s, OMe)。¹³C NMR(CD₃OD, 125 MHz) δ: 109.2(C-2), 84.6(C-5), 82.5(C-3), 78.9(C-4), 62.8(C-6), 60.5(C-1), 49.0(OMe)。¹³C NMR 数据与文献报道的 α-(D)-甲基呋喃果糖甙基本相符^[7]。

2.6 β -(D)-甲基吡喃果糖甙 (Methyl β -D-frucopyranoside) (6)

$C_7H_{14}O_6$, 白色固体粉末, FAB⁻MS (m/z , %): 193((M-1)⁺, 100)。EIMS (m/z , %): 163(100), 145(5), 127(7), 91(39), 85(30), 73(28), 60(86)。¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 3.78(1 H, s, H-1a), 3.75(1 H, s, H-1b), 3.71(1 H, t, J = 1.6 Hz, H-3), 3.61(1 H, dd, J = 9.8, 3.6 Hz, H-4), 3.56(1 H, d, J = 4.0 Hz, H-5), 3.52(2 H, dd, J = 12.2, 1.8 Hz, H-6), 3.12(3 H, s, OCH₃)。 ¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 101.5(C-2), 71.5(C-3), 70.9(C-4), 70.8(C-5), 65.04(C-6), 63.0(C-1), 49.0(OCH₃)。 ¹³C NMR 数据与文献报道的 β -(D)-甲基吡喃果糖甙相符^[7]。

2.7 2, 5-二羟基苯甲酸 (2, 5-dihydroxybenzoic acid) (7)

$C_7H_6O_4$ 无色晶体, ¹H NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 8.08(1 H, d, J = 1.6 Hz, H-6), 7.37(1 H, dd, J = 8.3, 1.6 Hz, H-4), 7.17(1 H, d, J = 8.3 Hz, H-3)。¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 174.7(COOH), 156.1(C-2), 151.0(C-5), 124.0(C-4), 118.4(C-3), 116.7(C-1), 116.7(C-6)。EIMS (m/z , %): 154(M⁺, 57), 136(100), 108(61), 84(63)。其¹³C NMR 数据与文献报导的 2, 5-二羟基苯甲酸相符^[8]。

2.8 丁香脂素-4- β -D-吡喃葡萄糖甙 ((+) syringaresinol-4-O- β -(D)-glucopyranoside) (8)

$C_{28}H_{36}O_{13}$, 白色固体粉末, FAB⁺MS (m/z , %): 580(M⁺, 2), 418(5), 279(16), 186(96), 94(100)。EIMS (m/z , %): 420(51), 419(95), 236(14), 181(100), 167(83), 153(33), 151(22), 123(26), 121(19), 105(37)。¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 6.71(2 H, s, H-2 and H-6), 6.64(2 H, s, H-2' and H-6'), 4.85(1 H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 4.75(1 H, d, J = 4.6 Hz, H-7'), 4.70(1 H, d, J = 4.6 Hz, H-7), 4.27(2 H, dd, J = 7.3, 1.6 Hz, H-9_{ax} and H-9'_{ax}), 3.90(2 H, dd, J = 9.3, 3.0 Hz, H-9_{eq} and H-9'_{eq}), 3.86(6 H, s, 2 \times OCH₃), 3.84(4 H, s, 2 \times OCH₃), 3.76(1 H, dd, J = 12.0, 2.3 Hz, H-6''), 3.66

(1 H, m, H-3''), 3.44(1 H, m, H-6''), 3.40(1 H, dd, J = 6.8, 2.2 Hz, H-2''), 3.30(2 H, m, H-3'' and H-5'') 3.18(1 H, m, H-8), 3.12(1 H, m, H-8')。¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 133.2(C-1), 130.7(C-1'), 105.1(C-2, C-6), 104.8(C-2', C-6'), 154.5(C-3, C-5), 149.5(C-3', C-5'), 139.6(C-4, C-4'), 87.6(C-7), 87.2(C-7'), 55.7(C-8), 55.5(C-8'), 73.3(C-9, C-9'), 57.18(2 \times OMe), 59.0(2 \times OMe), 105.5(C-1''), 75.8(C-2''), 77.9(C-3''), 71.5(C-4''), 78.4(C-5''), 62.7(C-6'')。以上数据与文献报道的丁香脂素单糖甙相符^[9]。

致谢 光谱数据由中科院昆明植物研究所仪器组测试, 植物材料由云南热带植物园王洪高级工程师及昆明植物所方瑞珍研究员鉴定。

参考文献

- 1 方瑞征, 黄素华. 中国植物志. 北京: 科学出版社, 1979, 64(1): 32~33
- 2 朱伟明, 杨小生, 何红平, 郝小江. 搭棚藤植物中的蜕皮激素. 云南植物研究, 2000, 22(3): 351~357
- 3 孙文基, 绳金房主编. 天然活性成分简明手册. 北京: 中国医药科技出版社, 1996, 507~508
- 4 Abyshev A Z, Zmeikov V P, ¹³C NMR spectra and structure of bungeidiol and its transformation products. *Chem Nat Compd*, 1982, 18(3): 270~276
- 5 Tsukamoto H, Hisada S, Nishibe S, Coumarin and secoumarin glucosides from bark of *Olea africana* and *Olea capensis*. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(1): 396~399
- 6 谢海辉, 魏孝义, 韦璧瑜. 蒙古绣线菊化学成分的研究. 中草药, 1994, 25: 569~570
- 7 Angyal S J, Bethell G S, Conformational analysis in carbohydrate chemistry. III the ¹³C NMR spectra of the hexuloses. *Aust J Chem*, 1976, 29: 1249~1265
- 8 Scott K N, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance of Biologically Important Aromatic Acids. I. Chemical Shifts of Benzoic Acid and Derivatives. *J Am Chem Soc*, 1972, 94(24): 8564~8568
- 9 Shevchuk G V, Shashkov A S, Chirva V Ya, Glycosides of (+)-syringaresinol and 2-methylbut-3-en-2-yl β -D-glucopyranoside from the leave of *Nolina macrocarpa*. *Chem Nat Compd*, 1994, 30(6): 699~703

CHEMICAL CONSTITUENTS OF *PORANA SPECTABILIS* KURZ

ZHU Wei-ming^{1,2}, YIN Cheng-fang¹, WANG Song¹, ZUO Guo-ying¹, HAO Xiao-jiang^{1*}

(1. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China;

2. Chemistry Department of Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

Abstract From the stem bark of *Porana spectabilis* Kurz (Convolvulaceae), 8 known compounds were newly isolated. By directly comparing the spectroscopy data with those of ones in the literature, their structures were characterized as scopoletin (1), scoplin (2), ethyl caffeate (3), 3-(3,5-dihydroxyphenyl)-2*E*-propenoic acid (4), methyl α -D-frucofuranoside (5), methyl β -D-frucopyranoside (6), 2,5-dihydroxybenzoic acid (7) and (+) syringaresinol-4-O- β -D-glucopyranoside (8).

Key words *Porana spectabilis*; *Porana* Burm; Convolvulaceae; scopoletin; (+) syringaresinol-4-O- β -D-glucopyranoside

《天然产物研究与开发》杂志入选 1992 年美国《化学文摘》千名表

美国《化学文摘》，简称 CA，1907 年创刊，是国际上化学化工及相关学科最负盛名的权威性的检索刊物和数据库。

美国《化学文摘》收录了 150 多个国家近一万四千多种期刊等文献，文种达 56 种，其中所收录的化学化工文献占全世界该类文献量的 98%。据《美国化学文摘资料来源索引》统计表明，1992 年中国科技期刊（含台湾）仅有 45 种入选《CA》千名表。本刊在《CA》千名表中排名第 755 位。在我国（包括台湾）入围千名表的 45 种期刊中，列第 29 名。

《天然产物研究与开发》是 1989 年 6 月新创刊的季刊，公开发行后，迅速被《CA》收录，仅两年就跨入千名表。其后，收录率提高很快，如 1998 年 1~4 期该刊共发表论文 86 篇，被美国化学文摘收录 76 篇，收录率高达 89.5%。

《天然产物研究与开发》进入 1999 年 影响因子最高的中国科技期刊 300 名排行表

《天然产物研究与开发》从 1996 年开始被中国科学引文数据库收录为来源期刊后，1999 年已进入影响因子最高的中国科技期刊 300 名排行表，名列第 290 名，影响因子为 0.1686。（中国科技期刊研究，2001，12(2):159~160）