维普资讯 http://www.cqvip.com

[J]. 中国中药杂志,1999,24(3):131-133.
[10] 胡珊梅,张启国,袁文杰,等. 珍稀中草药金线莲的 RAPD 研究[J]. 中草药,2000,31(12):944-946.
[11] 陈林姣,屈良鹄,施苏华,等. RAPD 技术在溪黄草类原植物鉴别中的应用[J]. 中国中药杂志,1998,23(6):328-330.
[12] 张 荣,邵建本,田学明,等. RAPD 分析法对铁线莲属 7 种中药的鉴定研究[J]. 中草药,1996,27(11):686-687.
[13] 张 荣,张步振,叶 浩. 用 RAPD 分析法鉴定木蓝属生药[J]. 中国中药杂志,1997,22(2):72-73.
[14] Cheng K T, Chang H C, Su C H, *et al*. Identification of dried rhizomes of coptis species using random amplified polymorphic DNA[J]. Bot Bull Acad Sinica, 1997, 38:241-244.
[15] 王义权,周开亚. 蛇类药材的分子遗传标记鉴别的初步研究[J]. 药学学报,1997, 32(5):384-387.
[16] Cheng K T, Su C H, Chang H C, *et al*. Differentiation of genuines and counterfeits of Cordyceps species using Random Amplified Polymorphic DNA [J]. Bot Bull Acad Sinica 1997, 38:241-244.
[17] Cheng K T, Tsay H S, Chen C F, *et al*. Determination of the components in a Chinese prescription Yu-Ping-Feng-San by RAPD analysis [J]. Planta Med, 1998, 64:563-565.
[18] 黄璐琦,王 敏,周长征. RAPD 方法在药材鉴别研究中的问题及其对策[J]. 药学学报,1998,33(10):778-784.
[19] 王培训,黄 丰,周 联,等. RAPD 在商品药材中若干问题的探讨[J]. 中药新药与临床药理,1999,10:112-115.
[20] Fushimi H, Komatsu K, Isobe M, *et al*. A new approach for the identification of a Chinese Traditional Medicine, "Chuan-xiong" by 18S ribosomal RNA gene sequence [J]. Phytomedicine, 1996/97,3(4): 387-389.
[21] Fushimi H, Komatsu K, Isobe M, *et al*. Application of PC-R-RFLP and MASA analysis on 18S ribosomal RNA gene sequence for the identification of three ginseng drugs [J]. Biol Pharm Bull, 1997, 20(7): 765-769.
[22] Mizukami H. Amplification and sequence of a 5S rRNA gene spacer region from the crude drug "Angelica Root" [J]. Biol Pharm Bull, 1995, 18(9):1299-1301.
[23] Mizukami H, Shimizu R, Kohjyouma M, *et al*. Phylogenetic analysis of *Atractylodes* plants based on chloroplast trnk sequence [J]. Biol Pharm Bull, 1998, 21(5): 474-478.
[24] Kondo K, Terabayashi S, Higuchi M, *et al*. Discrimination between "Banxia (半夏)" and "Tiannanxing (天南星)" based on rbcL sequence [J]. Nat Med, 1998, 52(3): 253-258.
[25] Ma X Q, Zhu D Y, Li S P, *et al*. Authentic identification of stigma croci (stigma of crocus sativus) from its adulternats by molecular genetic analysis [J]. Planta Med, 2001, 67: 183-186.
[26] 王义权,周开亚,徐珞珊,等. 金钱白花蛇及其伪品的 cytb 基因序列分析和 PCR 鉴别研究[J]. 药学学报,1998, 33(12): 941-947.
[27] 吴 平,周开亚,徐珞珊,等. 中药材龟甲的分子鉴别研究[J]. 药学学报, 1998,33(4):304-309.
[28] 吴 平,周开亚,张朝晖,等. 海马类药材分子遗传标记鉴定研究[J]. 药学学报,1998, 33(3):226-233.
[29] 刘向华,王义权,刘忠权,等. 中药材蛇胆的 DNA 分子标记鉴定研究[J]. 药学学报,2001, 36(3):229-232.
[30] Liu Z Q, Wang Y Q, Zhou K Y, *et al*. Authentication of Chinese crude drug, gecko, by allele-specific diagnostic PCR [J]. Planta Med, 2001, 67: 385-387.
[31] Hashimoto A, Nishimura N, Kokusenya Y, *et al*. Studies on "Signal" constituents for evaluation of animal crude drugs IV: application of DNA analytical technique to quality evaluation of medicines containing animal curde drugs [J]. Nat Med, 1998, 52(1): 38-46.
[32] 橋本晶夫,西村信幸,西博行,等. 動物生藥の指標成分の探索(第 6 報)DNA 分析制劑中鹿茸確認法[J]. 藥學雜志, 1999, 119:178-183.

乌檀属植物的吲哚类生物碱成分研究进展

康文艺[1],杨小生[2], 赵 超[2],郝小江[1]
(1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室,云南 昆明 650204; 2. 贵州省中科院 天然产物化学重点实验室,贵州 贵阳 550002)

摘 要:对乌檀属植物吲哚类生物碱的植物资源、骨架结构、波谱学特征及生物活性进行了阐述,对其吲哚生物碱的植物资源进行了归纳,为其开发提供了方向。

关键词:乌檀属植物;吲哚类生物碱;苷类吲哚生物碱
中图分类号:R284.11 **文献标识码**:A **文章编号**:0253-2670(2002)08-0762-04

Advances in studies on indole alkaloids of *Nauclea* L.

KANG Wen-yi[1], YANG Xiao-sheng[2], ZHAO Chao[1], HAO Xiao-jiang[1]
(1. State Key Lab of Phytochemistry and Continued Application of Plant Resoures in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; 2. Key Lab of Chemistry for Natural Products of Guizhou and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Key words: *Nauclea* L.; indole alkaloids; glycosidic indole alkaloids

收稿日期:2001-12-14
作者简介:康文艺(1971-),男,黑龙江人,在读博士,研究方向为药用植物化学。 E-mail: kangweny@hotmail.com

维普资讯 http://www.cqvip.com

茜草科乌檀属植物约有 35 种，分布于热带亚洲、非洲和大洋洲。我国原产有药乌檀 *Nauclea officinalis* Pierre，产南部，引入栽培品种为乌檀 *N. orientalis* L.[1]。药乌檀在我国又称胆木、山熊胆、熊胆树，以枝、干、皮入药，且为乔木，高可达 5 m 以上，喜生于高山近顶或半山隐蔽潮湿地带。药乌檀性味苦、寒，清热解毒，消肿止痛。常用于感冒发热、急性扁桃体炎、咽喉炎、支气管炎、肺炎、泌尿系统感染、肠炎、痢疾、胆囊炎的治疗[2]。在国外，乌檀属植物也常见于民间用药，如产于澳大利亚和印度尼西亚等地的 *N. orientalis* 应用于减轻腹痛及伤口止痛[3]；在非洲中部和西部 *N. diderrchii* 用于治疗发烧、肠炎、胃痛及一些热带疾病。

国外对乌檀属植物生物碱化学成分、药理作用的报道较多，涉及近 10 个种，共 60 多个生物碱成分，主要是吲哚类生物碱。国外 80 年代中后期由林茂等人对药乌檀进行了研究，相继报道了树干的胆木碱庚(naucleroside)、胆木碱辛(naucleosidine)、胆木碱壬(vincoside lactam)、乌檀碱(nauceleidinal)、奎若瓦酸(quinovaic acid)、β-谷甾醇(β-sitosterol)以及黄酮类及酚类等化合物。到目前为止，未见有与此相关内容的综述及研究进展报道。本文着重从乌檀属植物吲哚生物碱成分的植物来源、骨架类型、波谱特征及生物活性进行阐述。

1 乌檀属植物吲哚生物碱成分的植物资源

国外对茜草科近 10 种属植物进行了生物碱成分的研究，这些种分别是：*Nauclea diderrichii* Merr.，*N. officinalis* Merr.，*N. otientalis* L.，*N. robinsonii* Merr.，*N. subdita* (Korth) Steud，*N. tenuiflora* (Haril) Merr. *N. esculenta* Merr.，*N. latifolia* Smith，*N. pobeguinii* Merr.，*N. pobeguinii*.。在我国除茜草科乌檀属植物外，同科其它许多属包括新乌檀属(*Neonauclea* Merr.)、水团花属(*Adina Salish*.)、帽柱木属(*Mitragyna* Korth.)、风箱树属(*Cephalanthus* L.)、团花属(*Anthocephalus* A. Rich.)等多种植物都含有与乌檀属类似的吲哚类生物碱，种属分布及种数见表 1。

表 1 乌檀属植物生物碱化学成分的植物资源分布及种数

属名	种名	种数	产地
乌檀属	药乌檀 *Nauclea officinalis* Pierre. 乌檀 *N. orientalis* L.	2	云南、海南、广西
新乌檀属	新乌檀 *Neonauclea griffithii* Merr. 无柄新乌檀 *N. sessilifolia* (Roxb.) Merr.	4	云南、台湾
水团花属	水团花 *Adinina pululifera* (Lam.) Franch. ex Drake. 细叶水团花 *A. rubella* Hance.	2	江西、浙江、贵州、广西、广东
帽柱木属	帽柱木 *Mitragyna brunonis* (Wall.) Craib. 帽蕊木 *M. diversifolia* Wall. ex G. Don Havil	2	云南
风箱树属	风箱树 *Cephalanthud occidentalis* L.	1	长江以南
团花属	团花 *Anthocephalus chinensis* (Lam.) Rich. ex Walp.	1	云南、广东、广西

2 乌檀属植物生物碱类化合物的分类及结构

国内外对乌檀属植物近 10 个种的研究中，发现了 41 个吲哚类生物碱。吲哚类生物碱又根据有无糖苷可分为 2 类：吲哚生物碱、含苷吲哚生物碱。其中绝大多数是吲哚生物碱，共 31 个，其结构式见图 1(1～31)；含苷吲哚生物碱有 10 种，其结构式见图 1(32～41)。两类吲哚类生物碱的来源及物理数据见表 2。

表 2 化合物的物理数据

序号	生物碱	mp (℃)	$[\alpha]_D$	来源	文献
1	angustine	283～284		A	5,9,10
2	angustidine	309～311		A	9,10
3	18,19-dihydro angustine			A	9
4	3,14-dihydro angustine			A	9
5	3,14,18,19-tetrahydro angustine	167～168		A	9
6	10-hydroxyangustine			A	9
7	angustoline	285	-31.5(c,1.1 pyridine)	A	5,9
8	3,14-dihydroangustoline			A	5,9
9	naucletine	300		A	5,9
10	parvine	293～295		B	13
11	nauclechine			B	4
12	decarbomethoxynauclechine			A	4
13	naufoline			A	12
14	16-methoxycarbonyl naufoline			A	12
15	16-methoxycarbonyl, 18, 19-dihydro			A	5,9
16	nauclefine	285～290		A	5,9
17	naucxlequinine	291～292		C	16
18	nauclefincine	290～291		D	8
19	nauclefoline	270～272		D	8
20	naucleidinal	203～205		D	6,8
21	17-epimernaucleidinal		+97.7(c,0.085, ETOH)	A	7,11
22	naucleonine			E	4
23	naucleonidine	233～240		C	16
24	naulafine	300		A	12
25	nauclexine			E	4
26	nauclefidine	307～309		D	8,16
27	naucleder ine			E	15
28	naucledine			E	15
29	carboline-1-carboxylic acid; me ester			E	14
30	carboline-1-carboxylic acid; Amide			E	14
31	naucxlefiline	315～317	-281(cx,0.1. EtoH)	E	14
32	10-hydroxystrictosamide		-24.2(c0.43, Me)	F	17
33	strictosamide		-67.2(c0.53, Me)	F	17
34	vincosamide	200～203	-54.9(c0.24,Me)	F	17
35′	6-*O*-acetylstritosamide		-50.5(c0.62,Me)	F	17,18
36	naucleosiide	310	-149(c0.1,Me)	D	1 7,18
37	3α-3β carboxyvincoside lactam			F	4
38	desoxycordifoline	144～146		E	12,20
39	desoxycordifoline acid	206～208	-45.7(c0.126, Me)	E	12,20
40	cadambine	150		A	12,4
41	3α-dihydrocadambine	200		A	12

注：A- *Nauclea latifolia*，B- *N. parva*，C- *N. pobequinii*，D- *N. Officinalis*，E- *N. diderrichii*，F- *N. orientalis*

3 波谱特征[5～20]

3.1 紫外光谱(UV)：乌檀属吲哚类生物碱具有十分明显的吲哚环紫外吸收峰，最大吸收波长为：223，270，280 和 289 nm。

3.2 红外光谱(IR)：乌檀属吲哚类生物碱的红外光谱中，在 3 220 cm^{-1}左右为 1 位 NH 的吸收峰，1 640 cm^{-1}为酰胺羰基吸收峰。当 R_4 为羟基时，在 3 150 cm^{-1}左右有吸收峰，16 位

维普资讯 http://www.cqvip.com

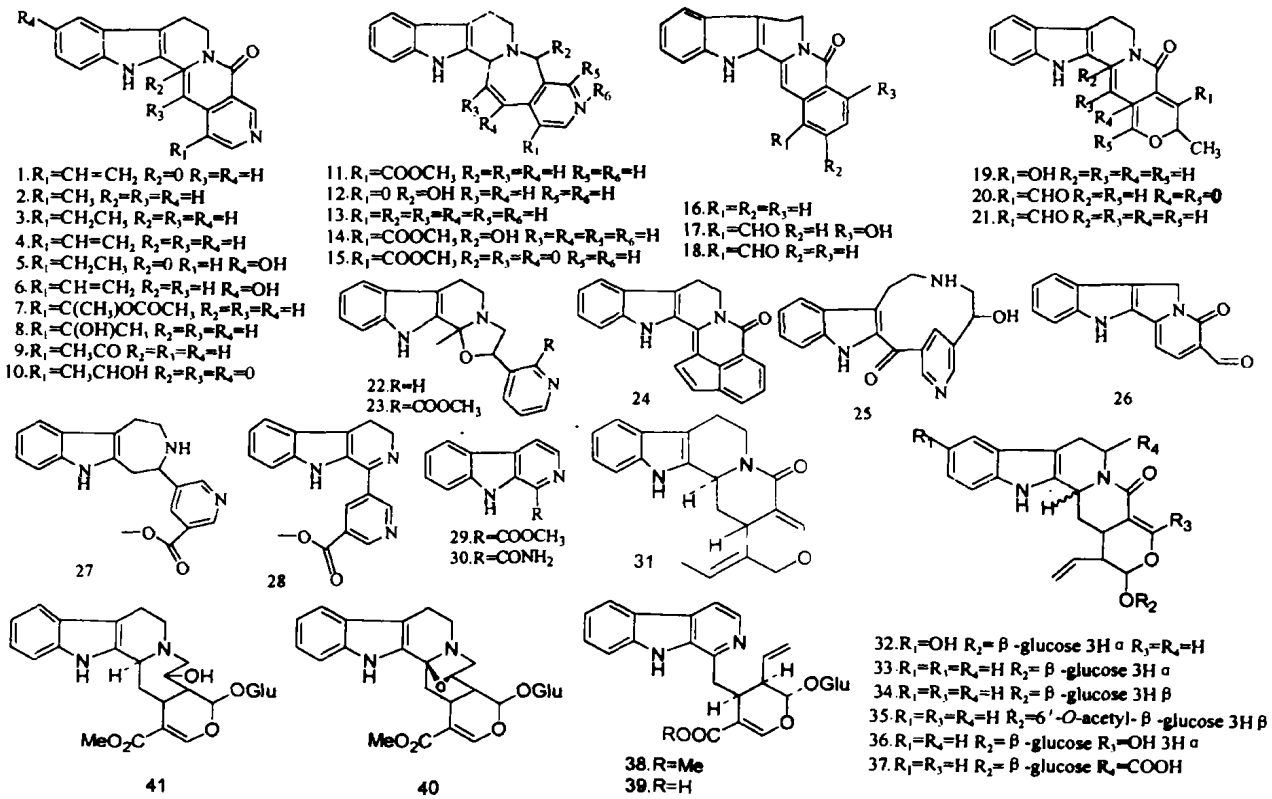

图 1 乌檀属植物生物碱化合物结构式

有羰基存在(R_1=COOMe or CHO)时，在 1 680 cm^{-1}有吸收峰。

3.3 核磁共氢谱(^{1}HNMR)：无论是苷类或非苷类乌檀属生物碱，都具有 A、B、C 3 个环(见图 2)，所以^{1}HNMR 对鉴定这一类化合物结构有着十分重要的作用。在^{1}HNMR图谱中，δ7.62 处存在 2 个双重峰，为 9,12 位上的 2 个单氢，δ7.15～7.44 处为多重峰，是 10,11 位上的 2 个氢；5 位上的氢化学位移比较明显，约在 δ4.57 左右，是 1 个三重峰；1 位 NH 上的质子出现在低场 δ8.68 处[8,16]。苷类吲哚生物碱除具备上述^{1}HNMR 特征外，在高场 δ3.07～3.25 处存在多重峰，此为糖配体上的质子峰。

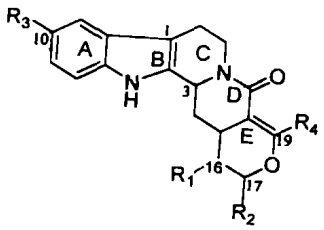

图 2 生物碱基本结构

3.4 质谱(MS)：乌檀属吲哚生物碱的质谱特征比较典型，分子离子峰多数先脱氢，然后再脱 CH_2。当连有羰基、酰基或羟基时，脱羰(减 28；减 29)或脱羟基(减 17)。

4 生物活性

乌檀属植物多数具有清热解毒，消肿止痛功效[2]。在我国已用胆木制成注射液，治疗钩端螺旋体和上呼吸道感染[21]。体外抑菌实验证明乌檀属植物的生物碱对金黄葡萄菌、枯草杆菌、大肠杆菌均有抑制作用[6]；研究还发现对抗利什原虫、疟原虫等有很高的活性，其 LC_{100}=5 μg/mL[22]；对具有治疗肺结核、肠胃炎、胃痛的 *N. latifolia* 研究中，发现其对白喉杆菌、链球菌、金黄葡萄菌、链杆菌、沙门氏菌、变形菌、黑曲霉、乳杆菌、克雷白杆菌、大肠杆菌有很好的抑制作用[3]。这些生物活性的发现，预示着本属植物及具有此类生物碱其它属植物的开发价值，以及乌檀属生物碱应用于药学上的前景。

参考文献：

[1] 侯宽昭. 中国种子植物科属辞典[M]. 北京：科学出版社，1982.

[2] 全国中草药汇编组. 全国中草药汇编[M]. 北京：人民卫生出版社，1996.

[3] Deeni Y Y, Hussain H S N. Scrieening for antimicrobial activity and for alkaloids of *Nauclea latifolia* [J]. J Ethnopharmacol, 1991, 35:91-96.

[4] David Phillipson J, Sarah R H, Colin E R. The chemic significace of alkaloids in the nauclea [J]. J Nat Prod, 1982, 45(2):145-162.

[5] Francoise H, Pierre D, Jean-Louis Pousset. Nauclefine et Naucletine de type indoloquinolizidine-isoles du *Nauclea latifolia*[J]. Phytochemistry, 1975, 14:1407-1409.

[6] 陈梦菁，侯林林. 乌檀抗菌成分的研究[J]. 植物学报，1984, 50(6), 26(3):280-282.

[7] Georges M. Alkaloids from roots of *Strychnos potatorum* [J]. Phytochemistry, 1992, 31(8):2873-2876.

[8] Lin M, Liu X, Yu D. Alkaloids of *Nauclea officinalis* [J]. Planta Med, 1984, 50(6):459-461.

维普资讯 http://www.cqvip.com

[9] Divid B R, Jahangir, Robin D, *et al*. Synthysis of Nauclea augstidine angustine (±)-13b, 14-dihydroangustine and naucafine [J]. Tetrahedron, 1974, 13: 973-978.

[10] Davidustine P J, Sarah R H. Angustine and related alkaloids from species of Mitragyna *Nauclea* Uncaria, and strchnos [J]. Phytochemistry, 1974, 13: 973-978.

[11] Francoise H, Pierre Delaveau et Jean. Nauclea et epinaucleidinal alealoides du *Nauclea latifolia* [J]. Phytochemistry, 1980, 19: 1884-1885.

[12] Hotellier F, Delaveau P et J L P. Alkaloids and glyco-alkaloids from leaves of *Nauclea latifolia* Sm [J]. Planta Med, 1979, 35:242-246.

[13] Malcolm S, Brian W. Parvinea new angustine-type and alkaloids from leaves of *Nauclea* leaves parva [J]. Phytochemistry, 1975, 14: 2691-2693.

[14] 林 茂,刘 欣,于德泉,等. 胆木新生物碱己的结构测定[J]. 药学学报,1985, 20(12):902-905.

[15] Stewart M, Gary I D, Akos S. Constituents of *Nauclea diderrichii* [J]. Can J Chem, 1976, 554:1262-1267.

[16] Edet M A. Novel nauclequinine from the root extract of *Nauclea pobequinii* Petit [J]. Indian J Chem, 1997, 36B(6):54-56.

[17] Erdelmeier C A J, Wright A D, Orijala J, *et al*. New indole alkaloid glycosides from *Nauclea orientalis* [J]. Planta Ned, 1991, 57: 149-152.

[18] 林 茂,李守珍,刘 欣,等. 胆木中两个新生物碱甙的结构研究[J]. 药学学报,1989, 24(1): 32-36.

[19] Kazuo A, Yoshikazu H, Takafumi I, *et al*. Hypotensive action of 3α-dihydrocadambine, an indole alkaloid glycoside of Uncaria Hooks [J]. Planta Med, 1985,5: 424-427.

[20] Adebowale O, Adeoye, Roger D. Desoxycordifolinic acid from *Nauclea diderrichii* [J]. Phytochemistry, 1983, 22 (9): 2097-2098.

[21] 广东省海南卫生防疫站. 胆木制剂治疗钩端螺旋体病41例疗效观察[J]. 中草药通讯,1972, 5:44-46.

[22] Lamidi M, Gasquet M, Ollivier E, *et al*. Antiparasitic studies of *Nauclea diderrichii* bark [J]. Pharm Pharmacol Lett, 1996, 6(1): 31-33.

石榴科植物化学成分及药理活性研究进展

李海霞[1,2],王 钊[1],刘延泽[2]*

(1. 清华大学 生物科学与技术系,北京 100084; 2. 河南中医学院 植化教研室,河南 郑州 450008)

摘 要:综述了石榴科植物中黄酮、鞣质、生物碱、有机酸等化学成分和其对消化系统、生殖系统的药理作用以及抗菌、抗病毒、抗肿瘤等方面的研究进展,为全面开发利用石榴科植物提供参考。

关键词:石榴科;化学成分;药理作用

中图分类号:R282.71 **文献标识码**:A **文章编号**:0253-2670(2002)08-0765-05

Progress in studies on chemical constituents and pharmacological effects of Punicaceae

LI Hai-xia[1,2], WANG Zhao[1], LIU Yan-ze[2]

(1. Department of Biological Sciences and Biotechnology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. Department of Phytochemistry, Henan College of TCM, Zhengzhou 450008, China)

Key words: Punicaceae; chemical constituents; pharmacological effect

石榴科(Punicaceae)亦称安石榴科,全世界共有1属[石榴属(*Punica* L.)],2种,产于地中海至亚洲西部地区。我国引入栽培1种——石榴 *Punica granatum* L.,在南北各省都有分布。石榴根据花的颜色以及重瓣或单瓣等特征又分为若干个栽培变种,常见的有白石榴、重瓣白石榴、月季石榴、黄石榴、玛瑙石榴等[1]。石榴的根、叶、花、果实、果皮、种子均可入药[2,3]。有关本科植物的研究大都集中在石榴这一种上,另一种几乎未见报道。石榴的研究基本上代表了石榴科植物化学成分和药理活性的研究进展。

近年来随着分离技术的提高,对其化学成分特别是其中鞣质类成分的研究有了较大进展;随着药理作用研究的深入,其药理活性也正日益受到重视。

1 化学成分

石榴所含化学成分在其不同部位有所不同。黄酮、鞣质、生物碱、有机酸和特殊结构的多元酚在果汁、果皮、叶、树皮中的分布各有偏重;石榴籽及其它部位则多含甾类、磷脂、甘油三酯等成分。

1.1 黄酮类:从石榴中已分离出的黄酮类化合物有黄酮、黄酮醇、花色素、黄烷-3-醇类等。果汁、果皮含有较多的花色素类成分而呈黄、红等颜色,并且果汁中6种花色素的含量随果实成熟程度而增加。在成熟早期,3,5-二葡萄糖苷是主要的花色素,其中飞燕草素衍生物是主要成分;在成熟后期,单

收稿日期:2001-11-09
基金项目:清华大华·香港浸会大学中药现代化研究联合实验室和清华大学985计划资助。
* 通讯作者 Tel: (010)62772240 E-mail: tcm@tsinghua.edu.cn