维普资讯 http://www.cqvip.com

150.7的碳有远程相关，δ_H 7.09与反式双键碳 δ_C 147.1及与 δ_C 111.9、116.5、150.7的碳有远程相关，δ_H 6.81分别与 δ_C 127.8、124.2、150.7、149.3的碳有远程相关；甲氧基氢信号 δ_H 3.90与 δ_C 149.3的碳有远程相关，证明甲氧基连于C-3″位。在ROESY谱中，苯环上H-2″(δ_H 7.19)与 δ_H 3.90的甲氧基氢有相关信号，说明该甲氧基与苯环上H-2″(δ_H 7.19)的空间距离靠近，进一步确定甲氧基连于C-3″位。

综合以上分析，确认化合物Ⅰ为3,5-二羟基苯基1-*O*-(6′-*O*-阿魏酰基)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷[3,5-dihydroxyphenyl 1-*O*-(6′-*O*-trans-feruloyl)-β-*D*-glucopyran oside]，为一新化合物(图1)。其碳氢信号全归属见表1。

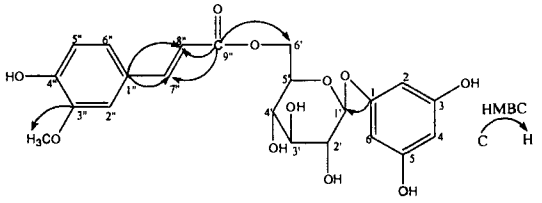

图1 化合物Ⅰ的化学结构与HMBC相关

Fig. 1 Chemical structure and key HMBC correlations of compound Ⅰ

化合物Ⅱ：白色针状结晶，mp 219～221 ℃(EtOAc)；其IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1})：3 500，3 078，1 640，1 610，1 508，1 498；NMR数据与文献[2]一致，推断化合物Ⅱ为橙皮素。

化合物Ⅲ：淡绿色针状结晶，mp 220～221 ℃(petroleum-EtOAc)；其IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1})：1 642，1 600，1 513，1 424，1 390，1 250；^{1}H-NMR和^{13}C-NMR数据与文献[3]一致，推断化合物Ⅲ为4′,5,7,8-四甲氧基黄酮。

化合物Ⅳ：无色方晶，mp 283～285 ℃(EtOAc)；其IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1})：1 765，1 715，1 315，1 290，1 270，1 170，1 035，895，880；^{1}H-NMR和^{13}C-NMR数据与文献[4]一致，推断化合物Ⅳ为柠檬苦素。

表1 化合物Ⅰ的^{1}H-NMR和^{13}C-NMR光谱数据(CD_3OD,δ)

Table 1 ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR Data of compound Ⅰ (CD_3OD,δ)

位置	氢谱	碳谱	HMBC
1	—	160.8	
2,6	6.10 (2H,d,J=2.0 Hz)	96.9	C-1,C-3,C-4,C-5
3,5	—	160.1	
4	5.96(H,t)	98.2	C-2,C-3,C-5,C-6
1′	4.84 (H,d,J=7.2 Hz)	102.1	C-1,C-2′
2′		74.8	
3′	3.32～3.48 (4H,m)	78.0	
4′		71.8	
5′		75.5	
6′	4.30 (H,dd),4.55(H,dd)	64.7	C-5′,C-9″
1″	—	127.8	
2″	7.19 (1H,d,J=1.8 Hz)	111.9	C-3″,C-4″,C-6″,C-7″
3″	—	149.3	
4″	—	150.7	
5″	6.81 (H,d,J=8.1 Hz)	116.5	C-1″,C-3″,C-4″,C-6″
6″	7.09 (H,dd,J=1.8,8.1 Hz)	124.2	C-2″,C-4″,C-5″,C-7″
7″	7.62 (H,d,J=15.9 Hz)	147.1	C-1″,C-2″,C-6″,C-8″,C-9″
8″	6.41 (H,d,J=15.9 Hz)	115.3	C-1″,C-7″,C-9″
9″	—	169.1	
OCH_3	3.90(3H,s)	56.5	C-3″

References:

[1] Zhang Y Y, Ye W C, Fan C L, *et al*. A new coumarin glucoside from the fruits of *Citrus aurantium* [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2005, 3(3): 141-143.

[2] Lin L D, Qin G W, Xu R S. Studies on chemical constituents of *Ilex centrochinensis* [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1994, 36(5): 393-397.

[3] Machida and Osawa K. The flavonoids constituents from the Peels of *Citrus hassaku* Hort. ex Tanaka [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(4): 1092-1094.

[4] Sugimoto T, Miyase T, Kuroyanagi M, *et al*. Limonoids and quinolone alkaloids from *Evodia rutaecarpa* Bentham [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(11): 4453-4461.

担子菌亮光钹菌化学成分的研究

杜建厂[1,2]，王兴娜[1,2,3]，谭仁祥[1]，刘吉开[2*]

(1. 南京大学生命科学院，江苏 南京 210093；2. 中国科学院昆明植物研究所，云南 昆明 650204；
3. 中国科学院上海药物研究所 药物发现与设计中心，上海 201203)

摘 要：目的 研究亮光钹菌 *Coltricium nitidum* 子实体的化学成分。**方法** 氯仿-甲醇混合溶剂(1∶1)浸泡提取，

收稿日期：2006-02-28
基金项目：国家自然科学基金资助项目(30470027)
作者简介：杜建厂(1975－)，南京大学生命科学院在读博士。 E-mail：changzi75@hotmail.com
*通讯作者 刘吉开 E-mail：jkliu@mail.kib.ac.cn

维普资讯 http://www.cqvip.com

浓缩提取液，所得浸膏经硅胶、反相硅胶(RP-8)、Sephadex LH-20、D101 大孔树脂、MCI 树脂等多种材料进行分离，并通过波谱学方法鉴定化合物的结构。**结果** 分离鉴定了 8 个化合物，分别为 3-羟基丁酰胺(Ⅰ)、邻苯二酚(Ⅱ)、肉齿菌素 A(sarcodonin A，Ⅲ)、24-亚甲基-羊毛甾-7，9(11)-二烯-3-醇(Ⅳ)、麦角甾-5，8-过氧-6，22-二烯-3-醇(Ⅴ)、麦角甾-5，7，22-三烯-3-醇(Ⅵ)、麦角甾-7，22-二烯-3β-葡萄糖苷(Ⅶ)、(4*E*，8*E*)-*N*-*D*-2′-hydroxy-palmitoyl-1-*O*-β-*D*-glycopyranosyl-9-methyl-4，8-sphingadienine(Ⅷ)。**结论** 所有化合物均为首次从该高等真菌中获得。

关键词：亮光钹菌；担子菌；多孔菌科

中图分类号：R284.1 **文献标识码**：A **文章编号**：0253－2670(2006)09－1297－04

Chemical constituents of basidiomycete *Coltricium nitidum*

DU Jian-chang[1,2], WANG Xing-na[1,2,3], TAN Ren-xiang[1], LIU Ji-kai[2]

(1. College of Biological Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; 3. Drug Discovery and Design Center, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Coltricium nitidum*. **Methods** The compounds were isolated by silica gel, Sephadex LH-20, RP-8, MCI gel, and D101 macroporous resin. Their structures were elucidated by spectral methods. **Results** The compounds were isolated and identified as 3-hydroxybutanoic amide (Ⅰ), 1, 2-bezenediol (Ⅱ), sarcodonin A (Ⅲ), 24-methylene-3-ol-lanosta-7, 9(11)-dien (Ⅳ), ergost-5, 8-epidioxy-6, 22-dien-3-ol (Ⅴ), ergosta-5, 7, 22-trien-3-ol (Ⅵ), ergosta-7, 22-dien-3β-ol-glycoside (Ⅶ), and (4*E*, 8*E*)-*N*-*D*-2′-hydroxy-palmitoyl-1-*O*-β-*D*-glyco-pyranosyl-9-methyl-4,8-sphingadienine(Ⅷ). **Conclusion** All the compounds are isolated from this high fungus for the first time.

Key words: *Coltricium nitidum*; basidiomycete; Polyporaceae

亮光钹菌是多孔菌科钹孔菌高等真菌，夏秋季生长在松林地上[1]，其化学成分国内外均未见报道。为寻找云南高等真菌中天然生物活性物质，笔者对亮光钹菌的化学成分做了详细调查，用等量氯仿甲醇浸泡提取，分离鉴定了 8 个化合物，分别为 3-羟基丁酰胺(Ⅰ)、邻苯二酚(Ⅱ)、肉齿菌素 A(sarcodonin A，Ⅲ)、24-亚甲基-羊毛甾-7，9(11)-二烯-3-醇(Ⅳ)、麦角甾-5，8-过氧-6，22-二烯-3-醇(Ⅴ)、麦角甾-5，7，22-三烯-3-醇(Ⅵ)、麦角甾-7，22-二烯-3β-葡萄糖苷(Ⅶ)、(4*E*，8*E*)-*N*-*D*-2′-hydroxy-palmitoyl-1-*O*-β-*D*-glyco-pyranosyl-9-methyl-4，8-sphingadienine(Ⅷ)。

1 仪器与材料

Bruker AM－400 核磁共振仪(TMS 做内标)，VG Autospec－3000 质谱仪。Sephadex LH-20，RP-8，MCI 树脂，D101 大孔树脂，柱色谱及薄色谱硅胶。新鲜的亮光钹菌子实体在 2004 年收集于云南哀牢山，由中国科学院昆明植物研究所臧穆研究员鉴定，标本存放在中国科学院昆明植物研究所的标本馆内。

2 提取与分离

新鲜的亮光钹菌子实体干燥粉碎(766 g)，在室温下用氯仿-甲醇(1∶1)混合溶剂提取 5 次，滤液经减压浓缩得 70 g 浸膏。经硅胶柱分离，氯仿-甲醇梯度洗脱，得 3 个组分。组分Ⅰ(纯氯仿)经硅胶柱色谱反复洗脱得化合物Ⅰ、Ⅱ。组分Ⅱ(氯仿-甲醇 96∶4)经硅胶和 Sephadex LH-20 柱色谱反复洗脱并通过薄层制备得到化合物Ⅲ～Ⅵ。组分Ⅲ(氯仿-甲醇 92∶8 及以后极性)能完全溶于水，将水溶液先用 D101 大孔树脂柱洗至无糖，再分别用 50%乙醇、无水乙醇冲洗。乙醇部分继续用 MCI 树脂柱进行色谱，分别用 60%甲醇和纯甲醇进行洗脱，甲醇部分再进行硅胶柱色谱，用氯仿-甲醇-水 10∶1∶0.01 洗脱得化合物Ⅶ，氯仿-甲醇-水 9∶1∶0.01 洗脱得化合物Ⅷ。

3 鉴定

化合物Ⅰ：白色胶冻样固体，^{13}C-NMR($CDCl_3$，100 MHz)δ：169.1(s，C-1)，40.8(t，C-2)，67.6(d，C-3)，19.8(q，C-4)。^{1}H-NMR($CDCl_3$ 400 MHz)δ：2.51(1H，dd，H-2a)，2.52(1H，dd，H-2b)，5.24(1H，m，H-3)，1.26(1H，d，H-4)。EI-MS 显示 103 $[M]^+$，86$[M-H_2O+H]^+$，69$[M-H_2O-NH_2]^+$，根据以上数据，鉴定化合物Ⅰ为 3-羟基丁酰胺(3-hydroxybutanoic amide)，这与文献相符[2]。

维普资讯 http://www.cqvip.com

化合物Ⅱ：无色晶体，^{13}C-NMR（$CDCl_3$，100 MHz）δ：133.9（s，C-1 and 2），126.2（d，C-3 and 6），128.3（d，C-4 and 5）。^{1}H-NMR（$CDCl_3$，500 MHz）δ：7.49（2H，H-3 and 6），7.86（2H，H-4 and 5）。正离子FAB-MS显示111[M^+]，相对分子质量推定为110。根据以上数据，化合物Ⅱ鉴定为邻苯二酚（1，2-bezenediol）[3]。

化合物Ⅲ：黄绿色糖浆，^{1}H-NMR（$CDCl_3$，500 MHz）δ：1.76（2H，m，H-1），2.40（2H，m，H-2），2.53（1H，m，H-7a），1.36（1H，dt，J=14.0，3.6 Hz，H-7b），1.69（2H，m，H-8），6.19（1H，d，J=8.2 Hz，H-10），6.84（1H，dd，J=8.5，2.4 Hz，H-11），3.15（1H，dd，J=18.2，5.8 Hz，H-13a），2.54（1H，br.d，J=18.2 Hz，H-13b），3.73（1H，d，J=5.2 Hz，H-14），9.45（1H，s，H-15），0.95（3H，s，H-16），1.03（3H，s，H-17），2.96（1H，m，H-18），0.97（3H，d，J=4.7 Hz，H-19），3.59（1H，dd，J=2.2 Hz，H-20a），3.57（1H，dd，J=3.8 Hz，H-20b）。^{13}C-NMR（$CDCl_3$，100 MHz）δ：38.2（t，C-1），29.2（t，C-2），140.9（s，C-3），146.7（s，C-4），138.1（s，C-5），48.3（s，C-6），33.6（t，C-7），36.3（t，C-8），49.5（s，C-9），119.7（d，C-10），144.2（d，C-11），154.0（s，C-12），29.3（t，C-13），74.0（d，C-14），194.1（d，C-15），26.4（q，C-16），24.2（q，C-17），35.2（d，C-18），15.8（q，C-19），66.4（t，C-20）。EI-MS显示316[$M]^+$，根据以上数据，化合物Ⅲ鉴定为sarcodonin A[4]。

化合物Ⅳ：白色固体，^{13}C-NMR（$CDCl_3$，100 MHz）δ：36.2（t，C-1），28.1（t，C-2），78.9（d，C-3），39.4（s，C-4），49.8（d，C-5），2.9（t，C-6），120.2（d，C-7），142.7（s，C-8），145.9（s，C-9），38.6（s，C-10），116.3（d，C-11），36.2（t，C-12），41.5（s，C-13），49.6（s，C-14），31.4（t，C-15），27.7（t，C-16），49.1（d，C-17），15.6（q，C-18），22.7（q，C-19），156.8（s，C-24），33.7（d，C-25），21.9（q，C-26），21.8（q，C-27），105.9（t，C-31），^{1}H-NMR（$CDCl_3$，500 MHz）δ：3.24（1H，m，H-3），5.31（1H，d，J=6.0 Hz，H-7），5.47（1H，d，J=5.5 Hz，H-11），4.71，4.66（each 1H，s，H-31）。EI-MS显示424[$M]^+$，根据以上数据，化合物Ⅳ鉴定为24-亚甲基-羊毛甾-7，9（11）-二烯-3-醇（24-methylene-lanosta-7，9（11）-dien-3-ol）[5]。

化合物Ⅴ：无色针状晶体，将^{1}H-NMR，^{13}C-NMR数据与文献比对[5]，化合物Ⅴ鉴定为麦角甾-5，8-过氧-6，22-二烯-3-醇（ergost-5，8-epidioxy-6，22-dien-3-ol）。

化合物Ⅵ：无色针状晶体，^{13}C-NMR（$CDCl_3$，100 MHz）δ：141.3（s，C-8），140.8（s，C-5），136.1（d，C-22），132.2（d，C-23），119.6（d，C-6），117.2（d，C-7），69.9（d，C-3），56.0（d，C-17），54.8（d，C-），46.7（d，C-9），43.1（d，C-24），43.1（d，C-13），42.0（t，C-4），40.7（d，C-20），39.4（t，C-12），39.0（t，C-1），37.5（s，C-10），33.4（d，C-25），33.0（t，C-2），28.7（t，C-16），23.4（t，C-15），21.5（t，C-11），21.4（q，C-21），20.2（q，C-27），19.8（q，C-26），17.8（q，C-28），16.6（q，C-19），12.2（q，C-18）。EI-MS显示396[$M]^+$。根据以上数据，化合物Ⅵ鉴定为麦角甾-5，7-22-三烯-3-醇（ergost-5，7，22-trien-3-ol）[6]。

化合物Ⅶ：白色固体，^{13}C-NMR（$CDCl_3$，100 MHz）δ：139.6（s，C-8），136.2（d，C-22），132.2（d，C-23），117.9（d，C-7），77.2（d，C-3），56.2（d，C-17），55.3（d，C-14），49.7（d，C-9），43.5（s，C-13），43.1（d，C-24），40.8（d，C-20），40.3（d，C-5），39.7（t，C-12），37.4（t，C-1），34.8（t，C-4），34.6（s，C-10），33.4（d，C-25），30.1（t，C-2），30.1（t，C-6），28.5（t，C-16），23.3（t，C-15），21.8（t，C-11），21.4（q，C-21），20.2（q，C-27），19.9（q，C-26），17.9（q，C-28），13.1（q，C-19），12.3（q，C-18），102.3（d，C-1′），78.7（d，C-5′），78.5（d，C-3′），71.9（d，），75.4（d，C-2′），63.0（t，C-6′）。EI-MS显示560[$M]^+$，398[M－162]$^+$，根据以上数据，化合物Ⅶ鉴定为麦角甾-7，22-二烯-3β-葡萄糖苷（ergosta-7，22-dien-3β-ol glycoside）[7]。

化合物Ⅷ：白色固体，^{13}C-NMR（$CDCl_3$，100 MHz）δ：177.1（s，C-1），73.1（d，C-2），35.8（t，C-3），69.7（t，C-1′），54.6（d，C-2′），72.9（d，C-3′），124.7（d，C-4′），134.5（d，C-5′），32.9（t，C-6′），33.6（t，C-7′），130.9（d，C-8′），136.6（s，C-9′），40.7（t，C-10′），23.6～30.3～30.7（t，C-11′～17′ and 4～5），16.6（q，C-19′），14.4（q，C-16 and 18′），104.5（d，C-1″），77.8（d，C-3″），77.8（d，C-5″），74.9（d，C-2″），71.5（d，C-4″），62.7（t，C-6″），FAB-MS（neg.）：727[M^-]，565，312。根据以上数据，化合物Ⅷ鉴定为（4*E*，8*E*）-*N*-*D*-2′-hydroxy-palmitoyl-1-*O*-β-*D*-glyco-pyranosyl-9-methyl-4，8-sphingadienine[7]。

References:

[1] Fan S Q. *Fungi in Tibet*（西藏真菌）[M]. Beijing: Science Press, 1983.

[2] *Aldrich Library of ^{13}C and ^{1}H FT NMR Spectra* [S]. 1992.

[3] *Aldrich Library of ^{13}C and ^{1}H FT NMR Spectra* [S]. 1992.

[4] Hisao S, Takashi T. Isolation and characterization of new

维普资讯 http://www.cqvip.com

bitter diterpenoids from the fungus *Sarcodon scabrosus* [J]. *Agric Biol Chem*, 1989, 53(12): 3373-3375.

[5] Keller A C, Maillard M P, Hostettmann K. Antimicrobial steroids from the fungus *Fomitopsis pinicola* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(4): 1041-1046.

[6] William B S. The carbon-13 spectra of steroids on the way to Ecdysone [J]. *Org Magn Reson*, 1977, 9: 644-648.

[7] Takaishi R, Ohashi T, Tomimatsu T. Ergosta-7, 22-dien-3β-ol glycoside from *Tylopilus neofelleus* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(3): 945-947.

荨麻抗风湿活性部位的化学成分研究

王梦月[1]，卫莹芳[2]，李晓波[1]

(1. 上海交通大学药学院，上海 200240；2. 成都中医药大学药学院，四川 成都 610075)

摘 要：目的 研究荨麻抗风湿活性部位的化学成分。**方法** 运用柱色谱、制备型薄层色谱等方法对荨麻抗炎镇痛的活性部位进行分离；运用 UV、IR、MS、NMR 等方法进行结构鉴定。**结果** 从活性部位中分离并鉴定了 12 个成分，分别为槲皮素(quercetin，Ⅰ)、山柰酚(kaempferol，Ⅱ)、山柰酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(kaempferol-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside，Ⅲ)、槲皮素-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(quercetin-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside，Ⅳ)、咖啡酸(caffeic acid，Ⅴ)、绿原酸(chlorogenic acid，Ⅵ)、东莨菪苷(scopolin，Ⅶ)、东莨菪内酯(scopoletin，Ⅷ)、山柰酚-3-*O*-β-*D*-芸香糖苷(kaempferol-3-*O*-rutinoside，Ⅸ)、槲皮素-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(quercetin-7-*O*-β-*D*-glucopyranoside，Ⅹ)、异鼠李素-3-*O*-β-*D*-芸香糖苷(isorhamnetin-3-*O*-β-*D*-rutinoside，Ⅺ)、β-谷甾醇(β-sitosterol，ⅩⅡ)。**结论** 化合物Ⅰ～Ⅺ均为首次从荨麻中分得，其中化合物Ⅶ、Ⅹ、Ⅺ均为首次从荨麻属植物中分得。

关键词：荨麻；分离；鉴定

中图分类号：R284.1 **文献标识码**：A **文章编号**：0253-2670(2006)09-1300-04

Chemical constituents of antirheumatism fraction from *Urtica fissa*

WANG Meng-yue[1], WEI Ying-fang[2], LI Xiao-bo[1]

(1. School of Pharmacy, Shanghai JiaoTong University, Shanghai 200240, China; 2. School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 610075, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the EtOAC soluble fraction from *Urtica fissa* with obviously anti-inflammatory and analygestic effect. **Methods** The compounds were isolated by polyamide and silical gel colum chromatography and identified by UV, IR, NMR, and MS. **Results** Twelve compounds were isolated from *U. fissa* and identined as quercetin (Ⅰ), kaempferol (Ⅱ), kaempferol-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside (Ⅲ), quercetin-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside (Ⅳ), caffeic acid (Ⅴ), chlorogenic acid (Ⅵ), scopolin (Ⅶ), scopoletin (Ⅷ), kaempferol-3-*O*-rutinoside (Ⅸ), quercetin-7-*O*-β-*D*-glucopyranoside (Ⅹ), isorhamnetin-3-*O*-β-*D*-rutinoside (Ⅺ), β-sitosterol (ⅩⅡ). **Conclusion** Compounds Ⅰ—Ⅺ are all isolated from *U. fissa* for the first time and compounds Ⅶ, Ⅹ, and Ⅺ are found in plants of *Urtica* L. for the first time also.

Key words: *Urtica fissa* E. Pritz.; isolation; identification

荨麻为荨麻科植物荨麻 *Urtica fissa* E. Pritz. 的干燥全草，始载于《图经本草》，为一常用的民族药和民间药，汉族、羌族、彝族、维吾尔族、布依族等广泛用于风湿性关节炎、类风湿性关节炎等病的治疗，疗效确切，且无明显的毒副作用[1]。关于荨麻有效成分研究尚未见报道，有关化学成分的研究成分也仅有少量文献报道[2]；同时目前荨麻药材也缺乏质量控制指标，因此寻找荨麻有效成分具有十分重要的意义。前期研究证实，荨麻确有显著的抗炎、镇痛作用[3]，因此以抗炎镇痛作用为导向对荨麻的活性部位进行了跟踪，确定了荨麻抗炎镇痛的活性部位，并对活性部位进行了化学成分研究，从中分离并鉴定

收稿日期：2006-02-28
基金项目：上海市卫生局资助项目；四川省中医药管理局资助项目
作者简介：王梦月，男，中药学博士，讲师。 Tel：(021)34205222(O) E-mail：mywang@sjtu.edu.cn