维普资讯 http://www.cqvip.com

[11] 邓松之,等. 南海柳珊瑚 *Menella Spinfera Kukenthal* 的化学成分研究. 中国应用化学,1997,14(5):80.
[12] 邓松之,等. 南海柳珊瑚 *Isis. sp.* 的化学成分研究. 天然产物研究与开发,1994,6(1):31.

(2005-12-29 收稿)

Chemical Constituents from the South China Sea Gorgonian Coral *Subergorgia reticulata*

YANG Jin, QI Shu-hua, ZHANG Si, LI Qing-xin
(Guangdong Key Lab of Marine Materia Medica, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China)

Abstract Nine compounds, cholesterol (1), ergostra-7,22-diene-3β,5α,6β-triol (2), cholesta-7,22-diene-3β,5α,6β-triol (3),5,8-epidioxycampesta-6,22-dien-3-ol (4), batyl alcohol (5), theine (6),thymine (7), uracil (8), guanine (9), were isolated from the South China Sea gorgonian coral *Subergorgia reticulata* and their structures elucidated on the basis of spectral data. All of these compounds were isolated for the first time from this gorgonian coral.

Key words *Subergorgia reticulata*; Chemical constituents

帽蕊木化学成分研究

康文艺[1,2],张百让[1],许启泰[1],李 黎[1],郝小江[2]
(1. 河南大学天然药物研究所,河南开封475004; 2. 中国科学院昆明植物研究所,云南昆明650204)

摘要 从帽蕊木(*Mitragyna rotundifolia* Kuntze)的茎皮乙醇提取物乙醇乙酯部分和正丁醇部分分离得到12个化合物,经波谱分析鉴定分别为β-胡萝卜甙(1),3,4-二羟基苯甲酸(2),β-谷甾醇(3),莨菪亭(4),3,4,5-三甲氧基苯醇-1-葡萄糖甙(5),蒲公英赛醇(6),3-羟基-4-甲氧基苯甲酸(7),3-羟基-4-甲氧基苯甲酸(8),咖啡酸(9),Gambirine (10), Gambireine (11),1,1-dimetheyl-2-acetl-diethyl ether (12)。这些化合物均为首次从该属植物中分离得到。

关键词 帽蕊木;茜草科;生物碱
中图分类号:R284.2/R284.1 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4454(2006)06-0557-04

帽蕊木(*Mitragyna rotundifolia* Kuntze.)为茜草科(Rubiaceae)帽蕊木属(*Mitragyna* L.)植物。本属植物多为乔木,约有10种,非洲分布4种,亚洲6种。分布在印度、孟加拉、缅甸、泰国和老挝等国家[1~3]。我国仅有1种,产于云南南部,海拔1 000 m处的密林中[4,5]。帽蕊木属是一类比较特殊的植物,它的叶子具有相当于麻醉剂的作用。为此泰国和马来西亚政府规定该植物的使用属于违法[6]。在20世纪六七十年代,帽蕊木属植物的研究主要集中在吲哚类生物碱成分上,药理研究也相当明确,主要集中在抗肿瘤、心血管疾病和抗菌活性[7~9]。

我们对产于云南西双版纳地区的帽蕊木进行了生物活性与化学成分的研究,其茎皮乙醇提取物具有抑制P388小鼠白血病和A-549人肺腺癌细胞株活性;并对从乙醇提取物中分离的化合物进行了抗金黄色葡萄球菌敏感菌株、结核杆菌敏感菌株和耐药金黄色葡萄球菌活性试验,未发现所分离得到的化合物具有这些活性。本实验报道了从帽蕊木中经过硅胶柱色谱和Sephadex LH-20纯化得到的12个化合物。根据光谱数据和理化性质测定,分别鉴定为β-胡萝卜甙(1),3,4-二羟基苯甲酸(2),β-谷甾醇(3),莨菪亭(4),3,4,5-三甲氧基苯醇-1-葡萄糖甙(5),蒲公英赛醇(6),3-羟基-4-甲氧基苯甲酸(7),3-羟基-4-甲氧基苯甲酸(8),咖啡酸(9),Gambirine (10), Gambireine (11),1,1-dimetheyl-2-acetl-diethyl ether (12)。以上化合物均为首次从本属中分离得到。

1 仪器与材料

XRC-1型显微熔点测定仪(温度未校正),Bio-Rad FTS-135红外光谱仪,UV-210紫外光谱仪,Bruker Am-400超导核磁共振仪;Fonnegan-4510质谱仪。柱层析材料为青岛海洋化工厂生产的200-300目及4μ硅胶;薄层层析材料为青岛海洋化工厂生产的GF_{254}硅胶板,Sephadex LH-20(瑞典Pharmacia公司)。帽蕊木于2000年5月采自云南省西双版纳地区,经中国科学院昆明植物所彭华研究员鉴定为茜草科帽蕊木属植物,标本见于中国科学院昆明植物所标本馆(KUN No 0334819)。

维普资讯 http://www.cqvip.com

2 提取与分离

帽蕊木茎皮(6.4 kg)粉碎后,用95%乙醇室温下冷浸3次,每次7天。回收乙醇,将浸膏悬浮于水中,依次用乙酸乙酯和正丁醇萃取。乙酸乙酯部分60 g经过多次硅胶柱色谱和Sephadex LH-20纯化得到化合物2(32 mg),3(103 mg),4(24 mg),6(13 mg),7(28 mg),8(32 mg),9(25 mg)。正丁醇部分44 g经过硅胶柱色谱及Sephadex LH-20纯化得到化合物1(209 mg),5(54 mg),10(12 mg),11(24 mg),12(36 mg)。

3 结构鉴定

化合物1:白色无定形粉末。Negative FAB-MS m/z(%):575(M^{-1},37),406(2),311(3)。^{1}H NMR(400 MHz,C_5D_5N)δ:5.38(1 H,d,J=1.6Hz,H-6),5.06(1H,d,J=7.8Hz,H-1),4.54(1H,d,J=12.1Hz,H-6,a),4.28(2H,m,H-3′,4′),4.10(1H,t,J=8.0Hz,H-2′),4.04(1H,m,H-5′),0.92(3H,d,J=7.0Hz,H-26),0.90(3H,d,J=7.0Hz,H-27),0.88(3H,t,J=8.5Hz,H-29),0.86(3H,s,H-19),0.82(3H,d,J=8.0Hz,H-21),0.67(3H,s,H-18)。^{13}C NMR(100 MHz,C_5D_5N)δ:33.4(t,C-1),31.5(t,C-2),73.5(d,C-3),42.3(t,C-4),140.5(s,C-5),121.2(d,C-6),29.3(t,C-7),31.9(d,C-8),49.6(d,C-9),36.4(s,C-10),20.6(t,C-11),28.7(t,C-12),41.9(s,C-13),56.2(d,C-14),23.9(t,C-15),38.3(t,C-16),55.5(t,C-17),11.8(d,C-18),100.8(d,C-1′),75.3(d,C-2′),78.1(d,C-3′),71.7(d,C-4′),78.4(d,C-5′),62.8(t,C-6′)。

化合物2:白色固体,mp 195-197℃。EIMS m/z(%):154(M^+,100),137(87),109(17),81(10),63(9),53(12)。^{1}H NMR(400MHz,CD_3COCD_3)δ:7.33(1H,d,J=0.8Hz,H-2),7.30(1H,d,J=8.0Hz,H-6),6.70(1H,d,J=8.0Hz,H-5)。^{13}C NMR(100 MHz)δ:124.9(s,C-1),118.6(d,C-2),147.1(s,C-3),152.6(s,C-4),116.8(d,C-5),124.3(d,C-7),171.4(s,C-8)。以上波谱数据与文献值一致[10]。

化合物3:mp 135-137℃。EIMS m/z(%):414(M^+,100),369(41),329(24),300(64),271(68),255(83),231(34),213(56),145(76),95(93)。^{13}C-NMR(100 MHz)δ:32.3(t,C-1),31.7(t,C-2),70.1(d,C-3),42.3(t,C-4),140.8(s,C-5),121.7(d,C-6),31.9(t,C-7),31.9(d,C-8),50.1(d,C-9),36.4(s,C-10),21.4(t,C-11),28.3(t,C-12),45.8(s,C-13),56.8(d,C-14),24.3(t,C-15),39.8(t,C-16),56.4(d,C-17),11.9(q,C-18),19.0(q,C-19),36.2(d,C-20),18.8(q,C-21),26.1(t,C-22),34.0(t,C-23),42.3(d,C-24),23.1(q,C-25),12.0(d,C-26),29.2(q,C-27),19.8(t,C-28),19.4(q,C-29)。以上波谱数据与文献值一致[11]。

化合物4:浅黄色晶体(氯仿),mp 231-232℃。EIMS m/z(%):192(M^+,100),177(31),164(16),149(24),121(10)。^{1}H NMR(400MHz,CD_3COCD_3)δ:7.65(1H,s,H=6),7.22(1H,d,J=9.34,H-3),6.33(1H,s,H-9),6.13(1H,d,J=9.34,H-4),3.54(3H,s,OCH3)。^{13}C NMR(100 MHz,CD_3COCD_3)δ:160.7(s,C-2),111.6(d,C-3),143.3(d,C-4),108.7(d,C-5),145.4(s,C-6),150.3(s,C-7),103.3(d,C-8),152.2(s,C-9),110.3(s,C-10),55.4(q,OCH_3)。以上波谱数据与文献值一致[10]。

化合物5:白色粉末。Negative FAB-MS m/z(%):345(M^{-1},87),184(21),168(40)。^{1}H NMR(400MHz,C_5D_5N)δ:5.5q(1H,d,J=7.3Hz,H-1′,),4.63,4.60(2H,dd,J=1.8,11.8Hz,H-6′),3.82,3.84(9H,OCH_3),6.82(2H,s,H-2,H-6)。^{13}C-NMR(100 MHz,C_5D_5N)δ:133.9(s,C-1),95.4(d,C-2,6),154.3(s,C-3,5),155.3(s,C-4),56.0(q,2×OCH_3),62.6(q,OCH_3),103.0(d,C-1′),75.1(d,C-2′),78.7(d,C-3′),71.7(d,C-4′),79.2(d,C-5′),62.6(t,C-6′)。以上波谱数据与文献值一致[11]。

化合物6:无色针晶(丙酮),mp 255-257℃。EI-MS m/z(%):426(M,100),411(65),393(14),272(6),257(12),218(70),203(54),189(46)。^{1}H-NMR(400MHz,$CDCl_3$)δ:5.50(1H,dd,J=5.30,3.0Hz,H-6),3.13(1H,dd,J=10.6,5.0Hz,H-3),1.03,0.92,0.89,0.88,0.85,0.78,0.75(each 3H,s,CH_3)。^{13}C-NMR(100 MHz,$CDCl_3$)δ:37.9(t,C-1),26.9(t,C-2),78.9(d,C-3),39.04(s,C-4),55.5(d,C-5),18.7(t,C-6),35.1(t,C-7),38.7(s,C-8),48.7(d,C-9),37.7(s,C-10),17.5(t,C-11),36.6(t,C-12),37.7(s,C-13),158.1(s,C-14),116.8(d,C-15),36.6(t,C-16),37.9(s,C-17),49.1(d,C-18),41.3(t,C-19),29.3(s,C-20),33.7(t,C-21),33.3(t,C-22),27.8(q,C-23),15.4(q,C-24),15.3(q,C-25),29.7(q,C-26),25.4(q,C-27),29.9(q,C-28),33.3(q,C-29),21.3(q,C-30)。以上波谱数据与文献值一致[12]。

化合物7:无色针状晶体(丙酮)。EI-MS m/z(%):168(M^+,100),153(80),125(20)。^{1}H NMR

维普资讯 http://www.cqvip.com

(400MHz, CD Cl_3) δ: 7.54 (1H, d, J = 2Hz, H-2), 6.91 (1H, d, J = 8.4Hz, H-5), 7.58 (1H, dd, J = 8.4Hz, H-6)。^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 122.8 (s, C-1), 124.8 (d, C-2), 147.9 (s, C-3), 151.9 (s, C-4), 113.3 (d, C-5), 113.3 (d, C-6), 167.4 (s, C-O)。以上波谱数据与文献值一致[13]。

化合物8:白色晶体(氯仿)。EI-MS m/z(%): 168(M^+, 85), 153 (77), 125 (64), 108 (34), 97 (100), 79(66), 63(60)。^{1}H NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ: 8.16(1H, dd, J = 8.0, 2.3Hz, H-2), 7.30(1H, d, J = 8.0Hz, H-3), 8.07 (1H, d, J = 2.3Hz, H-6)。^{13}C-NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ: 125.0 (s, C-1), 125.0 (d, C-2), 113.9 (d, C-3), 152.8 (s, C-4), 148.4 (s, C-5), 116.2 (d, C-6), 169.3 (s, C-O)。以上波谱数据与文献值一致[13]。

化合物9:白色针晶。EI-MS m/z (%): 180 (M^+, 3), 154(100), 137(97), 109(66), 97(23), 81 (54)。^{1}H NMR(400MHz, C_5D_5N) δ: 7.04 (1H, d, J = 1.8Hz, H-2), 6.78 (1H, d, J = 8.0Hz, H-5), 6.93 (1H, dd, J = 8.0, 1.8Hz, H-6), 7.54 (1H, d, J = 16.0Hz, H-7), 6.25 (1H, d, J = 16.0Hz, H-8)。^{13}C-NMR (100 MHz, C_5D_5N)) δ: 127.7 (s, C-1), 116.5 (d, C-2), 146.7 (s, C-3), 149.4 (s, C-4), 114.9 (d, C-5), 112.9 (d, C-6), 146.9 (d, C-7), 115.2 (d, C-8), 168.8 (s, C-9)。以上波谱数据与文献一致[13]。

化合物10:无色固体(丙酮)。UVλ_{max} nm: 227, 250, 286, 295。EI-MS m/z(%): 382(M^+, 100), 381 (56), 367 (46), 253 (24), 238 (25), 200 (93), 186 (9), 185(37), 172(46)。^{1}H NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ: 3.68 (3H, s, COOMe), 3.75 (3H, s, OMe), 5.3 (1H, m, $CHCH_2$), 4.80(2H, m, $CHCH_2$), 6.38(1H, dd, J = 8.0, 2.0Hz, H-12), 6.78 (2H, m, H-10, 11), 7.32 (1H, s, H-17), 7.74 (1H, brs, NH)。^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 168.8 (s, C-O), 159.9 (s, C-17), 150.1 (s, C-9), 138.0 (s, C-13), 133.2 (s, C-2), 122.1 (d, C-11), 116.5 (s, C-8), 111.5 (s, C-16), 106.9 (d, C-10), 103.8 (d, C-12), 106.9 (s, C-7), 61.3 (q, C-21), 59.9 (d, C-3), 52.9 (t, C-5), 51.4 (q, OMe), 42.7 (d, C-20), 38.6 (d, C-15), 33.3 (t, C-14), 23.9 (t, C-6)。以上波谱数据与文献一致[14]。

化合物11:无色晶体(丙酮)。UVλ_{max} nm: 227, 250, 286, 295。EI-MS m/z(%): 382 (M, 100), 381 (56), 367 (46), 253 (24), 238 (25), 200 (93), 186 (9), 185(37), 172(46)。^{1}H NMR(400MHz, $CDCl_3$) δ: 3.68 (3H, s, COOMe), 3.75 (3H, s, OMe), 5.3 (1H, m, $CHCH_2$), 4.80(2H, m, $CHCH_2$), 6.38(1H, dd, J = 8.0, 2.0Hz, H-12), 6.78 (2H, m, H-10, 11), 7.32 (1H, s, H-17), 7.74 (1H, brs, NH)。^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 168.8 (s, CO), 159.9 (s, C-17), 150.1 (s, C-9), 138.0 (s, C-13), 133.2 (s, C-2), 122.1 (d, C-11), 116.5 (s, C-8), 111.5 (s, C-16), 106.9 (d, C-10), 103.8 (d, C-12), 106.9 (s, C-7), 61.3 (q, C-21), 59.9 (q, C-3), 52.9 (t, C-5), 51.4 (q, OMe), 42.7 (d, C-20), 38.6 (d, C-15), 33.3 (t, C-14), 23.9 (t, C-6)。以上波谱数据与文献[15]一致。

化合物12:黄色油状物。EI-MS m/z(%): 214 (M^+, 7), 196 (8), 167 (5), 153 (8), 138 (16), 125 (13), 111 (24), 97 (48), 83 (100), 69 (64)。^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ: 2.19 (3H, s, H-1′, 1′), 2.64 (2H, s, H-3), 1.27 (3H, s, H-4)。^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 210.7 (s, C-3), 31.6 (t, C-2), 69.4 (s, C-1), 31.5 (q, C-1′, 1′)。以上波谱数据与文献[16]一致。

参 考 文 献

[1] Shellard E. J., Houghton P. J., Masechaba R. The Mitragyna species of Asia part XXXⅡ. Planta Medica, 1978, 34: 253.

[2] Shellard E. J., Becket A. H., Payom T., et al. The Mitragyna species of Asia part VⅢ. Planta Medica, 1967, 15: 245.

[3] Shellard E. J., and Houghton P. J. The Mitragyna species of Asia part XXVⅡ. Planta Medica, 1974, 25: 172.

[4] 侯宽昭. 中国种子植物科属词典. 北京: 科学出版社, 1982.

[5] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志(第71卷). 北京: 科学出版社, 1999.

[6] Peter J. H., Aishah L., Ikyam M. S. Alkaloids from *Nitragyna speciosa*. Phytochemistry, 1991, 30(1): 347.

[7] Perveen S., Yoshiaki S., Geoffrey A. Alkaloids of *Amsonia brevifolia*. Phytochemistry, 1988, 27(11): 3649.

[8] Antonio P. T., Olga B. M., Simoes F., et al. Abietane diterpenoids from *Plectranthus grandidentaus*. Phytochemistry, 1997, 44(2): 325.

[9] Tohoseok K., Kee H. L., Swee H. G. Alkaloid distrbution in *Malaysian uncaaria*. Phytochemistry, 1992, 31(6): 2031.

[10] 康文艺, 李国江, 郝小江, 等. 无柄新乌檀化学成分研究. 中药材, 2002, 25(12): 875.

[11] Gonzalez A. G., Hassan rh. G. Chemical components of

维普资讯 http://www.cqvip.com

Cuhea species carthagenol: A new triterpene from *C. carthagenesis*. Planta Med, 1994,60:592.

[12] Gabriela, Toao C. N., Alves J. rh., et al. Terpenoids and other constitutes of *Eucalyptus globulus*. Phytochemitry, 1997,44(7):1309.

[13] 王佳,杨辉,林中文,等. 婆婆针的化学成分. 云南植物研究,1997,19(3):311.

[14] Goh S. H., Siti A. A. J. Alkaloids of uncaia callophylla. Phytochemistry, 1985,24(4):880.

[15] Toh S. K., Kee H. L., Swee. H. K. Alkaloids distribution in *Malaysian uncaria*. Phytochemistry, 1992,31(6):2031.

[16] 龚运淮编著. 天然有机化合物的^{13}C 核磁共振化学位移. 昆明:云南科技出版社,1986.

(2005-12-01 收稿)

Study on the Chemical Constituents of *Mitragyna rotundifolia*

KANG Wen-yi[1,2], ZHANG Bai-rang[1], XU Qi-tai[1], LI Li[1], HAO Xiao-jiang[2]

(1. Institute of the Natural Products, Henan University, Kaifeng 475004, China; 2. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract Twelve compounds were isolated from the EtOAc-soluble and ButOH-soluble portions of the EtOH extract from the bark of *Mitragyna rotundifolia*. These compounds were identified by their spectral data as dauricine (1), 3,4-dihydroxybezoic acid (2), β-sitosterol (3), scopleton (4), 3,4,5-trimethyoxyphenol-1-glucopyranoside (5), taraxerol (6), 4-hydroxy-3-methyloxybenzoic acid (7), 3-hydroxy-4-methyloxybenzoic acid (8), caffeic acid (9), gambirine (10), gambireine (11), 1,1-dimetheyl-2-acetl-diethyl ether (12), respectively. All compounds were isolated from this genus for the first time.

Key words *Mitragyna rotundifolia*; Rubiaceae; Alkaloids

香鳞毛蕨中间苯三酚衍生物的研究

沈志滨[1],罗文英[2],严优芍[1],朱俊访[1]

(1. 广东药学院,广东广州 510224; 2. 广州市药材公司,广东广州 510140)

摘要 目的:对香鳞毛蕨中的间苯三酚衍生物进行研究。方法:利用多种色谱技术进行分离纯化,根据理化性质和现代波谱技术并辅以化学方法进行结构鉴定。结果:分离出4个单体,分别鉴定为 Aspidin PB(Ⅰ)、Dryofragin(Ⅱ)、Aspidinol(Ⅲ)、Aspidin BB(Ⅳ)。结论:化合物Ⅳ为首次从该植物中分离得到。

关键词 香鳞毛蕨;间苯三酚衍生物

中图分类号:R284.2 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4454(2006)06-0560-02

香鳞毛蕨 *Dryopteris fragrans* L. 为鳞毛蕨科鳞毛蕨属植物,生长于海拔1000-1700 m的山坡或岩石缝中,分布于东北、华北各省。民间广泛用其治疗多种皮肤病,国内外对其研究较少,只有关于香鳞毛蕨的抑菌和药效学研究[1~3],尚未见其它有关的研究报道。笔者对其化学成分进行了研究。

1 仪器与材料

X-6型熔点测定仪(温度计未校正);核磁共振谱用 Varian Unity INOVA500 型核磁共振仪测定(^{1}H-NMR 谱500 MHz,^{13}C-NMR 谱125 MHz,TMS 为内标);质谱用 VG Autospec-500 质谱仪测定;制备 HPLC 为 Agilent 1100series 型。薄层色谱和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品,Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。香鳞毛蕨于2003年9月采自黑龙江省五大连池,经哈尔滨师范大学刘鸣远教授鉴定。

2 提取和分离

取香鳞毛蕨粗粉2.5 kg,正己烷冷浸2天,过滤,浓缩,浸膏经反复硅胶、Sephadex LH-20 柱层析及制备 HPLC 分离,得化合物Ⅰ~Ⅳ。

3 结构鉴定

化合物Ⅰ:无色柱状结晶,mp. 134-136°(MeOH),FAB-MS:m/z 447(M+H)$^+$,($C_{24}H_{30}O_8$)。^{1}H NMR(500MHz,$CDCl_3$):δ0.99(3H,t,J=7Hz,H-11′),1.17(3H,t,J=7Hz,H-10),1.45,1.53(3H,brs,H-11,12),1.72(2H,J=7Hz,H-10′),2.14(3H,s,H-12′),3.08(2H,t,7Hz,H-9′),3.2(2H,q,J=7Hz,H-9),3.57(2H,H-7),3.73(3H,s,H-7′),

基金项目:广州市科技局(2005Z3-E5101)和广东药学院(43548006)资助

作者简介:沈志滨(1964-),女,博士,副教授,主要从事药效物质基础研究及中药新药的研究与开发。