

新乌檀化学成分研究

张茂生¹, 康文艺², 杨小生²

(1. 遵义医学院 药理学教研室, 贵州 遵义 563003; 2. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

[摘要] 目的 为了探明新乌檀化学成分, 寻找新药目标分子或先导化合物。方法 利用现代分离方法和¹H-¹³CNMR、EI-MS等分析方法研究新乌檀(*N. griffithii* merr)化学成分。结果 从新乌檀(*N. griffithii* merr)枝干部分分离得到23个化合物, 鉴定其中4个化合物结构, 分别为: 苯甲酰胺、苯丙烯酰胺、原儿茶酸、东莨菪亭内酯。结论 以上4个化合物均为首次从该属植物中分离得到。

[关键词] 新乌檀; 原儿茶酸; 东莨菪亭内酯

[中图分类号] R284.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-2715(2005)06-0502-03

Chemical component of *neonauclea griffithii* merr study

ZHANG Mao-sheng, KANG Wen-yi, YANG Xiao-sheng

(Department Medial Chemistry, Zunyi Medial College, Zunyi, Guizhou 563003, China; The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

[Abstract] **Objective** To explore chemical component of *Neonauclea griffithii* merr. To search components of new medicine and lead compounds. **Methods** Study compounds of *Neonauclea griffithii* by modern separation and ¹H-¹³CNMR, EI-MS etc methods. **Results** Twenty-three compounds are found from it's limbs. Four compounds are identified. They are benzoylamine, β-phenylpropenamide, 3,4-dihydroxybenzoic acid, scopoletin. **Conclusions** They are found from *Neonauclea* is first.

[Key words] *Neonauclea griffithii* merr; 3,4-dihydroxybenzoic acid; scopoletin

乌檀属与新乌檀属植物属于茜草科, 随着分类学的发展, 由 *Adina* 这一统称中分划为新乌檀属(*Neonauclea*)和乌檀属(*Nauclea*)^[1]。它们是一类常绿乔木, 分布于热带、亚热带雨林, 其枝干、皮可入药, 其药性苦、寒, 具有清热解毒, 消肿止痛之功效。常用于治疗感冒发热、急性扁桃体炎、咽喉炎、支气管炎、泌尿系统感染、肠炎、痢疾及胆囊炎; 外用治疗痈疽脓肿。

自20世纪50年代起, 国外对乌檀属及新乌檀属的研究主要集中在生物碱部分, 先后从皮、枝干、叶、花、果实中分离出近30种生物碱^[2]; 据报道抑菌活性显著^[4]; 我国学者林茂、李守珍等曾对乌檀(*Nauclea officinalis* Pierre ex. Pitard)的生物碱部分进行了研究^[5]。

新乌檀(*N. griffithii* merr)产于我国云南西双版纳, 其化学成分研究迄今为止未见报道。为了探明新乌檀化学成分, 寻找新药目标分子或先导化合物, 我们展开了对新乌檀化学成分的研究工作。利用现代分离、分析方法和手段, 从其酸提碱沉部分(2)得到12个化合物; 乙酸乙酯部分(1)分离得到11个单体, 鉴定了其中4个化合物, 它们分别为: 苯甲酰胺(NGCL₄)、苯丙烯酰胺(NGCL₂)、原儿茶酸(NGL₁)、东莨菪亭内酯(NGL₂)。以上化合物均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器和材料

HP-GC-MS5973型质谱仪, INVOA-400MHz型核磁共振仪(溶剂 CDCl₃、内标 Si(CH₃)₄), BUCHI Waterbath B-480型旋转蒸发仪, ZF-I型三用紫外分析仪, 葡聚糖凝胶 LH-20(Sephadex), 硅胶 GF254、硅胶 H、柱层析用硅胶(200-300)为青岛海洋化工有限公司生产, 甲酸、二乙胺(分析纯)天津化学试剂厂, 碘

[收稿日期] 2005-10-21; **[修回日期]** 2005-10-31

[作者简介] 张茂生(1976—), 男, 贵州省黎平人, 助教, 学士。

化铋钾、 H_2SO_4 等显色剂均为自配。

样品:新乌檀 (*Neonauclea griffithii* merr) 采自中国云南西双版纳。

2 提取与分离

新乌檀枝干 13.5kg, 用 95% 乙醇热提 3 次 (3h、2h、1h) 将提取液减压浓缩后合并, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取 (见图 1), 得到各段提取物。将乙酸乙酯部分 (1) 及酸提碱沉部分 (2) 分别再进行中压柱、常压柱、加压柱、减压柱柱层析, 所得组分再经葡聚糖凝胶 LH-20 (Sephadex) 柱或制备薄层层析 (PTLC), 分离得到一系列化合物。

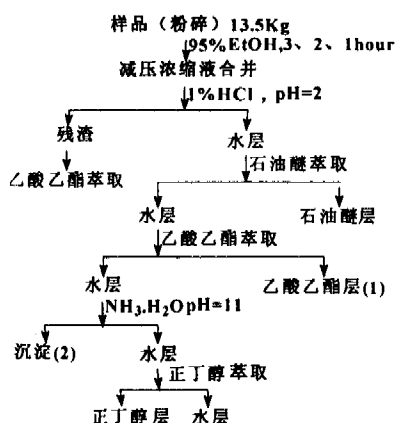
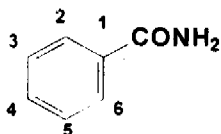


图 1 各段提取物

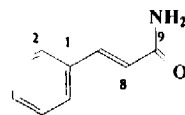
3 结果与讨论

苯甲酰胺 ($NGCL_4$): 白色结晶, 1H NMR 显示在低场 7.00~8.00ppm 处有 5 个 H, 此为苯环 H 质子, 7.82ppm 处 H 发生裂分形成 dd 峰, 偶合常数为 $J = 7.65, 1.25Hz$ 。可判断为芳环相邻和对位偶合。7.42ppm 处 H 裂分为三重峰, 偶合常数为 $J = 7.60Hz$, 发生了邻位偶合。7.53ppm、7.54ppm 的裂分与 7.42ppm 处相同, 都为邻位偶合, 由此确定芳环发生单环取代。 ^{13}C NMR 显示, 169.78ppm 处有 $C=O$ 存在, 133.35ppm 由于 $C=O$ 的去屏蔽效应而向低场移动, dept 谱中显示有 5 个 CH-存在; EMS 显示为 121 $[M]^+$, 105 $[M-NH_2]^+$, 77 $[M-NH_2-CO]^+$ 由此可以确定结构为:

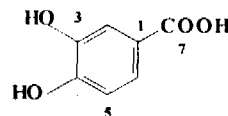


苯丙烯酰胺 ($NGCL_2$): 白色无定形粉末, 1H NMR 显示在低场 7.00~8.00ppm 处有 6 个 H 存在, 初步判定为芳环, 7.52ppm 处 H 裂分为峰 $J = 5.26Hz$ 。7.

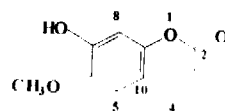
38ppm 处多重裂分, 偶合常数均为 $J = 5.24Hz$, 可以判定为芳环上的单取代。6.54ppm 处 H 裂分为 d 峰, $J = 15.63Hz$, 7.64ppm 处 H 为 d 峰, $J = 15.68Hz$ 。可判定为相互偶合烯烃氢 55.00ppm 处 2 个 H 的存在是酰胺的典型峰。同 $NGCL_4$ 的 ^{13}C NMR 比较一致 134.21ppm、128.97ppm、127.95ppm、130.05ppm、127.94ppm、128.91ppm, C 归属于芳环。167.95ppm 处为典型 $-C=C-$ 峰存在。119.36ppm、142.72ppm 处可以归属于 $-C=C-$ 。EI-MS m/z : 147 $[M]^+$, 131 $[M-NH_2]^+$, 103, 77, 可确定结构为:



原儿茶酸 (NGL_1): 黄色簇状结晶, EI-MS m/z : 154 $[M]^+$, 137 $[M-OH]^+$, 109 $[M-OH-CO]^+$, 在标准图谱库中与原茶儿酸完全吻合, 再调其 1H NMR 和 ^{13}C NMR 与原茶儿酸的 1H - ^{13}C NMR 对照一致。则结构为:



东莨菪亭内酯 (NGL_2): 为黄色晶体, EI-MS m/z : 192 $[M]^+$, 177, 164, 149, 并与标准图谱库中莨菪亭, 其 1H - ^{13}C NMR 一致。故结构为:



4 光谱数据

$NGCL_4$: 1H NMR δ (ppm): 7.82 (dd, $J = 7.65Hz$, 1.25Hz, H-2); 7.42 (t, $J = 7.60Hz$, H-3), 7.53 (t, $J = 7.60Hz$, H-4), 7.42 (t, $J = 7.60Hz$, H-5), 7.82 (dd, $J = 7.65, 1.25Hz$, H-6); ^{13}C NMR δ (ppm): 133.35; (s, C-1), 128.64 (d, C-2), 127.37 (d, C-3), 132.01 (d, C-4), 127.38 (d, C-5), 128.64 (d, C-6), 169.78 (S, C-7); EI-MS m/z : 121 $[M]^+$, 105 $[M-NH_2]^+$, 77 $[M-NH_2-CO]^+$ 。

$NGCL_2$: 1H NMR δ (ppm): 7.52 (d, $J = 5.26Hz$, H-2), 7.38; (t, $J = 5.24Hz$, H-3), 7.38 (t, $J = 5.24Hz$, H-4), 7.38 (t, $J = 5.24Hz$, H-5), 7.38 (t, $J = 5.24Hz$, H-6), 6.45 (d, $J = 15.67Hz$, H-7), 7.64 (d, $J = 15.67Hz$, H-7); ^{13}C NMR δ (ppm): 134.25 (s, C-1) 128.91 (d, C-

2) 127.94 (d, C-3), 130.00 (d, C-4), 127.94 (d, C-9), 109.84 (s, C10); EI-MS m/z : 192 $[M]^+$, 177, 164, 5), 128.91 (d, C-6), 119.37 (d, C-7), 142.75 (d, C-149, 135, 121. 8), 162.93 (s, C-9); EI-MS m/z : 147 $[M]^+$, 131 $[M-NH_2]^+$, 103 $[M-NH_2-CO]^+$, 77。

NGL₁: ¹H NMRδ (ppm): 7.51 (d, J = 2.0 Hz, H-2) 6.88; (d, J = 8.0 Hz, H-5), 7.45 (dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6); ¹³C NMRδ (ppm): 122.94 (s, C-1), 115.67 (d, C-2), 150.71 (s, C-3), 145.52 (s, C-4), 117.36 (d, C-5), 123.54 (d, C-6), 167.82 (s, C-7); EI-MS m/z : 154 $[M]^+$, 137 $[M-OH]^+$, 109 $[M-OH-CO]^+$, 97 $[M-2OH-CO]^+$; NGL₂: ¹H NMRδ (ppm): 7.83 (d, J = 9.23 Hz, H-3), 6.16; (d, J = 9.22 Hz, H-4), 7.19 (s, H-5), 6.78 (d, H-8); ¹³C NMRδ (ppm): 161.32 (s, C-2), 112.07 (d, C-3), 45.84 (d, C-4), 113.26 (d, C-5) 144.65 (s, C-6), 151.67 (s, C-7), 103.62 (d, C-8), 151.02 (s, C-

[参考文献]

- [1] David, Phillipson. J. The Chemical taxonomic Sighificance of alicalooids in the naucleace S L (RUBICEAE)" [J]. Journal of natural Product, 1982, 145(2).
- [2] Orichiadebowale, Dr. Seloiriodoid and triterpenic acids from the stems of nauclea [J]. Phytochemistry, 1985, 22 (3): 975-978.
- [3] Deern. YY. Screenli for antimicrobial cutivity ang for alkalooids of Nauclea catifolia [J]. Journal of Ethnopharmacology, 1991, 91-96.
- [4] 林茂, 李守珍. 胆木中两个新生物碱的结构研究 [J]. 药学通报, 1989, (24): 32-36.

[责任编辑: 杨明富]

《遵义医学院》编辑委员会成员

主 编: 石京山

副主编: 孙万邦

编 委: 潘贵书

邓 飞

王春梅

商黔惠

郑 洪

刘建国

黄燮南

李春鸣

王大忠

钱民章

陈代雄

薛 黔

徐 平

张信江

刘 琪

蔡运昌

杨晓苏

牛义民

先正元

范奇元

杨亦彬

孙丽君

胡月光

曹建林

杨明富

王玉明

张 林

吴中明

赵 逵

梁贵友

安荣泽

罗环跃

喻 田

黄厚今

王 平

束晓梅

张天宏

谢博遥

庠必光