

• 有效成分 •

景洪哥纳香胺的分离和结构鉴定

第二军医大学药学院天然药化教研室(上海 200433) 顾正兵* 梁华清 陈海生 徐一新 刘乃兵** 张卫东

摘要 从景洪哥纳香 *Goniothalamus cheliensis* 树皮中分离得到 4 个化合物, 经理化性质和光谱分析鉴定为十六酸(I)、5,6-2H-6-苯乙烯吡喃-2-酮(II)、(5R,6S,7R,8R)-7-羟基-8-苯基四氢呋喃并[3,2-b]-2H-吡喃-2-酮(III)、景洪哥纳香胺(IV)。化合物 I 为首次从该植物中分得, 化合物 IV 为从哥纳香属中发现的一种新结构类型的生物碱, 为一新化合物。

关键词 景洪哥纳香 吡喃酮 景洪哥纳香胺

Isolation and Identification of Cheliensisamine from the Bark of *Goniothalamus cheliensis*

College of Pharmacy, Second Military Medical University (Shanghai 200433) Gu Zhengbing, Liang Huaqing, Chen Haisheng, Xu Yixin and Zhang Weidong

55266 Military Army Liu Naibing

Abstract Four compounds were isolated from the bark of *Goniothalamus cheliensis* Hu. Their structures were determined by spectral analysis and chemical evidences as palmitic acid (I); 5,6-2H-6-styryl-2-pyrone (II); (5R,6S,7R,8R)-7-hydroxy-8-phenyltetrahydrofuro[3,2-b]pyran-2-one (III); cheliensisamine (IV). Among them, IV is a new type of alkaloid found in *Goniothalamus* (Bl.) Hook. f. et Thoms. and I was isolated from this plant for the first time.

Key words *Goniothalamus cheliensis* Hu pyrone cheliensisamine

景洪哥纳香 *Goniothalamus cheliensis* Hu. 系番荔枝科 (*Annonaceae*) 哥纳香属植物, 为乔木, 产于云南西双版纳地区^[1]。对哥纳香属植物的化学成分研究主要为生物碱和内酯类化合物。从哥纳香属植物中发现的生物碱主要为原小檗碱类、阿朴非碱类和菲内酰胺类生物碱。内酯包括苯乙烯吡喃酮类和番荔枝内酯类。为寻找高效低毒的抗癌化合物, 作者对西双版纳的景洪哥纳香进行了化学成分研究, 从中分离得到 4 个化合物: 十六烷酸(I)、5,6-2H-6-苯乙烯吡喃-2-酮(II)、(5R,6S,7R,8R)-7-羟基-8-苯基四氢呋喃并[3,2-b]-2H-吡喃-2-酮(III)和景洪哥纳香胺(IV)。化合物 IV 为从哥纳香属中发现的一种新结构类型的生物碱, 为一新化合物

化合物 IV, 黄色细针晶, mp 178 °C ~ 180 °C (MeOH)。高分辨质谱确定分子式为 C₁₂H₉O₄N, 不饱和数为 9。EIMS 谱示: 231 [M]⁺, 216 [M - CH₃]⁺, 203 [M - CO]⁺, 188 [M - COCH₃]⁺。IR 显示: 3 430, 3 351 cm⁻¹ 处有伯胺-NH 的伸缩振动, 在 1 584 cm⁻¹ 和 745 cm⁻¹ 处亦有-NH 的变形振动; 在

3 650 ~ 3 100 cm⁻¹ 处有缔合羟基的吸收; 1 635 cm⁻¹ 处有缔合羰基的吸收; 在 1 238 cm⁻¹ 处为 vas (C-O-C) 振动, 在 810 ~ 650 cm⁻¹ 处有邻三取代苯环的特征吸收。¹H NMR 谱中: δ 2.55 (3H, s) 为羰基相连的甲基; δ 7.23 (1H, dd, J = 8.4, 1.0 Hz), δ 7.58 (1H, dd, J = 8.4, 1.0 Hz), δ 7.75 (1H, t, J = 8.4 Hz) 为苯环上相邻的 3 个氢, 且 δ 7.75 应位于 5 位; 另在 δ 8.86、δ 10.55 处有两个活泼氢 (NH) 的信号 (为纯峰), δ 11.26 处为缔合羟基。DEPT 显示有 1 个甲基 (32.77), 3 个 CH, 1 个酮羰基 (200.42) 及 7 个季碳。由 HMBC 谱中: H-5 (δ 7.75) 与 C-9, C-7 有强相关, 与 C-4, C-6, C-8 有较强相关, 与 C-3 有弱相关; H-6 (δ 7.23) 与 C-4, C-8 有强相关, 与 C-7, C-1, C-5 有较强相关, 与 C-9 有弱相关; H-4 (δ 7.58) 与 C-8, C-6, C-3 有强相关, 与 C-1, C-5, C-7 有弱相关; 7-OH (δ 11.26) 与 C-8, C-6, C-7 有相关。根据上述分析可以得到化合物 IV 的部分结构 A。HMBC 谱还显示: CH₃ 与 C-10, C-11 有相关, 可得到化合物 IV 的另一个片断 B。因 C-3 化学位移为 δ 179.85, 所以一定

* Address: Gu Zhengbing, College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai

顾正兵 男, 1975 年生, 1998 起于第二军医大学国际合作肿瘤研究所攻读博士学位。主要从事天然产物活性成分的研究及基因工程产品的分离纯化。

** 济南市 55266 部队业务处, 济南 250022

连氧,C-10也应连氧。化合物IV的¹HNMR,¹³CNMR及HMBC光谱数据见表1。

表1 化合物IV的¹H和¹³CNMR数据(DMSO-d₆)

Position	δC(DEPT)	δH(J) ^a	H long range ^b correlation with C
1	183.51		4-H,6-H
2	153.78		
3	179.85		4-H,5-H
4	118.48	7.58dd(8.4,1.0)	5-H,6-H
5	138.17	7.75t(8.4)	4-H,6-H
6	121.62	7.23dd(8.4,1.0)	5-H,6-H,7-OH
7	160.19		5-H,6-H,7-OH,4-H
8	114.58		4-H,6-H,7-OH,5-H
9	134.00		5-H,6-H
10	107.88		12-H
11	200.42		12-H
12	32.77	2.55(3H,s)	

a. ¹³C-¹H COSY; b. HMBC

根据以上光谱数据的解析,确定了化合物IV的结构式(图1)。

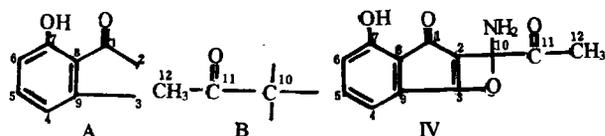


图1 化合物IV的化学结构式及图谱解析碎片

1 仪器与试剂

熔点用IMD 83-1型电热熔点测定仪(温度计未校正);IR用日立270-50P红外光谱仪,KBr压片;MS用Varian MAT212型质谱仪;NMR用Bruker-spectrospin AC-300P型及Bruker AM400型核磁共振仪,TMS为内标。柱层析硅胶:100~200目(青岛海洋化工厂产);HPTLC(青岛海洋化工厂);显色剂为碘和H₂SO₄(5%)-乙醇液;其它试剂均为化学纯或分析纯;药材采自云南西双版纳地区,由中科院西双版纳植物园标本室崔景云老师鉴定。

2 提取与分离

景洪哥纳香茎皮4000g粉碎,95%乙醇10L

回流提取3次,浓缩得到浸膏275g,将浸膏配成水混悬液,用氯仿萃取,氯仿部分回收溶剂得浸膏125g。反复低压硅胶柱层析,石油醚-EtOAc(10:1~4:1)洗脱得I(50mg),II(35mg),III(20mg)。CHCl₃-MeOH(10:1)洗脱得IV(15mg)。

3 结构鉴定

化合物I:白色圆粒状结晶,mp 78℃~80℃。EIMS m/z:256[M]⁺,241,227,213,199,171,157,143,129。¹HNMR(CDCl₃)δ:2.35(2H,J=7.1Hz,H-2),1.63(2H,t,J=7.1Hz,H-3),1.25(24H,m,H-4~H-15),0.88(3H,t,J=6.1Hz,H-16)。¹³CNMR(CDCl₃)δ:180.51(C-1),29.37~29.68(C-4~C-13),24.66(C-14),22.69(C-15),14.1(C-16)。

化合物II:白色方晶,mp 83℃~84℃,IR,¹H,¹³CNMR光谱数据与文献^[2]中的5,6-2H-6-苯乙烯吡喃-2-酮一致。

化合物III:无色方晶,mp 110℃~111℃。EIMS,¹H,¹³CNMR数据与文献^[3]中(5R,6S,7R,8R)-7-羟基-8-苯基四氢吡喃并[3,2-b]-2H-吡喃-2-酮一致。

化合物IV:黄色细针晶,mp 178℃~180℃。EIMS m/z:231,216,203,188,170,160,147,131,121,114,105,89,77。IR_{vmax}(KBr)cm⁻¹:3430,3351,3252,1635,1584,745,695,650。¹HNMR(DMSO-d₆)δ:7.58(1H,dd,J=8.4,1.0Hz,H-4),7.75(1H,t,J=8.4Hz,H-5),7.23(1H,dd,J=8.4,1.0Hz,H-6),11.26(s,7-OH),8.86(1H,s,10-NH),10.55(1H,s,10-NH),2.55(3H,s,H-12)。

参考文献

- 1 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志(第三十卷,第2分册). 北京:科学出版社,1978:64
- 2 Saw T W, Sew-Yeu C, Matsjeh S, et al. Tetrahedron Lett, 1987,28:2541
- 3 El-Zayat A E, Ferrigni N R, Mccloud T G, et al. Tetrahedron Lett,1985,26:955

(2000-03-21 收稿)

第二届全国药用植物及中药产品开发研讨会会讯

由中国植物学会药用植物及中药专业委员会主办、第二军医大学药学院承办和苏州金石泰集团协办的第二届全国药用植物及中药产品开发研讨会于2000年10月27日至30日在苏州市隆重召开。

本届会议共有来自15个省市和香港特别行政区的78位代表参加,是一个名副其实的产学研相结合的研讨会。大会共收到83篇论文,论文质量较高,交流内容亦十分广阔,从分子生物学、植物分类学、资源调查、开发和保护、优质药材的选育与引种,规范化栽培和质量标准,以及如何抓住机遇与国际药业接轨,创制出我国特色的新药等方面进行了充分的交流。作大会报告的主要有:中科院昆明植物所孙汉董研究员的“中药现代化之管见”;中国中医研究院中药所谢宗万研究员的“西部中草药开发,大有可为”;第二军医大学药学院郑汉臣教授的“对我国野生药材开发利用的思考”;北京大学药学院艾铁民教授的“基因组学推动中药现代化”;中科院植物所张志耘研究员的“茄科天仙子族的分类和系统学研究”等。从两天的学术交流会上可以看出,近些年来在药用植物资源的若干基础研究和深度开发利用上取得很多进展,为发展我国地道中药材和推动我国中药现代化进程做出了贡献。

本届研讨会热烈而紧张,许多代表称赞这次会议开得很成功,是一次令人难忘的研讨会。经专业委员会研究决定下一届药用植物学术会议将于2001年在辽宁省大连市召开。

(郑水庆)