

成分研究,以确定肿节风疗效的物质基础,为肿节风的二次开发利用提供科学依据。目前从中分离鉴定了 6 个化合物,分别为二十六醇、胡萝卜苷、己六醇、槲皮素、异甘草素、葡萄糖,其中有 4 个为从该属植物中首次分离得到。

#### References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.  
[2] Shi Y P, Ding X B. The research of the chemical component

of *Crataegus pinnatifida* Bge. var. *major* N. E. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(3): 173-174.

- [3] Kojima H, Sato N, Hatano A, et al. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351-2355.  
[4] Xu W Z. The research of flavonoids component of *Rosa chinensis* Jacq [J]. *J Nanjing Tradit Chin Med Univ, Nat Sci* (南京中医药大学学报:自然科学版), 2000, 16(4): 225-226.  
[5] Liu Q, Liu Y L. Study survey of flavonoids in *Glycyrrhiza* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 1989, 24: 705.  
[6] Chai T C Y. Chemical constituents of *Glycyrrhiza* [J]. *Metabolization*, 1973, 10(5): 619.

## 米仔兰化学成分研究

李晓明<sup>1</sup>, 刘健美<sup>2</sup>, 张 翼<sup>1</sup>, 王斌贵<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院海洋研究所 实验海洋生物学重点实验室, 山东 青岛 266071;

2. 山东中医药高等专科学校, 山东 莱阳 265200)

楝科米仔兰属植物全世界有 250~300 种, 主要分布于印度、马来西亚、澳大利亚至波利尼西亚, 我国产 7 种 1 变种, 主要分布于西南、南部至东南部地区<sup>[1]</sup>。米仔兰 *Aglaia odorata* Lour. 为本属植物的模式种, 常生于低海拔山地的疏林或灌木林中, 主要分布于东南亚各国和我国广西、广东等地, 云南、贵州、福建和四川等省常有栽培。米仔兰的枝、叶入药, 用于治疗跌打、痈疮等, 花为薰茶的香料, 亦可提取芳香油<sup>[1,2]</sup>。国外学者曾对产于泰国、印度尼西亚的米仔兰的化学成分进行过研究, 从中发现的化学成分包括木脂素类(rocaglamides 和 aglains), 二酰胺类(bisamides)、黄酮类以及四环三萜类成分等<sup>[3~7]</sup>。笔者曾对采集于印度尼西亚的 *A. cordata* 的化学成分进行了研究, 从中发现一系列新的、高含氧取代的木脂素类成分<sup>[8~10]</sup>。但对产于中国的米仔兰的化学成分研究未见报道。为此, 研究了采集于云南西双版纳的米仔兰的化学成分, 从其甲醇提取物的醋酸乙酯组分和石油醚组分共分离获得 6 个成分, 运用波谱技术鉴定了其中 4 个化合物的结构, 分别为 5-羟基-4', 7-二甲氧基-双氢黄酮(5-hydroxy-4', 7-dimethoxydihydroflavone, I)、2'-羟基-4, 4', 6'-三甲氧基查耳酮(2'-hydroxy-4, 4', 6'-trimethoxy-chalcone, II)、β-谷甾醇(β-sitosterol, III)和 3-羟基胆甾-5-烯-24-酮(3-hydroxycholest-5-en-24-one,

IV)。这些成分均为首次从米仔兰属植物中分离获得。

### 1 仪器和材料

NMR 用 Bruker AM-500 型核磁共振仪测定, 以 CDCl<sub>3</sub> 为溶液, 以 TMS 为内标; MS 用 VG Autospec-3000 质谱仪测定; HPLC 分析采用戴安(Dionex)高压液相色谱仪系统(Dionex P680 输液泵、ASI-100 自动进样器、TCC-100 柱温箱、UVD340U 二级管阵列检测器)进行。色谱用硅胶为青岛海洋化工厂分厂生产; 实验用植物样品于 2002 年 7 月采自云南西双版纳热带植物园。

### 2 提取和分离

新鲜米仔兰枝、叶阴干, 粉碎, 用甲醇溶液室温浸泡提取 3 次, 每次 24 h。合并提取液, 减压浓缩后得粗浸膏。将粗浸膏溶解于 90% 甲醇水溶液中, 用石油醚萃取 3 次, 浓缩蒸干, 获得石油醚组分。甲醇水溶液蒸干后溶于适量水中, 用醋酸乙酯萃取 3 次, 浓缩萃取液, 得到醋酸乙酯组分。分别取适量粗浸膏、石油醚组分和醋酸乙酯组分, 溶解于色谱甲醇中进行 HPLC 分析, 以便与研究过的其他米仔兰属植物的 HPLC 分析结果进行成分分析、比较。剩余的石油醚组分和醋酸乙酯组分分别经硅胶和葡聚糖凝胶反复柱色谱分离, 获得化合物 I~IV。

### 3 结构鉴定

收稿日期: 2006-05-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30530080 和 30240029); 山东省科技发展计划项目(2006GG2205023)

作者简介: 李晓明(1963-), 女, 副研究员, 研究方向为天然产物化学。 Tel: (0532)2898890 E-mail: lixmqd@yahoo.com.cn

\* 通讯作者 王斌贵 Tel: (0532)2898553 E-mail: wangbg@ms.qdio.ac.cn

化合物 I: 无色针晶, 分子式为  $C_{17}H_{16}O_5$ ; EI-MS (70 eV)  $m/z$ : 300 [ $M^+$ ] (100), 134 (95), 121 (121)。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.37 (1H, dd,  $J=13.1, 2.9$  Hz, H-2), 2.79 (1H, dd,  $J=17.1, 2.9$  Hz, H-3a), 3.11 (1H, dd,  $J=17.1, 13.1$  Hz, H-3b), 6.07 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-6), 6.04 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-8), 7.40 (2H, d,  $J=8.4$  Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d,  $J=8.4$  Hz, H-3', 5'), 12.05 (1H, s, OH-5), 3.81 (3H, s,  $OCH_3$ -7), 3.83 (3H, s,  $OCH_3$ -4');  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 79.0 (CH, C-2), 43.2 (CH<sub>2</sub>, C-3), 196.0 (C, C-4), 164.2 (C, C-5), 95.1 (CH, C-6), 168.0 (C, C-7), 94.2 (CH, C-8), 162.9 (C, C-9), 103.2 (C, C-10), 130.4 (C, C-1'), 127.7 (CH, C-2'), 114.3 (CH, C-3'), 160.1 (C, C-4'), 114.3 (CH, C-5'), 127.7 (CH, C-6'), 55.7 (CH<sub>3</sub>,  $CH_3$ O-7), 55.4 (CH<sub>3</sub>,  $CH_3$ O-4')。以上数据与文献报道的 5-羟基-4', 7-二甲氧基双氢黄酮的数据一致<sup>[11]</sup>, 因此将化合物 I 鉴定为 5-羟基-4', 7-二甲氧基双氢黄酮。

化合物 II: 淡黄色粉末状固体, 分子式为  $C_{18}H_{18}O_5$ ; EI-MS (70 eV)  $m/z$ : 314 [ $M^+$ ] (100), 207 (28), 181 (16), 180 (32), 134 (26), 121 (35)。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.80 (1H, s, H- $\beta$ ), 7.79 (1H, s, H- $\alpha$ ), 6.11 (1H, d,  $J=1.9$  Hz, H-3'), 5.97 (1H, d,  $J=1.9$  Hz, H-5'), 7.57 (2H, d,  $J=8.6$  Hz, H-2, 6), 6.93 (2H, d,  $J=8.6$  Hz, H-3, 5), 14.42 (1H, s, OH-2'), 3.92 (3H, s,  $OCH_3$ -4'), 3.86 (3H, s,  $OCH_3$ -6'), 3.84 (3H, s,  $OCH_3$ -4);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 142.6 (CH, C- $\beta$ ), 125.1 (CH<sub>2</sub>, C- $\alpha$ ), 192.6 (C, C=O), 106.3 (C, C-1'), 162.4 (C, C-2'), 93.8 (CH, C-3'), 168.3 (C, C-4'), 91.2 (CH, C-5'), 166.0 (CH, C-6'), 128.3 (C, C-1), 130.1 (CH, C-2), 114.4 (CH, C-3), 161.3 (C, C-4), 114.4 (CH, C-5), 130.1 (CH, C-6), 55.8 (CH<sub>3</sub>,  $CH_3$ O-4'), 55.4 (CH<sub>3</sub>,  $CH_3$ O-6'), 55.6 (CH<sub>3</sub>,  $CH_3$ O-4)。以上数据与文献报道的 2'-羟基-4, 4', 6'-三甲氧基查耳酮的数据一致<sup>[11]</sup>, 因此将化合物 II 鉴定为 2'-羟基-4, 4', 6'-三甲氧基查耳酮。

化合物 III: 无色粉末状固体。 $^1H$ -NMR、 $^{13}C$ -NMR 数据与文献报道的数据比较<sup>[12]</sup>, 鉴定为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 IV: 无色粉末状固体, 分子式为  $C_{27}H_{44}O_2$ ; EI-MS (70 eV)  $m/z$ : 400 [ $M^+$ ] (80), 382 (100), 367 (39), 315 (48), 314 (51), 299 (26), 271

(49), 255 (38), 213 (42)。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.50 (1H, m, H-3), 5.33 (1H, br s, H-6), 0.65 (3H, s, H-18), 0.98 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, d,  $J=6.5$  Hz, H-21), 1.07 (6H, d,  $J=6.9$  Hz, H-26, 27);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 37.3 (CH<sub>2</sub>, C-1), 31.7 (CH<sub>2</sub>, C-2), 71.8 (CH, C-3), 42.3 (CH<sub>2</sub>, C-4), 140.8 (C, C-5), 121.7 (C, C-6), 31.9 (CH<sub>2</sub>, C-7), 31.9 (CH, C-8), 50.1 (CH, C-9), 36.5 (C, C-10), 21.1 (CH<sub>2</sub>, C-11), 39.8 (CH<sub>2</sub>, C-12), 42.3 (C, C-13), 56.8 (CH, C-14), 24.3 (CH<sub>2</sub>, C-15), 28.1 (CH<sub>2</sub>, C-16), 55.9 (CH, C-17), 11.9 (CH<sub>3</sub>, C-18), 19.4 (CH<sub>3</sub>, C-19), 35.4 (CH, C-20), 18.5 (CH<sub>3</sub>, C-21), 29.9 (CH<sub>2</sub>, C-22), 37.2 (CH<sub>2</sub>, C-23), 215.4 (C, C-24), 40.8 (CH, C-25), 18.4 (CH<sub>3</sub>, C-26), 18.3 (CH<sub>3</sub>, C-27)。以上数据与文献报道的数据比较对照<sup>[13]</sup>, 鉴定为 3-羟基胆甾-5-烯-24-酮。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 43-3. Beijing: Science Press, 1997.
- [2] Wu Z Y. *Flora Yunnanica*. (云南植物志) [M]. Tomus 1. Beijing: Science Press, 1977.
- [3] Proksch P, Edrada R A, Ebel R, et al. Chemistry and biological activity of rocaglamide derivatives and related compounds in *Aglaia* species (Meliaceae) [J]. *Curr Org Chem*, 2001, 5(9): 923-938.
- [4] Nugroho B W, Edrada R A, Wray V, et al. An insecticidal rocaglamide derivatives and related compounds from *Aglaia odorata* (Meliaceae) [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(3): 367-376.
- [5] Ohse T, Ohba S, Yamamoto T, et al. Cyclopentabenzofuran lignan protein synthesis inhibitors from *Aglaia odorata* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(7): 650-652.
- [6] Janprasert J, Satasook C, Sukumalanand P, et al. Rocaglamide, a natural benzofuran insecticide from *Aglaia odorata* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(1): 67-69.
- [7] Ishibashi F, Satasook C, Isman M B, et al. Insecticidal 1H-cyclopentatetrahydro [b] benzofurans from *Aglaia odorata* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(2): 307-310.
- [8] Wang B G, Ebel R, Wang C Y, et al. Aglacins I-K, three highly methoxylated lignans from *Aglaia cordata* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(4): 682-684.
- [9] Wang B G, Ebel R, Wang C Y, et al. New methoxylated aryltetrahydronaphthalene lignans and a norlignan from *Aglaia cordata* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43(33): 5783-5787.
- [10] Wang B G, Ebel R, Nugroho B W, et al. Aglacins A-D, first representatives of a new class of aryltetralin cyclic ether lignans from *Aglaia cordata* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(12): 1521-1526.
- [11] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [12] Mei S X. The chemical constituents from three medicinal plants of *Coleus xanthanthus*, *Craspedolobium*, and *Isodon Forrestii* [A]. *Dissertation of Doctoral Degree of Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences* (中国科学院昆明植物研究所博士学位论文) [D]. Kunming: Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, 2000.
- [13] Sheikh Y M, Djerassi C. Steroids from sponges [J]. *Tetrahedron*, 1974, 30(23-24): 4095-4103.