

## 大花哥纳香化学成分研究

四川成都 452 医院(610061) 胡正波\* 廖名龙 李 航 廖时莹\*\*

**摘 要** 自云南西双版纳的大花哥纳香茎皮的乙醇提取物中分得 5 个化合物,根据理化性质和光谱分析(IR、MS、 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR),分别鉴定为 5,7,4'-三羟基双氢黄酮(I)、10-氨基-2,4-二甲氧基菲-1-羧酸内酰胺(II)、胡萝卜苷(III)、 $\beta$ -谷甾醇和豆甾醇(IV、V),其中化合物 II 为新化合物,化合物 I 为首次从该植物中分得。

**关键词** 大花哥纳香 5,7,4'-三羟基双氢黄酮 10-氨基-2,4-二甲氧基菲-1-羧酸内酰胺

大花哥纳香 *Goniotalamus griffithii* Hook. f. et Thoms 系番荔枝科哥纳香属植物,产于云南南部,印度、泰国、缅甸也有分布<sup>[1]</sup>。因该属植物中含有内酯类化合物,这类化合物具有较强的细胞毒性。为了寻找具有抗肿瘤活性的高效低毒的化合物,我们对西双版纳的大花哥纳香进行了化学成分研究,分离得到 1 个新化合物,根据理化性质和光谱分析鉴定为 10-氨基-2,4-二甲氧基菲-1-羧酸内酰胺(II)。另外,还得到 4 个已知化合物,分别为 5,7,4'-三羟基双氢黄酮(I)、胡萝卜苷(III)、 $\beta$ -谷甾醇和豆甾醇(IV、V)。

化合物 II:黄色细针晶(丙酮),mp 242℃~244℃,碘化铋钾试剂反应显阳性。EI-MS 给出 279 的分子离子峰,结合元素分析确定分子式为  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ ,EI 还给出碎片峰 264 $[\text{M}-\text{Me}]^+$ ,236 $[\text{M}-2\text{Me}]^+$ 。IR 出现 3 180  $\text{cm}^{-1}$  的亚胺基吸收峰,1 720、1 660  $\text{cm}^{-1}$  的酰胺基吸收峰,1 620、1 500  $\text{cm}^{-1}$  的苯环吸收峰。UV $_{\lambda_{\text{max}}}$ (MeOH)nm:232,263,276,317,385 为非发色团的特征吸收。 $^1\text{H}$ NMR 谱: $\delta$  9.10(1 H,m),7.57(1 H,m),7.54(1 H,m),7.94(1 H,m)为相连的 4 个芳香质子信号,分别为 H-5,H-6,H-7 及 H-8;还有  $\delta$  7.64(1 H,s),7.13(1 H,s)为 2 个

孤立芳香质子信号; $\delta$  4.03(3 H,s),4.02(3 H,s)为苯环上 2 个甲氧基,从 $^1\text{H}$ NMR 可知二甲氧基连在 A 环,且因羰基的去屏蔽作用,低场的甲氧基  $\delta$  4.03 比  $\delta$  4.02 的甲氧基离羰基近。DEPT 谱示 17 个碳,其中 1 个羰基,6 个 CH,2 个甲氧基。其 IR、 $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR 与菲内酰胺 aristololactam B-II<sup>[2]</sup> 相似。在其 NOE 差光谱中,当照射  $\delta$  4.02 的甲氧基信号时,芳氢  $\delta$  9.10、7.64 的信号明显增益,故  $\delta$  4.02 的甲氧基在 4 位, $\delta$  9.10 为 5-H,照射  $\delta$  4.03 的甲氧基信号时,芳氢  $\delta$  7.64 信号增益,故  $\delta$  7.64 的孤立质子在 3 位, $\delta$  4.03 的甲氧基在 2 位,照射  $\delta$  7.13 的孤立质子时, $\delta$  7.94、10.86 质子信号增益,故  $\delta$  7.13 为 9 位的孤立质子, $\delta$  7.94 为 8-H, $\delta$  10.86 为 N-H;照射  $\delta$  9.10 质子信号时,只有芳氢  $\delta$  7.57 信号增益,故  $\delta$  7.57 为 6-H, $\delta$  7.54 为 7-H。通过 COLOC 谱归属了各碳的化学位移。由此推断该化合物的化学结构为 10-氨基-2,4-二甲氧基菲-1-羧酸内酰胺,结构见图 1。

### 1 仪器和试剂

ZMD83-1 型电热熔点测定仪(温度计未校正);日立 270-50P 红外光谱仪;Bruker-spectrospin AC-300P 型核磁共振仪;Varian

\* Address:Hu Zhengbo, Chengdo 452 Hospital, Chengdo

胡正波 主管药师,1991 年毕业于第二军医大学药学院,获学士学位,1997 年毕业于第二军医大学药学院,获硕士学位,主要从事天然药物化学研究和开发。

\*\* 上海第二军医大学药学院

MAT212 型质谱仪;柱层析与薄层层析用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。

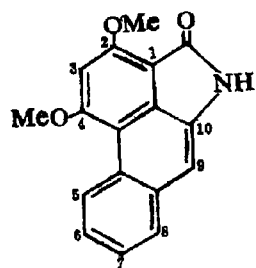


图1 化合物Ⅱ的化学结构式

大花哥纳香采集于云南省西双版纳,由第二军医大学药学院生药教研室乔传卓教授鉴定为番荔枝科(*Annonaceae*)植物大花哥纳香 *G. griffithii* Hook.

f. et Thome.

## 2 提取和分离

大花哥纳香干燥茎皮 7.5 kg 粉碎,用 95% EtOH(10 L)回流提取 4 次,提取液浓缩得浸膏。浸膏用水溶解,依次用  $\text{CHCl}_3$ 、EtOAc 及 n-BuOH 萃取 3 次。 $\text{CHCl}_3$  部分回收溶剂,石油醚溶解,用含 10% 水的  $\text{CH}_3\text{OH}$  萃取。含水  $\text{CH}_3\text{OH}$  部分用硅胶拌样,经硅胶柱层析,用石油醚-EtOAc、 $\text{CHCl}_3$ - $\text{CH}_3\text{OH}$  系统进行梯度洗脱,分别得到各单体化合物。

## 3 鉴定

化合物 I: 白色细针晶(丙酮), mp  $259^\circ\text{C} \sim 261^\circ\text{C}$ , 盐酸镁粉反应阳性。IR $\nu_{\text{max}}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3 300, 3 140, 2 850, 1 640, 1 500, 1 464, 1 320, 1 250, 1 160, 838。EI-MSm/z: 272  $[\text{M}]^+$ , 254, 244, 229, 179, 166, 153, 120, 107。 $^1\text{H}$ NMR(DMSO)ppm: 2.66(1 H, dd,  $J=2.9, 17.1$  Hz,  $\text{C}_{3\text{e}}\text{-H}$ ), 3.25(1 H, dd,  $J=12.8, 17.1$  Hz,  $\text{C}_{3\text{h}}\text{-H}$ ), 5.42(1 H, d,  $J=1.6$  Hz,  $\text{C}_{2\text{a}}\text{-H}$ ), 5.87(1 H, dd,  $J=1.6$  Hz,  $\text{C}_6\text{-H}$ ), 5.88(1 H, d,  $J=1.6$  Hz,  $\text{C}_8\text{-H}$ ), 6.78(2 H, d,  $J=8.3$  Hz,  $\text{C}_{3',5'}\text{-H}$ ), 7.30(2 H, d,  $J=8.3$  Hz,  $\text{C}_{2',6'}\text{-H}$ ), 9.60(1 H, s,  $\text{C}_4\text{-OH}$ ), 10.80(1 H, s,  $\text{C}_7\text{-OH}$ ), 12.14(1 H, s,  $\text{C}_5\text{-OH}$ )。  $^{13}\text{C}$ NMR(DMSO)ppm: 196.9( $\text{C}_4$ ), 166.6( $\text{C}_7$ ), 163.5( $\text{C}_5$ ), 162.9( $\text{C}_9$ ), 157.7( $\text{C}_{4'}$ ), 128.9( $\text{C}_{1'}$ ), 128.3( $\text{C}_{2',6'}$ ), 115.2( $\text{C}_{3',5'}$ ), 101.8( $\text{C}_{10}$ ), 95.7( $\text{C}_6$ ), 95.0( $\text{C}_8$ ),

78.4( $\text{C}_2$ ), 42.0( $\text{C}_3$ ), 碳谱数据与文献<sup>[3]</sup>中 5,7,4'-三羟基双氢黄酮基本一致。

化合物 II: 黄色细针晶(丙酮), mp  $242^\circ\text{C} \sim 244^\circ\text{C}$ , 碘化铋钾试剂反应显阳性。EI-MSm/z: 279  $[\text{M}]^+$ , 264, 236, 209, 193, 181, 164。UV $\lambda_{\text{max}}$ (MeOH)nm: 232, 263, 276, 317, 385。IR $\nu_{\text{max}}$ (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3 180, 1 720, 1 660, 1 620, 1 500, 1 380, 1 270, 860, 740。 $^1\text{H}$ NMR(DMSO)ppm: 9.10(1 H, m,  $\text{C}_5\text{-H}$ ), 7.94(1 H, m,  $\text{C}_8\text{-H}$ ), 7.64(1 H, s,  $\text{C}_3\text{-H}$ ), 7.57(1 H, m,  $\text{C}_6\text{-H}$ ), 7.54(1 H, m,  $\text{C}_7\text{-H}$ ), 7.13(1 H, s,  $\text{C}_9\text{-H}$ ), 10.86(1 H, s, N-H), 4.03(3 H, s,  $\text{C}_2\text{-OMe}$ ), 4.02(3 H, s,  $\text{C}_4\text{-OMe}$ )。  $^{13}\text{C}$ NMR(DMSO)ppm: 168.4( $\text{C}=\text{O}$ ), 154.2( $\text{C}_2$ ), 150.4( $\text{C}_4$ ), 135.1( $\text{C}_{10}$ ), 129.0( $\text{C}_8$ ), 127.5( $\text{C}_7$ ), 125.9( $\text{C}_6$ ), 125.5( $\text{C}_{8\text{a}}$ ), 125.3( $\text{C}_5$ ), 124.6( $\text{C}_{4\text{b}}$ ), 123.3( $\text{C}_{10\text{a}}$ ), 121.6( $\text{C}_1$ ), 119.9( $\text{C}_{4\text{a}}$ ), 109.9( $\text{C}_9$ ), 104.6( $\text{C}_3$ ), 59.9( $\text{C}_2\text{-OMe}$ ), 56.9( $\text{C}_4\text{-OMe}$ )。

化合物 III: 白色粉末(MeOH), mp  $287^\circ\text{C} \sim 289^\circ\text{C}$ , Molish 反应和 Libermann-Burchard 反应阳性。水解后检出  $\beta$ -谷甾醇和葡萄糖。此化合物与胡萝卜苷标准品混合熔点不下降。IR 谱、TLC 均与胡萝卜苷一致。

化合物 IV 和 V 无色针状结晶(EtOAc), 易溶于氯仿, mp  $149^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 。与  $\beta$ -谷甾醇标准品共薄层 Rf 值一致。EI-MS 显示二个分子离子峰(m/z 414, 412), IR 谱有 960, 965  $\text{cm}^{-1}$  吸收, 均提示该化合物为谷甾醇和豆甾醇的混合物。

## 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(第三十卷第二分册). 北京: 科学出版社, 1978: 64
- 2 Crohare R, et al. Phytochemistry, 1974, 13: 1957
- 3 龚运淮. 天然有机化合物的  $^{13}\text{C}$  核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1986: 159

(1998-06-23 收稿)

欢 迎 投 稿

欢 迎 订 阅

## Isolation and Identification of Chemical Constituents from Largeflower Goniothalamus Bark (*Goniothalamus griffithii*)

Hu Zhengbo, Liao Minglong, Li Hang, *et al.* (452 Hospital, Chengdu 610061)

**Abstract** Five compounds were isolated from the bark of *Goniothalamus griffithii* Hook. f. et Thoms.. Their structures were identified as 5,7,4'-trihydroxy flavanone (I), 10-amino-2,4-dimethoxy phenanthrene-1-carboxylic acid lactam (II), daucosterol (III),  $\beta$ -sitosterol (IV) and sitgmasterol (V) by physicochemical constants and spectral analysis (IR, MS,  $^1\text{H}$ NMR,  $^{13}\text{C}$ NMR). II was a new compound. I was obtained from this plant for the first time.

**Key words** *Goniothalamus griffithii* Hook. f. et Thoms. flavanone 10-amino-2,4-dimethoxy-phenanthrene-1-carboxylic acid lactam

## 两种悬钩子属植物化学成分研究 $\Delta$

兰州大学有机化学研究所 应用有机化学国家重点实验室(730000) 王斌贵\* 贾忠建

**摘 要** 首次对紫色悬钩子 *Rubus irritans* Focke 和菰帽悬钩子 *R. pileatus* Focke 的化学成分进行了研究。从其地上部分的乙醇提取物经各种柱层析方法分离纯化分别得到 6 个和 5 个化合物,运用光谱方法和与标准品对照分别鉴定为:2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ -三羟基乌索-12-烯-28-酸(I),2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基乌索-12-烯-28-酸(II),2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基齐墩果-12-烯-28-酸(III),2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,24-四羟基乌索-12-烯-28-酸(IV),3 $\beta$ ,19 $\alpha$ -二羟基乌索-12-烯-24,28-二酸(V),乌索酸(VI),齐墩果酸(VII), $\beta$ -胡萝卜素(VIII)和 $\beta$ -D-(+)-吡喃果糖(IX)。这些化合物均为首次从该两种植物中分得。

**关键词** 悬钩子属 紫色悬钩子 菰帽悬钩子 化学成分

蔷薇科悬钩子属 *Rubus* L. 植物现知 700 余种,主要生长在北半球温带,少数分布在热带和南半球。我国有 194 种,南北均有分布,其中以长江以南及西北地区多见<sup>[1]</sup>。本属植物有些种类的果实多浆,味甜酸,可供食用,在欧美已长期栽培作重要水果;有些种类的果实、种子、根及叶可入药,常用于治疗急慢性肝炎、黄胆肝炎、扁桃腺炎、腮腺炎、乳腺炎,以及风湿骨痛、风火头痛、腰腿痛、跌打刀伤等,有些长期用作滋补强壮剂<sup>[2]</sup>。

紫色悬钩子 *Rubus irritans* Focke 和菰帽悬钩子 *R. pileatus* Focke 均为悬钩子属植物。前者为矮小半灌木或近草本状,主要分布

于我国甘肃、四川、青海、西藏东南部、印度西北部、可什米尔地区、巴基斯坦、阿富汗,伊朗也有分布,生山坡林缘或灌丛中,海拔 2 000~4 500 m<sup>[1]</sup>。后者系攀援灌木,分布于河南、陕西、甘肃、四川等省,生长于海拔 1 400~2 800 m 的沟谷旁、路旁疏林下或山谷阴处密林下<sup>[1]</sup>。前文已报道了菰悬钩子中的 3 个新三萜糖酯类化合物<sup>[3]</sup>。最近,我们对紫色悬钩子和菰帽悬钩子的化学成分进行了进一步研究,从其地上部分的乙醇提取物分别经硅胶柱层析、制备薄层层析等方法,并配合适当的化学转化方法,共分离得到 11 个化合物,经各种波谱技术(IR、MS、 $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR、

\* Address: Wang Bingui, Institute of Organic Chemistry, National Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 现在中国科学院昆明植物研究所工作(650204)

王斌贵 1986 年毕业于兰州大学化学系。理学博士,副研究员。主要从事天然抗氧化剂、天然产物化学的研究工作。已在国内外学术刊物上发表研究论文 22 篇,获国家发明专利 2 项。首届“中国科学院王宽诚博士后工作奖励基金”获得者。

$\Delta$ 国家自然科学基金和兰州大学应用有机化学国家重点实验室资助