

## 类报道。

## 1 仪器与材料

质谱用 VG Auto Spec-3000 型质谱仪测定;核磁共振谱用 Bruker AM-400 超导核磁共振仪测定, Diaion HP-20 购自日本三菱化成公司,柱层析用硅胶及薄层层析用硅胶板均购自青岛海洋化工厂;狗筋蔓 *Cucubalus baccifer* 样品 1999 年 9 月采自云南呈贡,经税玉民博士鉴定,凭证标本存放于昆明植物所标本馆

## 2 提取与分离

狗筋蔓风干全草 24.0 kg,粉碎后用 95% 工业乙醇回流提取 3 次,分别为 2 h 及 1 h,合并提取液,减压回收乙醇后,加少量水,依次以石油醚(60℃~90℃)、乙酸乙酯及正丁醇各萃取 3 次,取乙酸乙酯部分进行 Diaion HP-20 柱层析以脱色,再以硅胶柱层析(洗脱剂为: Pet. Et. -EtOAc= 10: 1~ 1: 1; CHCl<sub>3</sub>-Me<sub>2</sub>CO= 10: 1; CHCl<sub>3</sub>-iPrOH= 15: 1~ 5: 1; CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O= 8: 2: 0.1)得化合物 I (31 mg), II (18 mg), III (10 mg), IV (20 mg), V (10 mg), VI (36 mg)。

## 3 鉴定

化合物 I: C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N O<sub>2</sub>, [ $\alpha$ ] <sub>D</sub><sup>25</sup> 0° (c, 0.5, CHCl<sub>3</sub>), 无色油脂状物,茚三酮试剂于硅胶板上加热呈现红色斑点; neg. FABMS m/z 128 [M- H]<sup>-</sup>, 98 [M- 31]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.95 (1H, brs, H-1), 2.21 (5H, m, H-3, H-4 and H-5a), 2.46 (1H, m, H-5b), 4.84 (1H, dd, J= 5.96, 4.92 Hz, H-6), 3.26 (3H, s, OMe); <sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  179.26 (s, C-2), 30.16 (t, C-3), 27.83 (t, C-4), 28.22 (t, C-5), 87.04 (d, C-6), 54.24 (q, OMe)。

化合物 II: C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N O<sub>2</sub>, 无色油脂状物,茚三酮试

剂于硅胶板上加热呈现红色斑点; EIMS (70 eV) m/z 115 [M]<sup>+</sup> (10), 69 (19), 55 (100); <sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  177.05 (s, C-2), 29.47 (t, C-3), 28.78 (t, C-4), 88.79 (d, C-5), 54.81 (q, OMe) <sup>1</sup>H NMR 数据与文献<sup>[5]</sup>基本一致,鉴定为 pterolactam

化合物 III: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, 黄色无定形粉末; EIMS, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR 数据与文献<sup>[6]</sup>一致,鉴定为 5, 7, 4'-tri-hydroxyflavone

化合物 IV: C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, 白色固体; EIMS, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR 数据与文献<sup>[7]</sup>比较鉴定结构为 4-hydroxy-3-methoxybenzopropanyl acid

化合物 V: C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, 白色固体; 以 EIMS, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR 数据与文献<sup>[7]</sup>一致,鉴定为 p-hydroxybenzaldehyde

化合物 VI: C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, 白色固体; EIMS, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR 分析与文献<sup>[7]</sup>比较鉴定结构为 p-hydroxybenzoic acid

## 参考文献:

- [1] 吴征镒,陈介,陈书坤. 云南植物志,第六卷[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [2] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴(第一册)[M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- [3] 程永现,周俊,谭宁华,等. 狗筋蔓中的植物蜕皮甾酮类化合物[J]. 植物学报, 2001, 43(3): 316-318.
- [4] Shono T, Matsumura Y, Uchida K, et al. A new [3+ 3]-type annelation useful for the formation of piperidine skeletons [J]. J Org Chem, 1985, 50: 3243-3245.
- [5] Takatori K, Nakano S, Nagata S, et al. Pterolactam, a new compound isolated from *Bracken* [J]. Chem Pharm Bull, 1972, 20(5): 1087.
- [6] Ternai B, Markham K R. Carbon-13NMR studies of flavonoids-1, flavones and flavonols [J]. Tetrahedron, 1976, 32: 565.
- [7] 程永现,周俊,丁中涛. 粗梗木莲的酚性成分[J]. 云南植物研究, 2000, 22(3): 365-367.

## 紫丁香蘑的化学成分

高锦明<sup>1,2</sup>,董泽军<sup>1</sup>,杨雪<sup>1</sup>,刘吉开<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学开放实验室,云南 昆明 650204; 2 西北农林科技大学生命科学院,陕西 杨陵 712100)

摘要: 目的 研究紫丁香蘑的化学成分. 方法 采用溶剂提取,硅胶柱层析分离,光谱和化学方法鉴定结构. 结果 4 个化合物分别鉴定为 (2*S*, 3*S*, 4*R*, 2'*R*)-2-(2'-羟基二十四碳酰氨基)十八碳-1, 3, 4-三醇 [(2*S*, 3*S*, 4*R*, 2'*R*)-2-(2'-hydroxytetracosnoylamino)octadecane-1, 3, 4-triol, I], 5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -表二氧-(2*E*, 2*R*)-麦角甾-6, 22-二烯-3 $\beta$ -醇 (ergos-

\* 收稿日期: 2001-12-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(39969005); 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室重点资助项目

\* 通讯作者

terol peroxide, II) (22*E*, 24*R*)-麦角甾-5, 7, 22-三烯- $\beta$ -醇 (ergosterol, III), 硬脂酸 (stearic acid, IV) 结论 化合物 I ~ III 为首次从本属真菌中获得。体外实验表明, 化合物 II 显示弱的抗 HIV-1 活性。

关键词: 担子菌; 紫丁香蘑; 子实体; 神经酰胺; 麦角甾醇类

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)05-0398-04

## Chemical constituents of *Lepista nuda*

GAO Jin-ming<sup>1,2</sup>, DONG Ze-jun<sup>1</sup>, YANG Xue<sup>1</sup>, LIU Ji-kai<sup>1</sup>

(1. Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China; 2. College of Life Sciences, Northwest Science and Technology University of Agriculture and Forestry, Yangling Shanxi 712100, China)

**Key words** *Basidiomycetes*; *Lepista nuda* (Bull. Fr.) Cooke.; fruiting bodies; ceramide; ergosteroids

紫丁香蘑 *Lepista nuda* (Bull. Fr.) Cooke., *Clitocybe nudnm* (bull.: Fr) Kummer, 又称裸口蘑, 紫晶蘑, 俗称米汤蘑, 属担子菌纲 (Basidiomycetes) 伞菌目口蘑科 (Tricholomataceae) 香蘑属 (*Lepista*) 真菌, 分布于云南, 黑龙江, 福建, 青海, 西藏, 甘肃, 山西等地<sup>[1]</sup>。药理实验证明紫丁香蘑的提取物对小白鼠肉瘤 180 的抑制率为 90%, 对艾氏瘤的抑制率为 100%, 并能调节机体正常糖代谢, 促进神经传导<sup>[1]</sup>。有关其化学成分的研究至今未见报道。为了寻找其药用有效成分, 对其子实体进行了化学研究。从中首次分离鉴定了 4 个化合物, (2*S*, 3*S*, 4*R*, 2'*R*)-2-(2' 羟基二十四碳酰氨基) 十八碳-1, 3, 4-三醇 (I), 5 $\alpha$ , 8 $\alpha$  表二氧-(22*E*, 24*R*)-麦角甾-6, 22-二烯- $\beta$ -醇 (II), (22*E*, 24*R*)-麦角甾-5, 7, 22-三烯- $\beta$ -醇 (III), 硬脂酸 (IV)。体外试验表明, 化合物 II 显示弱的抗 HIV-1 活性, 其治疗指数 (TI) 为 1.9 (IC<sub>50</sub> 和 EC<sub>50</sub> 值分别为 1.26 和 0.63  $\mu$ g/mL)。据文献报道<sup>[2-5]</sup>, 化合物 II 体外对 L-1210 细胞株有极强的抗癌活性和抑制 MCF-7 人乳腺癌和 Walker 256 肉瘤细胞株生长, 并对人体肝癌 PLC/PRF/5 和 KB 细胞表现抑制活性; 能选择性地增强亚油酸对 DNA 聚合酶  $\beta$  活性的抑制作用; 此外, 还具有抗炎、抗补体、免疫抑制和促进血小板凝聚以及抗流感病毒等作用。

化合物 I: 为白色无定形粉末 (石油醚-丙酮), 遇硫酸铜显灰色,  $[\alpha]_D^{25} + 9.4$  (c 0.21, 吡啶)。用高分辨质谱 (HREIMS) 确定其分子式为 C<sub>42</sub>H<sub>85</sub>NO<sub>5</sub> ( $[M]^+$  683.6407, 计算值 683.6427) IR 谱显示羟基 (3340, 3220 cm<sup>-1</sup>), 仲酰胺 (1544, 1619 cm<sup>-1</sup>) 和长脂肪链 (2919, 2850, 723 cm<sup>-1</sup>) 吸收带, <sup>1</sup>H NMR 谱中, 出现强质子信号  $\delta$  1.25~1.31 和 2 个末端甲基信号  $\delta$  0.86 (t, J = 6.7 Hz, 6H), 推测有 2 个脂肪烷基链; 信号  $\delta$  8.57 (1H, d, J = 8.8 Hz, NH)

和 175.4 (CONH, C-1'),  $\delta$  5.12 (1H, m, H-2) 和  $\delta$  5.1 (CHNH, C-2) 及连氧碳信号  $\delta$  62.1 (C-1), 76.9 (C-3), 73.1 (C-4), 72.6 (C-2') 显示有酰胺键和多羟基存在。以上数据表明该化合物为神经酰胺类化合物<sup>[6,7]</sup>。为了确定羟基数目, 采用乙酰化法。化合物 I 经醋酐-吡啶乙酰化后生成相应的四乙酰化产物, 其 EIMS 显示碎片离子峰  $m/z$  851  $[M]^+$  和 611  $[M-4 \times HOAc]^+$ , <sup>1</sup>H NMR 谱分别给出 4 个酯甲基质子信号  $\delta$  2.18, 2.09, 2.06 和 2.03, 说明 I 含有 4 个羟基。用 0.9 mol/L 盐酸 (82% 甲醇水溶液) 水解 I, 生成脂肪酸甲酯和长链碱基。该脂肪酸甲酯经 GC-MS 分析鉴定为 2' 羟基二十四碳酰氨基, 其 <sup>1</sup>H NMR 谱和比旋光度 ( $[\alpha]_D^{27} - 4.5^\circ$ ) 与文献<sup>[8]</sup> 值一致, 因此, C-2' 位绝对构型为 *R*。此外, 长链碱基, 即 C<sub>18</sub> 植物鞘氨醇有 3 个羟基和 1 个氨基, 经醋酐-吡啶于 70 °C 反应到四乙酰基植物鞘氨醇, 即 2-乙酰氨基-1, 3, 4-三乙酰氧十八烷, 其 <sup>1</sup>H NMR 谱和比旋光度 ( $[\alpha]_D^{27} + 10.9^\circ$ ) 和文献<sup>[8]</sup> 数据一致。C-2, C-3, C-4 和 C-2' 相对立体化学应为 2*S*, 3*S*, 4*R*, 2'*R*, 因为 H-1, H-2, H-3, H-4 和 H-2' 的化学全移和偶合常数均与合成的神经酰胺 (2*S*, 3*S*, 4*R*, 2'*R*)-2-(2' 羟基二十四碳酰氨基) 十六碳烷-1, 3, 4-三醇的相应数据吻合<sup>[8]</sup>。此外, 它们均具有正的比旋光值  $[\alpha]_D^{25} + 9.4^\circ$  和  $+ 9.1^\circ$ <sup>[8]</sup>。通过以上波谱数据分析和与文献<sup>[9]</sup> 报道的数据比较, 化合物 I 的结构确证为已知的 (2*S*, 3*S*, 4*R*, 2'*R*)-2-(2' 羟基二十四碳酰氨基) 十八碳-1, 3, 4-三醇<sup>[9]</sup>, 其 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 谱进一步由二维 NMR 技术指定。

### 1 仪器与材料

熔点用四川大学科仪厂生产的 XRC-1 型显微熔点仪测定, 未校正。比旋光用 JASCO-20 旋光仪测定。红外光谱 IR 用 Bio-Rad FTS 红外光谱仪测定。核磁共振光谱 NMR 用 Bruker AM-400 和 Bruker

DRX-500核磁共振仪测定 质谱 MS在 VG Auto Spec-3000质谱仪上测定 薄层层析硅胶和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品

紫丁香蘑新鲜子实体采于云南哀牢山,标本由昆明植物研究所分类室刘培贵教授鉴定

## 2 提取与分离

将新鲜紫丁香蘑子实体用工业酒精(93%)浸提1次,残渣凉干后(150 g)用工业酒精提取两次,提取液合并浓缩后用  $\text{CHCl}_3$  萃取3次,残渣再用  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}(1:1)$  提取3次,合并  $\text{CHCl}_3$  萃取液和  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}(1:1)$  提取液,浓缩得粗提物 5.0 g 该粗提物经硅胶柱层析,石油醚-丙酮梯度洗脱,9:1洗脱部分经石油醚-丙酮重结晶得到无色结晶麦角甾醇III(43 mg)和白色结晶IV(21 mg);8:2洗脱部分得到无色结晶麦角甾醇过氧化物II(23 mg);5:5洗脱部分经石油醚-丙酮反复重结晶得到白色无定形粉末I(29 mg)

## 3 鉴定

化合物I:白色无定形粉末(石油醚-丙酮),mp  $140^\circ\text{C}\sim 142^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{27} + 9.4^\circ$  (c, 0.21,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) IR (KBr)  $\nu$  3340, 3220(OH), 2919, 2850, 2487, 2395, 1619(N=C=O), 1544(NH), 1468, 1353, 1068, 1027, 723  $\text{cm}^{-1}$ ; HR-EIMS  $m/z$  683.6407  $[\text{M}]^+$  ( $\text{C}_{42}\text{H}_{85}\text{NO}_5$ , 计算值 683.6427); EI-MS (70 eV)  $m/z(\%)$ : 683  $[\text{M}]^+$  (2), 665  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$  (11), 651  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}-1]^+$  (5), 456  $[\text{M}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CHOH}]^+$  (13), 439  $[\text{M}-\text{OH}]^+$  (18), 409  $[\text{M}-\text{CHOH}]^+$  (22), 384  $[\text{M}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}(\text{OH})\text{CONH}_2\text{H}]^+$  (24), 357  $[\text{M}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{21}-\text{OH}]^+$  (27), 339 (4), 320 (7), 227 (13)

化合物I的乙酰化:取化合物I 7.0 mg,按常用法用醋酐-吡啶(1:1)室温下乙酰化24 h,得到6.8 mg 四乙酰化物Ia EI-MS(70 eV)  $m/z(\%)$ : 851  $[\text{M}]^+$  (9), 611  $[\text{M}-4\times\text{CH}_2\text{COOH}]^+$  (2), 543  $[\text{M}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{21}-\text{H}]^+$  (85) 正 FAB-MS  $m/z$  853  $[\text{M}+1]^+$  (29);  $^1\text{HNM R}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.01(1H, dd,  $J=11.6, 3.1$  Hz, 1-Ha), 4.34(1H, dd,  $J=11.6, 5.4$  Hz, 1-Hb), 4.44(m, H-2), 5.10(m, H-3), 4.95(m, H-4), 1.82(m, 2H, H-5), 1.63(m, 2H, H-6), 1.25(28 $\times$   $\text{CH}_2$  brs), 0.88(6H, t,  $J=6.5$  Hz, 2 $\times$   $\text{CH}_3$ ), 5.10(m, H-2'), 1.63(m, H-3'), 2.18(s, OAc), 2.09(s, OAc), 2.06(s, OAc), 2.03(s, OAc), 6.61(1H, d,  $J=9.2$  Hz, NH)

化合物I 甲醇解:取化合物I 18 mg,加 2.2

mL 0.9 mol/L 盐酸-82% 甲醇溶液于  $80^\circ\text{C}$  水浴加热反应 16 h 反应混合物用正己烷萃取,正己烷层经浓缩和硅胶柱层析分离得到 2'-羟基二十四碳酸甲酯,进行 GC/MS,  $[\alpha]_D$  和  $^1\text{HNM R}$  测定 保留时间( $t_R$ )为 35.0 min  $[\alpha]_D^{27} = -4.5^\circ$  (c, 0.83,  $\text{CHCl}_3$ ); MS(70 eV)  $m/z$  398  $[\text{M}]^+$ , 339  $[\text{M}-59]^+$ ;  $^1\text{HNM R}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.19(1H, dd,  $J=4.2, 7.4$  Hz, H-2), 3.79(3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.74(1H, bs, OH), 1.76(1H, m), 1.63(1H, m), 1.10~1.25(40H, m) 和 0.88(3H, t,  $J=7.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

长链碱基乙酰化:正己烷萃取后甲醇相用饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中和,浓缩至干,然后用醋酐-吡啶(1:1)于  $70^\circ\text{C}$  反应 1.5 h 反应混合物用少量水稀释,乙酸乙酯萃取 乙酸乙酯层经无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,浓缩,硅胶柱层析(正己烷-乙酸乙酯,29:1~8:2),得到四乙酰化的长链碱基  $[\alpha]_D = +10.9^\circ$  (c, 0.67,  $\text{CHCl}_3$ ); EI-MS (70 eV)  $m/z(\%)$ : 486  $[\text{M}+1]^+$  (1), 426  $[\text{M}+1-\text{HOAc}]^+$  (2), 366  $[\text{M}+1-2\times\text{HOAc}]^+$  (9), 305  $[\text{M}+1-3\times\text{HOAc}]^+$  (24.5), 245  $[\text{M}+1-4\times\text{HOAc}]^+$  (0.5);  $^1\text{HNM R}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.97(1H, d,  $J=9.2$  Hz, NH), 5.10(1H, dd,  $J=8.5, 3.1$  Hz, H-3), 4.93(1H, dt,  $J=9.8, 3.1$  Hz, H-4), 4.47(1H, m, H-2), 4.29(1H, dd,  $J=11.6, 4.3$  Hz, Ha-1), 4.00(1H, dd,  $J=11.6, 3.1$  Hz, Hb-1), 2.08(3H, s,  $\text{OAc}$ -3), 2.05(6H, s,  $\text{OAc}$ -1,  $\text{OAc}$ -4), 2.03(3H, s,  $\text{HN Ac}$ ), 1.12~1.70(26H, m), 0.88(3H, t,  $J=6.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ )

化合物II:无色针晶,mp  $182^\circ\text{C}\sim 184^\circ\text{C}$  (乙酸乙酯);  $[\alpha]_D^{25} = 34^\circ$  (c, 0.6,  $\text{CHCl}_3$ ); IR, EIMS,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{CNM R}$  波谱数据与文献<sup>[2,4,5]</sup>值完全一致,故鉴定为  $\alpha, 8\alpha$ -表二氧-(22E, 24R)-麦角甾醇-6, 22-二烯- $\beta$ -醇

化合物III:无色针晶(乙酸乙酯),mp  $152^\circ\text{C}\sim 155^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{24} = 129^\circ$  (c, 0.22,  $\text{CHCl}_3$ ); IR, EIMS,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{CNM R}$  波谱数据与文献<sup>[4,10]</sup>报道(22E, 24R)-麦角甾醇-5, 7, 22-三烯- $\beta$ -醇数据完全一致

化合物IV:白色结晶,mp  $67^\circ\text{C}\sim 69^\circ\text{C}$ , IR,  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{CNM R}$ , MS 波谱数据与文献<sup>[2]</sup>报道的硬脂酸完全一致

致谢:感谢纪大千和刘培贵二位研究员以及王向华女士的大力支持和帮助 同时,感谢中国科学院昆明动物研究所喷昆龙研究员测试抗 HIV-1 活性实验

## 参考文献:

- [1] 卯晓岚. 中国经济真菌 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] 高锦明, 董泽军, 刘吉开. 蓝黄红菇的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2000, 22(1): 85-89.
- [3] Casteel D A. Peroxy natural products [J]. Nat Prod Rep, 1999, 16: 55-73.
- [4] Yasukawa K, Aoki T, Takido M, *et al.* Inhibitory effects of ergosterol isolated from the edible mushroom *Hypsizygus marmoreus* on TPA-induced inflammatory ear oedema and tumor promotion in mice [J]. Phytother Res, 1994, 8: 10-13.
- [5] Lu W, Adachi I, Kano K, *et al.* Platelet aggregation potentiators from Cho-Rei [J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33(11): 5083-5087.
- [6] Inagaki M, Isobe R, Kawano Y, *et al.* Isolation and structure of three new ceramides from the starfish *Acanthaster planci* [J]. Eur J Org Chem, 1998: 129-131.
- [7] Sugiyama S, Honda M, Higuchi R, *et al.* Stereochemistry of the four diastereomers of ceramide and ceramide lactoside [J]. Liebigs Ann Chem, 1991: 349-356.
- [8] Natori T, Morita M, Akimoto K, *et al.* Agelasphins: novel antitumor and immunostimulatory cerebroside from the marine sponge *Agelas mauritanus* [J]. Tetrahedron, 1994, 50(9): 2771-2784.
- [9] Gao J M, Dong Z J, Liu J K. A new ceramide from Basidiomycetes *Russula cyanoxantha*, Lipids, 2001, in press.
- [10] 姜宏哲, 何姣青. 树舌灵芝之成分研究 [J]. Chemistry, 1990, 48(4): 253-258.

## 光叶桑酚类成分的研究

马林, 孙胜国, 陈若芸\*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

光叶桑 *Morus macroura* Miq. 为桑科桑属植物, 本属全球约有 16 种, 分布于北温带、亚洲热带和非洲热带及美洲地区。我国约有 11 种, 各地均产。光叶桑分布于我国云南南部和西藏东部。桑属植物具有降压、降血糖、抗菌和抗病毒等多种生物活性<sup>[1]</sup>。光叶桑的化学成分尚未见报道, 我们对其乙酸乙酯部分进行了研究。根据理化性质和光谱分析, 鉴定了 6 个化合物。

## 1 仪器与试剂

熔点仪: Boetius 显微熔点测定仪(未校正); 紫外光谱: Shimadzu UV-240 型紫外分光光度计; 质谱: Zab-2F 型质谱仪, Zabspec 型质谱仪, 核磁共振: Bruker Am 500 型核磁共振仪, Inova 500 型核磁共振仪。中压色谱: Gilson 302 中压色谱仪。

聚酰胺为湖南澧县一中试剂厂生产, 硅胶为青岛海洋化工厂产品。

## 2 提取与分离

光叶桑干燥茎皮 (10 kg) 粉碎后用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 合并滤液减压浓缩后得乙醇浸膏 664 g, 热水溶解, 用乙酸乙酯萃取 4 次, 萃取液减压浓缩后经硅胶柱层析, 流动相为石油醚-丙酮 (1: 0.2~1: 0.35), 将层析柱切为 9 段, 用甲醇洗脱。第 2 段用聚酰胺柱层析, 流动相为氯仿-甲醇 (1: 0.05~1: 1), 共收集 20 份, 第 10~12 份硅胶

柱层析得到化合物 I (10 mg), 化合物 IV (150 mg), 第 16~17 份得到化合物 V (20 mg), 第 6~8 份用中压柱制备 (Bichif 3.3, RP-18), 流动相 70% 甲醇, 得到化合物 II (20 mg), 第 13~15 份经硅胶柱层析、聚酰胺柱层析和制备薄层得化合物 VI (90 mg), 第 5 段经反复硅胶柱层析得到化合物 III (9 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 I: 黄白色粉末, mp 122 °C (dec.), EI-MS  $m/z$  340 [ $M^+$ ], 324, 267, 207, 165, 149, 110, 91, 81, 73;  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz, in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$  5.68 (1H, dd, J= 13.5, 2.5 Hz, H-2), 2.70 (1H, dd, J= 16.5, 2.5 Hz, H-3 $\alpha$ ), 2.94 (1H, dd, J= 16.5, 13.5 Hz, H-3 $\beta$ ), 7.59 (1H, d, J= 9.0 Hz, H-5), 6.62 (1H, d, J= 9.0 Hz, H-6), 3.33 (2H, d, J= 8.0 Hz, H-9), 5.24 (1H, d, J= 8.0 Hz, H-10), 1.60 (s), 1.64 (s), 6.47 (1H, d, J= 2.0 Hz, H-3'), 6.43 (1H, d, J= 8.5, 2.0 Hz, H-5'), 7.35 (1H, d, J= 8.5 Hz, H-6');  $^{13}\text{CNMR}$  (125 MHz, in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$  75.8 (C-2), 43.8 (C-3), 191.4 (C-4), 115.2 (C-4a), 110.3 (C-5), 126.2 (C-6), 159.2 (C-7), 116.4 (C-8), 156.1 (C-8a), 22.8 (C-9), 123.2 (C-10), 131.5 (C-11), 25.9 (C-12), 17.9 (C-13), 112.2 (C-1'), 162.2 (C-2'), 103.3 (C-3'), 162.3 (C-4'), 107.6 (C-5'), 128.5 (C-6')。以光谱数据与文献<sup>[2]</sup>报道的 enchrenone a7

\* 收稿日期: 2001-10-14

作者简介: 马林, 男, 助理研究员, 毕业于吉林农业大学药用植物专业, 现在中国医学科学院药物研究所植化室工作, 主要从事药用植物资源和植化等工作。先后承担国家攻关课题, 常用中药材品种整理及质量研究——五味子、黄芩、射干等专题研究, 获国家级及部级奖。发表论文 10 余篇。

\* 通讯作者