

(500 MHz, DMSO- d_6) δ 1.23, 1.26(各 3H, s, 2 $\times$ OCH $_3$), 3.18(1H, dd, J = 9.0, 17 Hz, H-3'a), 3.43(1H, dd, J = 10.0, 17 Hz, H-3'b), 4.40(1H, d, J = 8, 17 Hz, H-1''), 4.84(1H, dd, J = 9.0, 10.0 Hz, H-2'), 6.22(1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 6.82(1H, s, H-8), 7.48(1H, s, H-5), 7.94(1H, d, J = 9.5 Hz, H-4) ^{13}C NMR(125 MHz, DMSO- d_6) δ 21.8, 23.1(2 $\times$ OCH $_3$), 28.8(C-3'), 60.9(C-6''), 70.0(C-4''), 73.5(C-2''), 76.5(C-3''), 76.8(C-5''), 76.9(C-4'), 90.1(C-2'), 96.8(C-1''), 97.3(C-8), 111.3(C-3), 112.2(C-10), 123.9(C-5), 125.6(C-6), 144.7(C-4), 155.0(C-9), 160.5(C-2), 163.1(C-7)。此化合物酸水解后,脂溶性部分薄层色谱 R $_f$ 值与异紫花前胡内酯对照品一致,但旋光方向相反。以上数据与文献报道一致^[7],故确定为 marmesinin

References

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher, 1977.
- [2] Information Center for Chinese Herbal Medicine of State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook for Active Constituents of Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
- [3] Ullah N, Ahmed S, Mohammad P, et al. Chemical constituents of *Daphne olades* [J]. *Fitoterapia*, 1999, 70(2): 214-215.
- [4] Ishimaru K, Sudo H, Satake M, et al. Phenyl glucosides from a hairy root culture of *Swertia japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(12): 3823-3825.
- [5] Gewali M B, Hattori M, Namba T. Constituents of the stems of *Eucommia ulmoides* Oliv [J]. *Shoyakugaku Zasshi*, 1988, 42(3): 247-248.
- [6] Liao Y H, Guo J, Xu L Z, et al. The chemical constituents of *Fissistigma polyanthum* Merr [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1999, 34(3): 207-209.
- [7] Kitajima J, Okamura C, Ishikawa T, et al. Coumarin glycosides of *Glehnia littoralis* root and rhizoma [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(9): 1404-1407.

一株产生萘醌类化合物真菌的化学成分研究 (II)

刘为忠¹, 沈云修¹, 李维莉², 陈远腾³, 谢金伦³

(1. 滨州医学院 化学教研室, 山东 滨州 256603; 2. 昆明高等师范专科学校, 云南 昆明 650031; 3. 云南大学 发酵工程重点实验室, 云南 昆明 650091)

自报道了竹红菌甲素^[1]的结构以来,萘醌类化合物受到了国内外学者的广泛关注和研究,是一类具有多种生物和化学特性的化合物,有着极其广泛的理论研究和应用价值^[2]。萘醌类化合物主要来源于一些真菌的代谢产物,个别来源于植物、蚜虫和海洋生物等。作者从云南省西北部山区分离到一株丝状真菌,已鉴定为子囊菌纲肉座菌科菌寄生菌属真菌 *Ascomyctes hypocreaceae hyomyces* (Fr.) Tul. sp.。经驯化在实验室内可合成多种萘醌类化合物。前文^[3-5]已报道了 5 个已知化合物和 2 个新化合物,在对其菌丝体化学成分的进一步研究中又分得 5 个化合物,分别是:痂囊腔菌素 A(I),痂囊腔菌素 B(II),竹红菌乙素(III),麦角固醇(IV)和过氧化麦角固醇(V),其中 II~V 为首次从该菌中分得;并首次测定和归属了痂囊腔菌素 B(II)的碳谱数据。

1 仪器与材料

XRC-1 型显微熔点测定仪(温度计未校正); Perkin Elmer 577 型红外光谱仪; Lamdabio 紫外光

谱仪; Bruker DRX-500 核磁共振仪(TMS 作内标); VG Auto Speco-3000 型质谱仪。薄层色谱和柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品。菌寄生菌属真菌 *Hypomyces* sp. 由云南大学生物系杨发蓉教授鉴定;菌丝体按文献发酵而行^[6], 60℃ 下烘干。

2 提取与分离

将 25 kg 菌丝体粉碎,用丙酮冷浸,减压浓缩,得浸膏 490 g;用硅胶柱层析,以石油醚-乙酸乙酯进行梯度洗脱,得化合物 IV (120 mg) 和 V (84 mg);石油醚-乙酸乙酯(1:3)部分再经硅胶柱层析,以氯仿-甲醇梯度洗脱,重结晶后得化合物 I (3.5 g), II (200 mg), III (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 紫红色晶体,遇碱呈鲜绿色,加酸又变红色,显示萘醌类化合物的颜色反应; mp 261℃~262℃; FAB-MS m/z : 545 [M^+ + 1]; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ nm (lg ϵ): 264(4.58), 341(3.65), 460(4.44), 531(4.13), 572(4.21); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3392, 2975,

2 941, 1 703 (C=O), 1 613, 1 579, 1 540, 1 429, 1 357, 1 261, 1 218, 1 162, 963, 842; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 16.12 (2H, s, O-H-3和 10), 6.59 (2H, s, H-5和 8), 5.17 (2H, s, H-13和 14), 4.35 (3H, s, OCH₃-2或 11), 4.34 (3H, s, OCH₃-11或 2), 4.05 (6H, s, OCH₃-6和 7), 2.02 (3H, s, H-16), 2.01 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C NMR}$ 数据及其归属见表 1 根据其他醌类化合物的碳谱数据推断文献中 C-6和 C-3b 的归属可能颠倒了^[7]。其他数据和文献基本一致^[7], 被鉴定为痂囊腔菌素 A (elsinochrome A)。

表 1 化合物 I ~ III 的 $^{13}\text{C NMR}$ 数据 (CDCl_3 , 500 Hz, δ)

Table 1 $^{13}\text{C NMR}$ data of compounds I -III (CDCl_3 , 500 Hz, δ)

碳位	I	II	III	碳位	I	II	III
1	130.2 s	130.7 s	134.3 s	9b	121.6 s	122.2 s	123.5 s
1a	122.7 s	122.4 s	124.3 s	10	172.0 s	171.6 s	168.1 s
2	150.1 s	150.1 s	149.3 s	11	150.1 s	150.0 s	147.1 s
3	172.0 s	171.7 s	168.2 s	12	130.2 s	133.7 s	134.1 s
3a	107.8 s	107.5 s	108.5 s	12a	122.7 s	122.5 s	124.2 s
3b	121.6 s	122.2 s	123.9 s	13	48.6 d	48.8 d	134.5 s
4	179.8 s	179.5 s	186.1 s	14	48.6 d	42.4 d	144.6 s
5	102.4 d	102.1 d	103.1 d	15	204.8 s	69.4 d	34.7 t
6	167.4 s	167.3 s	164.7 s	16	28.0 q	21.7 q	20.7 q
6a	118.6 s	118.4 s	121.8 s	17	204.8 s	206.1 s	200.5 s
7	167.4 s	167.2 s	164.7 s	18	28.0 q	28.2 q	30.1 q
7a	118.6 s	118.6 s	121.1 s	2-OCH ₃	61.1 q	61.1 q	61.3 q
8	102.4 d	102.0 d	103.2 d	6-OCH ₃	56.5 q	56.3 q	56.5 q
9	179.8 s	179.4 s	185.9 s	7-OCH ₃	56.5 q	56.3 q	56.5 q
9a	107.8 s	107.2 s	107.6 s	11-OCH ₃	61.1	60.7 q	61.2 q

化合物 II: 紫红色粉末, 遇碱呈鲜绿色, 加酸后又变红色, 显示醌类化合物的颜色反应; mp 205 $^{\circ}\text{C}$ ~ 208 $^{\circ}\text{C}$; FAB-MS m/z : 547 [$\text{M}^+ + 1$] (100); UV-vis $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm ($\lg \epsilon$): 216 (4.60), 288 (4.54), 467 (4.36), 544 (3.96), 585 (4.09), 与醌类化合物一致, 可进一步证明为醌类化合物; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 432, 2 969, 2 941, 1 708, 1 613, 1 581, 1 539, 1 455, 1 277, 1 216, 964, 918, 835; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 16.08 (2H, s, O-H-3和 10), 6.51 (1H, s, H-5), 6.49 (1H, s, H-8), 5.18 (1H, s, H-13), 4.24 (3H, s, OCH₃-2), 4.22 (3H, s, OCH₃-11), 4.20 (3H, m, H-15), 3.99 (3H, s, OCH₃-6), 3.96 (3H, s, OCH₃-7), 3.65 (1H, m, H-14), 2.11 (3H, s, H-18), 1.15 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-16) $^{13}\text{C NMR}$ 数据及其归属见表 1 在 HMBC 中, δ 5.18 的氢 (1H, s, H-13) 与 150.0, 133.7 和 122.5 的碳 (分别是 C-11, 12 和 12a) 相关, 该叔氢强烈地移向低场, 说明受到醌环的去屏蔽作用, 故 C-13 与 C-12 相连; δ 5.18 的氢又与 δ 206.1 的碳 (C-17) 相关, 而 δ 2.11 的氢 (3H, s, H-18) 与

48.8 和 206.1 的碳 (分别是 C-13 和 17) 相关, 故 C-13 又与乙酰基相连。 δ 3.65 的氢 (1H, m, H-14) 与 δ 130.7 和 122.4 的碳 (分别是 C-1 和 1a) 相关, 故 C-14 与 C-1 相连; 又由于 δ 3.65 的氢与 δ 133.7, 48.8 和 206.1 的碳 (分别是 C-12, 13 和 17) 相关, δ 5.18 的氢与 δ 130.7, 42.4 和 69.4 的碳 (分别是 C-1, 14 和 15) 相关, 所以 C-13 和 C-14 相连构成六元环; δ 1.15 的氢 (3H, d, H-16) 与 δ 42.4 和 69.4 的碳 (C-14 和 C-15) 相关, δ 3.65 的氢与 δ 69.4 和 21.7 的碳 (C-15 和 C-16) 相关, 所以 C-14 与 C-15 相连, C-15 和 C-16 相连。至此, 化合物 II 的平面结构得到确定 (图 1), 被鉴定为文献所报道的痂囊腔菌素 B (elsinochrome B)^[8]。

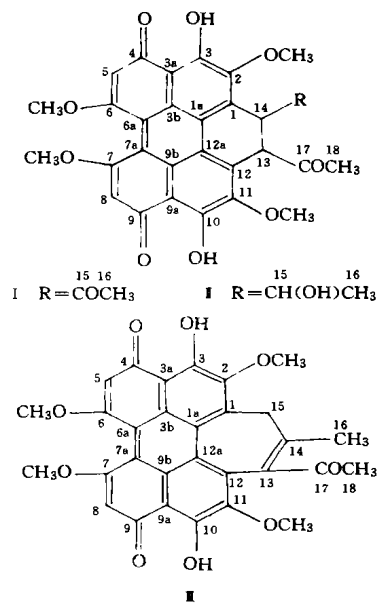


图 1 化合物 I ~ III 的结构

Fig. 1 Structures of compound I -III

化合物 III: 紫红色晶体, 遇碱呈鲜绿色, 加酸后又变红色, 显示醌类化合物的颜色反应; mp 266 $^{\circ}\text{C}$ ~ 267 $^{\circ}\text{C}$; FAB-MS m/z : 529 [$\text{M}^+ + 1$] (100); UV-vis $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm ($\lg \epsilon$): 210 (4.66), 266 (4.52), 340 (3.68), 468 (4.32), 548 (4.01), 584 (3.72); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 451, 2 938, 1 691 (C=O), 1 610, 1 525, 1 456, 1 284, 1 222, 1 156, 992, 836; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 16.30 (1H, s, O-H-3或 10), 15.94 (1H, s, O-H-10或 3), 6.45 (1H, s, H-5或 8), 6.35 (1H, s, H-8或 5), 4.10 (3H, s, OCH₃-2或 11), 4.06 (1H, d, J = 11.6 Hz, H-15), 4.03 (3H, s, OCH₃-11或 2), 3.99 (3H, s, OCH₃-6或 7), 3.98 (3H, s, OCH₃-7或 6), 3.17 (1H, d, J = 11.6 Hz, H-15), 2.32 (3H, s,

H-18), 1. 80(3H, s, H-16); ¹³ CNMR数据及其归属见表 1 以上数据与文献基本一致^[9],被鉴定为竹红菌乙素 (hypocrellin B)。

化合物IV: 白色针状晶体, mp 145℃~ 146℃; ¹³ CNMR数据及其归属见表 2 UV, IR, MS, ¹ HNMR数据与文献报道一致^[10], 鉴定为麦角固醇 (ergosterol)。

表 2 化合物IV, V 的¹³CNMR数据 (CDCl₃, 500 Hz, δ)

Table 2 ¹³CNMR data of compounds IV, V (CDCl₃, 500 Hz, δ)

碳位	IV	V	碳位	IV	V
1	38. 5 t	34. 1 t	15	21. 1 t	20. 6 t
2	31. 6 t	30. 1 t	16	28. 3 t	28. 6 t
3	70. 0 d	66. 4 d	17	55. 8 d	56. 2 d
4	40. 5 t	37. 0 t	18	12. 0 q	12. 1 q
5	140. 0 s	82. 2 s	19	16. 2 q	18. 2 q
6	119. 5 d	135. 5 d	20	40. 5 d	38. 7 d
7	116. 3 d	130. 7 d	21	21. 1 q	20. 9 q
8	141. 3 s	79. 4 s	22	135. 7 d	135. 2 d
9	46. 3 d	51. 1 d	23	132. 0 d	132. 3 d
10	37. 1 s	36. 9 s	24	42. 9 d	42. 8 d
11	23. 0 t	23. 4 t	25	33. 1 d	33. 1 d
12	39. 2 t	39. 4 t	26	19. 9 q	19. 6 q
13	42. 9 s	44. 6 s	27	19. 6 q	20. 0 q
14	54. 6 d	51. 7 d	28	17. 6 q	17. 6 q

化合物V: 白色针状晶体, mp 181℃~ 182℃; ¹³ CNMR 数据及其归属见表 2 UV, IR, MS, ¹ HNMR数据与文献报道一致^[11],被鉴定为过氧化麦角固醇 (ergosterol peroxide)。

References

[1] Wan X Y, Chen Y T. A new medicine in photochemical therapy—hypocrellin A [J]. *Sci Bull* (科学通报), 1980, 25 (24): 1148-1149.

[2] Jiang L J. The structures, properties, phytochemical reactions and reaction mechanisms of hypocrellins (I) [J]. *Sci Bull* (科学通报), 1990, 35(21): 1608-1616.

[3] Liu W Z, Ma L Y, Xie J L, *et al.* Sturctural elucidation of a new perylenequinone [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2001, 36(4): 313-314.

[4] Liu W Z, Shen Y X, Xie J L, *et al.* A new perylenequinone from *Hypomyces* sp. [J]. *Chin Chem Lett* (中国化学快报), 2001, 12(5): 431-432.

[5] Liu W Z, Li W L, Xie J L, *et al.* Studies on chemical constituents of a fungus producing perylenequinones (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(9): 771-773.

[6] Liu W Z, Chen Y T, Xie J L, *et al.* Studies on solidstate fermentation technology of a fungus producing perylenequinones [J]. *J Yunnan Univ- Nat Sci* (云南大学学报·自然科学版), 2000, 22(5): 389-391.

[7] Li C, Wang H Q, Xie J L, *et al.* Studies on biosynthesis and NMR spectrum of perylenequinones [J]. *J Chin Trop Crops* (热带作物学报), 1998, 19(Suppl): 45-47.

[8] Lousberg R J, Salemink C A, Weiss U, *et al.* Pigments of elsinoe species. Part II . Structure of elsinochromes A, B and C [J]. *J Chem Soc (C)*, 1969, 1219-1227.

[9] Kishi T, Tahara S, Taniguchi N, *et al.* New perylenequinones from *Shiraia bambusicola* [J]. *Planta Med*, 1991, 57 (4): 376-379.

[10] Smith W B. The carbon-13 spectrometry of steroids on the way to ecdysone [J]. *Org Magn Reson*, 1997, 9(11): 644-649.

[11] Gao J M, Dong Z J, Liu J K. The constituents of the Basidiomycetes *Russula cyanoxantha* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2000, 22(1): 85-89.

紫背鹿蹄草化学成分的研究(II)

王军宪,王晓黎,石 娟

(西安交通大学药学院,陕西 西安 710061)

紫背鹿蹄草 *Pyrola atropurpurea* Franch. 为鹿蹄草科鹿蹄草属植物,产于青海、甘肃、陕西、四川、云南、西藏^[1]。《中华人民共和国药典》收载中药鹿蹄草科植物鹿蹄草 *P. calliantha* H. Andres 或普通鹿蹄草 *P. decorata* H. Andres的干燥全草,其性温味甘苦,具补虚益肾,驱风除湿,活血调经的功效,中医用于治疗虚弱咳嗽,劳伤吐血,风湿痹痛,腰膝无力,月经过多,外伤出血。但在我国西南地区,除上述品种外,该属其他多种植物的全草也被用作鹿蹄草入

药,如紫背鹿蹄草在西藏被广为应用^[1]。为了进一步扩大药源,充分利用植物资源,有必要对该属其他种植物进行研究。国外已经对鹿蹄草属 17种植物进行了详细研究,而国内仅限于对鹿蹄草的研究,其他种几无研究。对于紫背鹿蹄草,国内外均无报道,因此,我们对紫背鹿蹄草进行了深入研究。本文报道从其乙酸乙酯部分得到的 5个黄酮苷类化合物,分别是鼠李素-3-氧-阿拉伯糖-4'-氧-葡萄糖苷 (rhamnetin-3-O- α -rabinoside-4'-O-glucoside, I),鼠李素-3-氧-

收稿日期: 2002-04-25
作者简介: 王军宪 (1953-), 陕西渭南人, 教授, 生药学硕士生导师, 《西北药学杂志》编委, 主要研究方向为天然药物中的化学成分和有效成分。