

南海海洋真菌 *J ulella avicenniae* 代谢产物的研究(II)

乐长高¹, 林永成^{2*}

(1. 东华理工学院 应用化学系, 江西 抚州 344000; 2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 目的 研究真菌 *J ulella avicenniae* 的代谢产物。方法 真菌 *J . avicenniae* 经醋酸乙酯萃取后, 采用硅胶柱分离纯化, 通过波谱分析得到一新化合物。结果 从中国南海真菌 *J . avicenniae* 中分离、鉴定出一个新化合物。结论 从中国南海真菌 *J . avicenniae* 中发现一个新化合物阿维尼菇(avicenniaene)。

关键词: 真菌; *J . avicenniae*; 代谢产物

中图分类号: R 284. 1

文献标识码: A

文章编号: 0253 2670(2006)01 0016 03

Metabolites of marine fungus *J ulella avicenniae* from South China Sea (II)

L E Zhang-gao¹, L N Yong-cheng²

(1. Department of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: **Objective** To study the metabolites of marine fungus *J ulella avicenniae* from the South China Sea. **Methods** The fungus *J . avicenniae* was extracted with ACOEt, separated, and purified by column chromatographies on silica gel. All the compounds were identified on the basis of spectral analysis (IR, MS, NMR) and chemical evidence. **Results** One novel compound was identified from its extract of marine fungus *J . avicenniae* from the South China Sea. **Conclusion** One novel compound, avicenniaene, is isolated from the marine fungus *J . avicenniae* from the South China Sea.

Key words: fungus; *J ulella avicenniae*; metabolite

1993 年美国 William Fenical 首先提出海洋微生物是一个新的化学研究资源, 将成为新的研究热点^[1]。海洋真菌作为海洋微生物的一个重要分支, 研究比海洋细菌晚, 但研究结果显示海洋真菌含有丰富的、极有意义的新化合物, 其中 70%~80% 具有生物活性^[2], 因此, 科学界普遍认为海洋真菌是天然药物的丰富资源^[3,4]。

从 1995 年以来, 本课题组一直从事南海海洋微生物的研究^[5~7]。最近从一株新的南海真菌 *J ulella avicenniae* 中分离到 19 个化合物, 其中 17 个来自菌体中, 2 个来自培养液中。前文已经报道了其中来自真菌 *J . avicenniae* 菌体中的 6 个代谢产物^[5]。本实验从真菌 *J . avicenniae* 培养液中分离到一个新化合物阿维尼菇(avicenniaene)。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂: 熔点用北京光电仪器厂 X4 型熔点仪测定, 红外光谱用 SDX 型红外光谱仪测定, 溴化钾压片; 质谱用 ZAB- HS 质谱仪测定; 元素分析

用 240C 型元素分析仪测定; 核磁共振谱用 DPX-400 型核磁共振仪测定, 四甲基硅烷为内标, 氘代氯仿为溶剂。薄层色谱硅胶, 分析纯, 中国青岛海洋化工集团出品; 其他试剂为国产分析纯; 海洋真菌 *J . avicenniae* 由香港城市大学关利平提供。

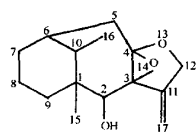


图 1 化合物 I 的化学结构

Fig. 1 Structure of compound I

1.2 提纯与分离: 真菌 *J . avicenniae* 在室温条件下人工培养 2 个月, 然后将菌体从培养液中分出, 浓缩培养液, 用醋酸乙酯萃取浓缩液 4 次, 浓缩萃取液至醋酸乙酯近干, 上硅胶柱, 进行加压柱色谱分离, 用醋酸乙酯-石油醚混合溶剂系统进行梯度洗脱, 从醋酸乙酯-石油醚 30/70

洗脱液中得到一白色晶体, 经多次重结晶后得到白色丝状晶体化合物 I, 结构见图 1。中文俗名: 阿维尼菇(avicenniaene), 化学名为 1, 10-二甲基-11-亚

* 收稿日期: 2005-03-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29672053); 江西省自然科学基金资助项目(0120019)

作者简介: 乐长高(1967-), 男, 江西人, 博士, 教授, 主要从事有机化学的研究工作。Tel: (0794) 8250216 E-mail: zhgle@ecit.edu.cn

甲基-2-羟基-13, 14-二氧代四环[4.3.3^{3.4}.1^{3.4}]十七烷(1, 10-dimethyl-11-methylene-2-hydroxyl-13, 14-dioxo-tetracycloheptadecane)。

1.3 化合物 I 的实验数据: 化合物 I 为白色丝状晶体, mp 100~101。元素分析(理论值): C 71.80% (71.97%), H 8.97% (8.97%), O 19.23% (19.23%)。FAB-MS (m/z): 251[M+1], 233, 215, 123, 109, 52。IR KBr cm^{-1} : 3 409, 3 078, 2 966, 2 938, 2 910, 2 882, 2 853, 1 743, 1 644, 1 454, 1 426, 1 377, 1 173, 1 117, 1 053, 990, 913。NMR 数据见表 1。

表 1 化合物 I 的 NMR 数据
Table 1 NMR data of compound I

位置	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$
1	36.0 (s)	
2	72.0 (d)	3.37 (s, 1H)
3	67.0 (s)	
4	100.1 (s)	
5	37.7 (t)	2.06 (t, 1H), 1.55 (dd, 1H)
6	31.2 (d)	1.44 (m, 1H)
7	31.5 (t)	1.74 (m, 1H), 1.44 (m, 1H)
8	27.2 (t)	1.71 (m, 1H), 1.36 (m, 1H)
9	21.1 (t)	1.46 (m, 1H), 1.52 (m, 1H)
10	32.8 (d)	1.70 (m, 1H)
11	143.9 (s)	
12	68.8 (t)	4.71 (d, 1H), 4.50 (d, 1H)
15	17.0 (q)	1.10 (s, 3H)
16	16.7 (q)	0.90 (d, 3H)
17	107.1 (t)	5.11 (brs, 1H), 5.04 (brs, 1H)
OH		2.87 (brs, 1H)

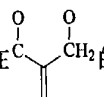
2 结果与讨论

2.1 化合物 I 相对分子质量和分子式的确定: 质谱的分子离子峰是 251[M+1], 知其相对分子质量为 250, 结合元素分析数据得到分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ 。

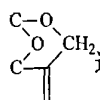
2.2 化合物 I 中官能团的确定: 羟基: IR 谱中 3 409 cm^{-1} 的强吸收峰是羟基的特征吸收峰, $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中 δ 71.7 的信号以及 $^1\text{H-NMR}$ 谱中 δ 2.87 处宽的单峰信号也可以佐证羟基的存在。末端双键: IR 谱中 3 078 cm^{-1} 的吸收峰和 1 651 cm^{-1} 的吸收峰以及 $^1\text{H-NMR}$ 谱中 δ 5.11 和 5.04 处的两个峰可以说明双键的存在; 同时 IR 谱中 997 和 913 cm^{-1} 两个峰是末端双键的指纹峰。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中有 δ 107.1 和 143.9 两个信号, 及 DEPT $^{13}\text{C-NMR}$ 谱表明 δ 107.1 处是仲碳, δ 143.9 处是季碳, 更加说明存在末端以键。醚键: IR 谱中存在 1 053, 1 117, 1 173 cm^{-1} 的吸收峰, $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中在 δ 67.0 和 68.8 处有吸收峰信号以及 $^1\text{H-NMR}$ 谱中在 δ 4.71 和 4.50 处有吸收峰的信号, 说明有醚键的存在。缩

酮键: $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中在 δ 100.1 处有吸收峰说明可能含有缩酮键。

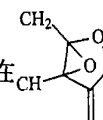
2.3 化合物 I 结构的确定: 化合物 I 的分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$, 不饱和度为 5, 通过上面数据已经说明了没有苯环的存在, 除了一个双键, 还有四个不饱和度, 说明该化合物是一个四环化合物。分子中含有 3 个氧原子, 而从 NMR 可以看出有 4 个连氧碳, 而前面已经证明有缩酮键和一个羟基, 说明还含有一个 C-O-C 的片段。两个甲基, 从 $^1\text{H-NMR}$ 可以看见一个单峰, 一个双峰, 说明分子中可能存在 $\text{CH}_3\text{-C-}$ 和 $\text{CH}_3\text{-CH-}$ 的片段。 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY 谱中末端双键上的 H 与化学位移与 δ 4.71、4.50 的 12 位上 H 相关, $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ COSY 谱中末端双键上的 H 又与化学位移为

δ 67.0 的 3 位碳偶合, 说明存在  的片段, 另

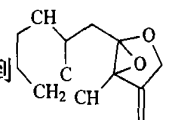
外加上前面证明存在 C-O-C, 所以就可能存在

 这样的片段。 $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ COSY 谱中也发现 3 位

碳是季碳且与 2 位 H 和 5 位 H 偶合, ^{13}C COSY 为 δ 100.1 的 4 位碳也是季碳, 与 5 位的 H 偶合, 这样说

明存在  这样的片段。 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY 谱中 5 位

H 与 6 位 H 偶合, 6 位 H 又分别与 10 位和 7 位的 H 偶合, 10 位 H 与 1 位 H 偶合, 7 位 H 与 8 位 H 偶

合, 8 位 H 与 9 位 H 偶合, 这样得到 

片段。从 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY 和 $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ COSY 谱发现 1 位 C 与 3 位 H 相关, 10 位 H 与 5 位 H、15 位 H 远程相关, 7 位 H 和 5 位 H 远程相关, 2 位 H 和 3 位 H 偶合, 这样推断出化合物 I 的结构如图 1。

化合物 I 是个倍半萜, 根据生物的来源, 异戊二烯规则, 都说明这个化合物的存在。

References

- [1] Fenical W. Chemical studies of marine bacteria: Developing a new resource [J]. *Chem Rev*, 1993, 93: 1673-1683.
- [2] Alam M, Jones E B G, Hossain M B, et al. Isolation and structure of isocumrin from the marine fungus *Kallichram aethys* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59: 454-456.
- [3] Salomon C E, Magarvey N A, Shennan D H. Merging the potential of microbial genetics with biological and chemical diversity: an even brighter future for marine natural product drug discovery [J]. *Nat Prod Rep*, 2004, 21: 105-121.
- [4] Blunt J W, Copp B R, Munro M H G, et al. Marine natural

- products [J]. *Nat Prod Rep*, 2004, 21: 1-49.
- [5] Le Z G, Lin Y C, Jiang G C, *et al*. Metabolites of mangrove fungus *Julella avicenniae* from the South China Sea [J]. *J Sun Yat-sen Univ: Nat Sci* (中山大学学报: 自然科学版), 1998, 37(4): 119-120.
- [6] Le Z G, Lin Y C, Jiang G C, *et al*. Studies on the volatile metabolites of marine fungus *Hypoxylon* sp. [J]. *Chin J Mar Drugs* (中国海洋药物), 1999, 18(2): 12-14.
- [7] Le Z G, Lin Y C, Jiang G C, *et al*. Identification of two kinds of metabolites structure of marine fungus *Julella avicenniae* [J]. *J East Chin Geo Instit* (华东地质学院学报), 1998, 21(4): 340-342.

东紫苏的化学成分研究

胡浩斌¹, 刘建新², 郑旭东^{1*}

(1. 陇东学院 化学系, 甘肃 庆阳 745000; 2. 陇东学院 生命科学系, 甘肃 庆阳 745000)

摘要: 目的 研究东紫苏全草的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱及薄层色谱进行分离纯化, 根据理化性质及各种光谱技术进行结构鉴定。结果 从其乙醇提取物中分离得到 5 个化合物, 其结构鉴定为穗花杉双酮(I)、 β -胡萝卜素(II)、迷迭香酸(III)、2-羟甲基-5-甲氧基苯基-O- β D-吡喃葡萄糖苷(IV)、2-羟甲基-5-甲氧基苯基-O- β D-呋喃糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-O- β D-吡喃葡萄糖苷(V)。结论 化合物 V 为新化合物, 命名为东紫苏素 A (bodinerine A), II、III 和 IV 为首次从香薷属植物中分离得到。

关键词: 东紫苏; 2-羟甲基-5-甲氧基苯基-O- β D-呋喃糖基-(4 $\rightarrow$ 6)-O- β D-吡喃葡萄糖苷; 东紫苏素 A

中图分类号: R 284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2006)01-0018-03

Chemical constituents of *Esholtzia bodinieri*

HU Hao-bin¹, LIU Jian-xin², ZHENG Xu-dong¹

(1. Department of Chemistry, Longdong College, Qingyang 745000, China; 2. Department of Life Science, Longdong College, Qingyang 745000, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the whole plant of *Esholtzia bodinieri*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel column and TLC, and their structures were elucidated on the basis of physico-chemical properties and spectroscopic techniques. **Results** Five compounds were isolated from the ethanol extract of *E. bodinieri*, and were identified as amentoflavone (I), daucosterol (II), rosmarinic acid (III), 2-hydroxyethyl-5-methoxyphenyl-O- β D-glucopyranoside (IV), 2-hydroxyethyl-5-methoxyphenyl-O- β D-apiofuransyl-(1 $\rightarrow$ 6)-O- β D-glucopyranoside (V), respectively. **Conclusion** Compound V is a new compound and compounds II, III, and IV are isolated from the plants of *Esholtzia* Willd. for the first time.

Key words: *Esholtzia bodinieri* Vant.; 2-hydroxyethyl-5-methoxyphenyl-O- β D-apiofuransyl-(1 $\rightarrow$ 6)-O- β D-glucopyranoside; bodinerine A

东紫苏 *Esholtzia bodinieri* Vant., 又名小香薷、凤尾茶等, 为唇形科香薷属植物, 生于山坡、路旁草丛中或灌木下。主要分布在甘肃、青海、四川、云南和贵州等西部地区, 是一种常用的民间中草药。其味苦, 性微辛、平。全草可入药, 主治外感风寒、感冒发热、头疼身疼、咽喉疼、虚火牙疼、消化不良、肚泻、目痛、急性结膜炎、尿闭及肝炎等症。嫩尖亦可当茶用, 具有清热解毒之功效^[1,2]。但其化学成分的研究很

少有文献报道。为更好地开发和利用药用资源, 笔者在对采自甘肃东南部子午岭山区的东紫苏种子营养成分研究的基础上^[3], 又对其全草的化学成分进行了系统地研究, 从乙醇提取物的氯仿和醋酸乙酯部分分离得到 5 个化合物, 根据理化性质及各种光谱技术, 将其结构鉴定为穗花杉双酮(I)、 β -胡萝卜素(II)、迷迭香酸(III)、2-羟甲基-5-甲氧基苯基-O- β D-吡喃葡萄糖苷(IV)、2-羟甲基-5-甲氧基苯基-O-

* 收稿日期: 2005-06-11

基金项目: 甘肃省“十五”科技攻关项目(ZGSO35-A43-070)

作者简介: 胡浩斌(1969-), 男, 甘肃庆阳市人, 硕士, 副教授, 主要研究方向为天然有机化学。E-mail: hhb-88@126.com