

150.7 的碳有远程相关, δ_H 7.09 与反式双键碳 δ_C 147.1 及与 δ_C 111.9、116.5、150.7 的碳有远程相关, δ_H 6.81 分别与 δ_C 127.8、124.2、150.7、149.3 的碳有远程相关; 甲氧基氢信号 δ_H 3.90 与 δ_C 149.3 的碳有远程相关, 证明甲氧基连于 C-3'' 位。在 ROESY 谱中, 苯环上 H-2'' (δ_H 7.19) 与 δ_H 3.90 的甲氧基氢有相关信号, 说明该甲氧基与苯环上 H-2'' (δ_H 7.19) 的空间距离靠近, 进一步确定甲氧基连于 C-3'' 位。

综合以上分析, 确认化合物 I 为 3,5-二羟基苯基 1-O-(6'-O-阿魏酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷[3,5-dihydroxyphenyl 1-O-(6'-O-trans-feruloyl)- β -D-glucopyranoside], 为一新化合物(图 1)。其碳氢信号全归属见表 1。

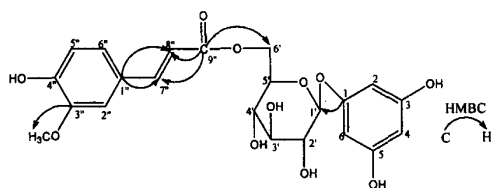


图 1 化合物 I 的化学结构与 HMBC 相关

Fig. 1 Chemical structure and key HMBC correlations of compound I

化合物 II: 白色针状结晶, mp 219~221 °C (EtOAc); 其 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 500, 3 078, 1 640, 1 610, 1 508, 1 498; NMR 数据与文献^[2]一致, 推断化合物 II 为橙皮素。

化合物 III: 淡绿色针状结晶, mp 220~221 °C (petroleum-EtOAc); 其 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 1 642, 1 600, 1 513, 1 424, 1 390, 1 250; $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献^[3]一致, 推断化合物 III 为 4',5,7,8-四甲氧基黄酮。

化合物 IV: 无色方晶, mp 283~285 °C

表 1 化合物 I 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据 ($\text{CD}_3\text{OD}, \delta$)

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ Data of compound I ($\text{CD}_3\text{OD}, \delta$)

位置	氢谱	碳谱	HMBC
1	—	160.8	
2,6	6.10 (2H,d, $J=2.0$ Hz)	96.9	C-1,C-3,C-4,C-5
3,5	—	160.1	
4	5.96(H,t)	98.2	C-2,C-3,C-5,C-6
1'	4.84 (H,d, $J=7.2$ Hz)	102.1	C-1,C-2'
2'	—	74.8	
3'	3.32~3.48 (4H,m)	78.0	
4'	—	71.8	
5'	—	75.5	
6'	4.30 (H,dd), 4.55 (H,dd)	64.7	C-5',C-9"
1"	—	127.8	
2"	7.19 (1H,d, $J=1.8$ Hz)	111.9	C-3",C-4",C-6",C-7"
3"	—	149.3	
4"	—	150.7	
5"	6.81 (H,d, $J=8.1$ Hz)	116.5	C-1",C-3",C-4",C-6"
6"	7.09 (H,dd, $J=1.8,8.1$ Hz)	124.2	C-2",C-4",C-5",C-7"
7"	7.62 (H,d, $J=15.9$ Hz)	147.1	C-1",C-2",C-6",C-8",C-9"
8"	6.41 (H,d, $J=15.9$ Hz)	115.3	C-1",C-7",C-9"
9"	—	169.1	
OCH ₃	3.90(3H,s)	56.5	C-3"

(EtOAc); 其 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 1 765, 1 715, 1 315, 1 290, 1 270, 1 170, 1 035, 895, 880; $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献^[4]一致, 推断化合物 IV 为柠檬苦素。

References:

- [1] Zhang Y Y, Ye W C, Fan C L, et al. A new coumarin glucoside from the fruits of *Citrus aurantium* [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2005, 3(3): 141-143.
- [2] Lin L D, Qin G W, Xu R S. Studies on chemical constituents of *Ilex centrochinensis* [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1994, 36(5): 393-397.
- [3] Machida and Osawa K. The flavonoids constituents from the Peels of *Citrus hassaku* Hort. ex Tanaka [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(4): 1092-1094.
- [4] Sugimoto T, Miyase T, Kuroyanagi M, et al. Limonoids and quinolone alkaloids from *Evodia rutaecarpa* Benthham [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(11): 4453-4461.

担子菌亮光铵菌化学成分的研究

杜建厂^{1,2}, 王兴娜^{1,2,3}, 谭仁祥¹, 刘吉开^{2*}

(1. 南京大学生命科学院, 江苏 南京 210093; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204;

3. 中国科学院上海药物研究所 药物发现与设计中心, 上海 201203)

摘要: 目的 研究亮光铵菌 *Coltricum nitidum* 子实体的化学成分。方法 氯仿-甲醇混合溶剂(1:1)浸泡提取,

收稿日期: 2006-02-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30470027)

作者简介: 杜建厂(1975—), 南京大学生命科学院在读博士。 E-mail: changzi75@hotmail.com

* 通讯作者 刘吉开 E-mail: jkliu@mail.kib.ac.cn

浓缩提取液,所得浸膏经硅胶、反相硅胶(RP-8)、Sephadex LH-20、D101 大孔树脂、MCI 树脂等多种材料进行分离,并通过波谱学方法鉴定化合物的结构。结果 分离鉴定了 8 个化合物,分别为 3-羟基丁酰胺(I)、邻苯二酚(II)、肉齿菌素 A(sarcodonin A, III)、24-亚甲基-羊毛甾-7,9(11)-二烯-3-醇(IV)、麦角甾-5,8-过氧-6,22-二烯-3-醇(V)、麦角甾-5,7,22-三烯-3-醇(VI)、麦角甾-7,22-二烯-3 β -葡萄糖苷(VII)、(4E,8E)-N-D-2'-hydroxy-palmitoyl-1-O- β -D-glycopyranosyl-9-methyl-4,8-sphingadienine(VIII)。结论 所有化合物均为首次从该高等真菌中获得。

关键词:亮光铍菌;担子菌;多孔菌科

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2006)09-1297-04

Chemical constituents of basidiomycete *Coltricum nitidum*

DU Jian-chang^{1,2}, WANG Xing-na^{1,2,3}, TAN Ren-xiang¹, LIU Ji-kai²

(1. College of Biological Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; 3. Drug Discovery and Design Center, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Coltricum nitidum*. **Methods** The compounds were isolated by silica gel, Sephadex LH-20, RP-8, MCI gel, and D101 macroporous resin. Their structures were elucidated by spectral methods. **Results** The compounds were isolated and identified as 3-hydroxybutanoic amide (I), 1,2-benzenediol (II), sarcodonin A (III), 24-methylene-3-ol-lanosta-7,9(11)-dien (IV), ergost-5,8-epidioxy-6,22-dien-3-ol (V), ergosta-5,7,22-trien-3-ol (VI), ergosta-7,22-dien-3 β -ol-glycoside (VII), and (4E,8E)-N-D-2'-hydroxy-palmitoyl-1-O- β -D-glyco-pyranosyl-9-methyl-4,8-sphingadienine(VIII). **Conclusion** All the compounds are isolated from this high fungus for the first time.

Key words: *Coltricum nitidum*; basidiomycete; Polyporaceae

亮光铍菌是多孔菌科铍孔菌高等真菌,夏秋季生长在松林地上^[1],其化学成分国内外均未见报道。为寻找云南高等真菌中天然生物活性物质,笔者对亮光铍菌的化学成分做了详细调查,用等量氯仿甲醇浸泡提取,分离鉴定了 8 个化合物,分别为 3-羟基丁酰胺(I)、邻苯二酚(II)、肉齿菌素 A(sarcodonin A, III)、24-亚甲基-羊毛甾-7,9(11)-二烯-3-醇(IV)、麦角甾-5,8-过氧-6,22-二烯-3-醇(V)、麦角甾-5,7,22-三烯-3-醇(VI)、麦角甾-7,22-二烯-3 β -葡萄糖苷(VII)、(4E,8E)-N-D-2'-hydroxy-palmitoyl-1-O- β -D-glyco-pyranosyl-9-methyl-4,8-sphingadienine(VIII)。

1 仪器与材料

Bruker AM-400 核磁共振仪(TMS 做内标),VG Autospec-3000 质谱仪。Sephadex LH-20,RP-8,MCI 树脂,D101 大孔树脂,柱色谱及薄色谱硅胶。新鲜的亮光铍菌子实体在 2004 年收集于云南哀牢山,由中国科学院昆明植物研究所减穆研究员鉴定,标本存放在中国科学院昆明植物研究所的标本馆内。

2 提取与分离

新鲜的亮光铍菌子实体干燥粉碎(766 g),在室

温下用氯仿-甲醇(1:1)混合溶剂提取 5 次,滤液经减压浓缩得 70 g 浸膏。经硅胶柱分离,氯仿-甲醇梯度洗脱,得 3 个组分。组分 I(纯氯仿)经硅胶柱色谱反复洗脱得化合物 I、II。组分 II(氯仿-甲醇 96:4)经硅胶和 Sephadex LH-20 柱色谱反复洗脱并通过薄层制备得到化合物 III~VI。组分 III(氯仿-甲醇 92:8 及以后极性)能完全溶于水,将水溶液先用 D101 大孔树脂柱洗至无糖,再分别用 50%乙醇、无水乙醇冲洗。乙醇部分继续用 MCI 树脂柱进行色谱,分别用 60%甲醇和纯甲醇进行洗脱,甲醇部分再进行硅胶柱色谱,用氯仿-甲醇-水 10:1:0.01 洗脱得化合物 VII,氯仿-甲醇-水 9:1:0.01 洗脱得化合物 VIII。

3 鉴定

化合物 I:白色胶冻样固体,¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz) δ :169.1(s,C-1),40.8(t,C-2),67.6(d,C-3),19.8(q,C-4)。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ :2.51(1H,dd,H-2a),2.52(1H,dd,H-2b),5.24(1H,m,H-3),1.26(1H,d,H-4)。EI-MS 显示 103 [M]⁺,86[M-H₂O+H]⁺,69[M-H₂O-NH₂]⁺,根据以上数据,鉴定化合物 I 为 3-羟基丁酰胺(3-hydroxybutanoic amide),这与文献相符^[2]。

化合物Ⅰ：无色晶体， $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 133.9 (s, C-1 and 2), 126.2 (d, C-3 and 6), 128.3 (d, C-4 and 5). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.49 (2H, H-3 and 6), 7.86 (2H, H-4 and 5). 正离子 FAB-MS 显示 111 $[\text{M}^+]$, 相对分子质量推定为 110. 根据以上数据, 化合物Ⅰ鉴定为邻苯二酚 (1,2-bezenediol)^[3].

化合物Ⅲ：黄绿色糖浆， $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 1.76 (2H, m, H-1), 2.40 (2H, m, H-2), 2.53 (1H, m, H-7a), 1.36 (1H, dt, $J=14.0, 3.6$ Hz, H-7b), 1.69 (2H, m, H-8), 6.19 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-10), 6.84 (1H, dd, $J=8.5, 2.4$ Hz, H-11), 3.15 (1H, dd, $J=18.2, 5.8$ Hz, H-13a), 2.54 (1H, br. d, $J=18.2$ Hz, H-13b), 3.73 (1H, d, $J=5.2$ Hz, H-14), 9.45 (1H, s, H-15), 0.95 (3H, s, H-16), 1.03 (3H, s, H-17), 2.96 (1H, m, H-18), 0.97 (3H, d, $J=4.7$ Hz, H-19), 3.59 (1H, dd, $J=2.2$ Hz, H-20a), 3.57 (1H, dd, $J=3.8$ Hz, H-20b). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 38.2 (t, C-1), 29.2 (t, C-2), 140.9 (s, C-3), 146.7 (s, C-4), 138.1 (s, C-5), 48.3 (s, C-6), 33.6 (t, C-7), 36.3 (t, C-8), 49.5 (s, C-9), 119.7 (d, C-10), 144.2 (d, C-11), 154.0 (s, C-12), 29.3 (t, C-13), 74.0 (d, C-14), 194.1 (d, C-15), 26.4 (q, C-16), 24.2 (q, C-17), 35.2 (d, C-18), 15.8 (q, C-19), 66.4 (t, C-20). EI-MS 显示 316 $[\text{M}]^+$, 根据以上数据, 化合物Ⅲ鉴定为 sarcodonin A^[4].

化合物Ⅳ：白色固体， $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 36.2 (t, C-1), 28.1 (t, C-2), 78.9 (d, C-3), 39.4 (s, C-4), 49.8 (d, C-5), 2.9 (t, C-6), 120.2 (d, C-7), 142.7 (s, C-8), 145.9 (s, C-9), 38.6 (s, C-10), 116.3 (d, C-11), 36.2 (t, C-12), 41.5 (s, C-13), 49.6 (s, C-14), 31.4 (t, C-15), 27.7 (t, C-16), 49.1 (d, C-17), 15.6 (q, C-18), 22.7 (q, C-19), 156.8 (s, C-24), 33.7 (d, C-25), 21.9 (q, C-26), 21.8 (q, C-27), 105.9 (t, C-31), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 3.24 (1H, m, H-3), 5.31 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-7), 5.47 (1H, d, $J=5.5$ Hz, H-11), 4.71, 4.66 (each 1H, s, H-31). EI-MS 显示 424 $[\text{M}]^+$, 根据以上数据, 化合物Ⅳ鉴定为 24-亚甲基-羊毛甾-7,9(11)-二烯-3-醇 (24-methylene-lanosta-7,9(11)-dien-3-ol)^[5].

化合物Ⅴ：无色针状晶体, 将 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献比对^[5], 化合物Ⅴ鉴定为麦角甾-5,8-过氧-6,22-二烯-3-醇 (ergost-5,8-epidioxy-6,22-dien-3-ol).

化合物Ⅵ：无色针状晶体， $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 141.3 (s, C-8), 140.8 (s, C-5), 136.1 (d, C-22), 132.2 (d, C-23), 119.6 (d, C-6), 117.2 (d, C-7), 69.9 (d, C-3), 56.0 (d, C-17), 54.8 (d, C-), 46.7 (d, C-9), 43.1 (d, C-24), 43.1 (d, C-13), 42.0 (t, C-4), 40.7 (d, C-20), 39.4 (t, C-12), 39.0 (t, C-1), 37.5 (s, C-10), 33.4 (d, C-25), 33.0 (t, C-2), 28.7 (t, C-16), 23.4 (t, C-15), 21.5 (t, C-11), 21.4 (q, C-21), 20.2 (q, C-27), 19.8 (q, C-26), 17.8 (q, C-28), 16.6 (q, C-19), 12.2 (q, C-18). EI-MS 显示 396 $[\text{M}]^+$. 根据以上数据, 化合物Ⅵ鉴定为麦角甾-5,7,22-三烯-3-醇 (ergost-5,7,22-trien-3-ol)^[6].

化合物Ⅶ：白色固体， $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 139.6 (s, C-8), 136.2 (d, C-22), 132.2 (d, C-23), 117.9 (d, C-7), 77.2 (d, C-3), 56.2 (d, C-17), 55.3 (d, C-14), 49.7 (d, C-9), 43.5 (s, C-13), 43.1 (d, C-24), 40.8 (d, C-20), 40.3 (d, C-5), 39.7 (t, C-12), 37.4 (t, C-1), 34.8 (t, C-4), 34.6 (s, C-10), 33.4 (d, C-25), 30.1 (t, C-2), 30.1 (t, C-6), 28.5 (t, C-16), 23.3 (t, C-15), 21.8 (t, C-11), 21.4 (q, C-21), 20.2 (q, C-27), 19.9 (q, C-26), 17.9 (q, C-28), 13.1 (q, C-19), 12.3 (q, C-18), 102.3 (d, C-1'), 78.7 (d, C-5'), 78.5 (d, C-3'), 71.9 (d,), 75.4 (d, C-2'), 63.0 (t, C-6'). EI-MS 显示 560 $[\text{M}]^+$, 398 $[\text{M}-162]^+$, 根据以上数据, 化合物Ⅶ鉴定为麦角甾-7,22-二烯-3 β -葡萄糖苷 (ergosta-7,22-dien-3 β -ol glycoside)^[7].

化合物Ⅷ：白色固体， $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 177.1 (s, C-1), 73.1 (d, C-2), 35.8 (t, C-3), 69.7 (t, C-1'), 54.6 (d, C-2'), 72.9 (d, C-3'), 124.7 (d, C-4'), 134.5 (d, C-5'), 32.9 (t, C-6'), 33.6 (t, C-7'), 130.9 (d, C-8'), 136.6 (s, C-9'), 40.7 (t, C-10'), 23.6~30.3~30.7 (t, C-11'~17' and 4~5), 16.6 (q, C-19'), 14.4 (q, C-16 and 18'), 104.5 (d, C-1''), 77.8 (d, C-3''), 77.8 (d, C-5''), 74.9 (d, C-2''), 71.5 (d, C-4''), 62.7 (t, C-6''), FAB-MS (neg.): 727 $[\text{M}^-]$, 565, 312. 根据以上数据, 化合物Ⅷ鉴定为 (4E,8E)-N-D-2'-hydroxy-palmitoyl-1-O- β -D-glyco-pyranosyl-9-methyl-4,8-sphingadienine^[7].

References:

- [1] Fan S Q. *Fungi in Tibet* (西藏真菌) [M]. Beijing: Science Press, 1983.
- [2] *Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT NMR Spectra* [S]. 1992.
- [3] *Aldrich Library of ^{13}C and ^1H FT NMR Spectra* [S]. 1992.
- [4] Hisao S, Takashi T. Isolation and characterization of new

- bitter diterpenoids from the fungus *Sarcodon scabrosus* [J]. *Agric Biol Chem*, 1989, 53(12); 3373-3375.
- [5] Keller A C, Maillard M P, Hostettmann K. Antimicrobial steroids from the fungus *Fomitopsis pinicola* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(4): 1041-1046.
- [6] William B S. The carbon-13 spectra of steroids on the way to Ecdysone [J]. *Org Magn Reson*, 1977, 9: 644-648.
- [7] Takaishi R, Ohashi T, Tomimatsu T. Ergosta-7, 22-dien-3 β -ol glycoside from *Tylopilus neofelleus* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(3): 945-947.

荨麻抗风湿活性部位的化学成分研究

王梦月¹, 卫莹芳², 李晓波¹

(1. 上海交通大学药学院, 上海 200240; 2. 成都中医药大学药学院, 四川 成都 610075)

摘要:目的 研究荨麻抗风湿活性部位的化学成分。方法 运用柱色谱、制备型薄层色谱等方法对荨麻抗炎镇痛的活性部位进行分离; 运用 UV、IR、MS、NMR 等方法进行结构鉴定。结果 从活性部位中分离并鉴定了 12 个成分, 分别为槲皮素(quercetin, I)、山柰酚(kaempferol, II)、山柰酚-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(kaempferol-3-O- β -D-glucopyranoside, III)、槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside, IV)、咖啡酸(caffeic acid, V)、绿原酸(chlorogenic acid, VI)、东莨菪苷(scopolin, VII)、东莨菪内酯(scopoletin, VIII)、山柰酚-3-O- β -D-芸香糖苷(kaempferol-3-O-rutinoside, IX)、槲皮素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(quercetin-7-O- β -D-glucopyranoside, X)、异鼠李素-3-O- β -D-芸香糖苷(isorhamnetin-3-O- β -D-rutinoside, XI)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, XII)。结论 化合物 I ~ XII 均为首次从荨麻中分得, 其中化合物 VII、X、XI 均为首次从荨麻属植物中分得。

关键词: 荨麻; 分离; 鉴定

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)09-1300-04

Chemical constituents of antirheumatism fraction from *Urtica fissa*

WANG Meng-yue¹, WEI Ying-fang², LI Xiao-bo¹

(1. School of Pharmacy, Shanghai JiaoTong University, Shanghai 200240, China; 2. School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 610075, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of the EtOAc soluble fraction from *Urtica fissa* with obviously anti-inflammatory and analgesic effect. **Methods** The compounds were isolated by polyamide and silical gel column chromatography and identified by UV, IR, NMR, and MS. **Results** Twelve compounds were isolated from *U. fissa* and identified as quercetin (I), kaempferol (II), kaempferol-3-O- β -D-glucopyranoside (III), quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside (IV), caffeic acid (V), chlorogenic acid (VI), scopolin (VII), scopoletin (VIII), kaempferol-3-O-rutinoside (IX), quercetin-7-O- β -D-glucopyranoside (X), isorhamnetin-3-O- β -D-rutinoside (XI), β -sitosterol (XII). **Conclusion** Compounds I - XII are all isolated from *U. fissa* for the first time and compounds VII, X, and XI are found in plants of *Urtica* L. for the first time also.

Key words: *Urtica fissa* E. Pritz.; isolation; identification

荨麻为荨麻科植物荨麻 *Urtica fissa* E. Pritz. 的干燥全草, 始载于《图经本草》, 为一常用的民族药和民间药, 汉族、羌族、彝族、维吾尔族、布依族等广泛用于风湿性关节炎、类风湿性关节炎等病的治疗, 疗效确切, 且无明显的毒副作用^[1]。关于荨麻有效成分研究尚未见报道, 有关化学成分的研究成分也仅

有少量文献报道^[2]; 同时目前荨麻药材也缺乏质量控制指标, 因此寻找荨麻有效成分具有十分重要的意义。前期研究证实, 荨麻确有显著的抗炎、镇痛作用^[3], 因此以抗炎镇痛作用为导向对荨麻的活性部位进行了跟踪, 确定了荨麻抗炎镇痛的活性部位, 并对活性部位进行了化学成分研究, 从中分离并鉴定