

年版已经将麻黄与麻黄根分别收入。麻黄的主要功用是发汗散寒、宣肺平喘、利水消肿,其中麻黄碱起到升压作用^[1],而根的功用是治疗体虚自汗,其中麻黄根碱具有明显的降压作用^[1],所以根中麻黄碱自然愈少愈好,这也为科学用药提供了依据。

3.2 野生和栽培麻黄茎部挥发油中成分的异同:通过GC-MS,确定了麻黄茎部两种挥发油中的45种物质,约占总挥发油的80%。在已确定的成分中,野生和栽培麻黄茎部挥发油中,相同成分有:己醛、 β -水芹烯、4-萜烯、聚伞花素、3-异丙烯基-5,5-二甲基-环戊烯、 γ -萜品烯、四甲基吡嗪、异丙烯基甲苯、芳樟醇、1,3,5-三甲基-环庚烷、*L*-4-萜品醇、 α -萜品醇、 β -紫罗(兰)酮。其中两者挥发油的主要成分均为 α -萜品醇,野生和栽培中相对质量分数分别达到27.62%和35.22%,远远超过其他成分。栽培品中四甲基吡嗪、3-异丙烯基-5,5-二甲基-环戊烯两者的相对质量分数也较大,超过6%,约为野生品的2倍。从表1中可见野生和栽培品的主要成分大致相似,但仍存在许多不同,这跟两者的生长环境以及两者接触的肥料很有关系。

3.3 麻黄茎部挥发油中未发现麻黄碱相关物质:在GC-MS的结果中,未发现麻黄碱相关物质。可能原因有:提取时采用的是《中国药典》2005年版一部附

录中挥发油测定法中的甲法,此法适用于相对密度小于1.0的挥发油的提取^[4],可能对麻黄碱提取效果不好;麻黄碱的沸点为225℃,沸点相对较高,一般GC-MS检测时需要将其衍生化^[5],本实验没有衍生,可能对其检测效果也不佳。

致谢:参与麻黄采集的暑假社会实践队其他队员:张杰、葛丽、王伟伟、高海燕、周世林、曹沁园。

References:

- [1] Zheng H C, Cai S Q. *Pharmaceutical Botany and Pharmacognosy* (药用植物学与生药学) [M]. Beijing, People's Medical Publishing House, 2003.
- [2] Shen H, Di L Q, Huang Y Z. Effect of different extraction methods on ephedrine extraction yield [J]. *J Nanjing Univ Tradit Chin Med* (南京中医药大学学报), 2004, 20(3): 170-172.
- [3] Ding M Y, Ma Y H. Determination of ephedrine alkaloids in extract powder of *Ephedra sinica* by high performance liquid chromatography [J]. *Anal Lab* (分析实验室), 2004, 23(7): 1-3.
- [4] Ji L, Xu Z L, Pan G G, et al. GC-MS Analysis of constituents of essential oils from stems of *Ephedra sinica* Stapf, *E. intermedia* Schrenk et C. A. Mey. and *E. equisetina* Bge. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1997, 22(8): 489-492.
- [5] He F, Luo J B, Chen F L, et al. Human pharmacokinetics of ephedrine and pseudoephedrine in Mahuang Tang by GC-MS [J]. *Tradit Chin Drug Res Clin Pharm* (中药新药与临床药理), 2004, 15(5): 1-3.
- [6] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.

红树林植物海榄雌化学成分研究

冯妍^{1,2}, 李晓明¹, 王斌贵^{1*}

(1. 中国科学院海洋研究所 实验海洋生物学重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:目的 研究红树林植物海榄雌 *Avicennia marina* 枝、叶的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱、HPLC 等方法分离纯化,通过现代波谱技术鉴定其结构。结果 从海榄雌枝、叶的提取物中分离获得10个化合物,鉴定结构分别为 acteoside (I)、isoacteoside (II)、syringaresinol (III)、5,7-二羟基-3',4',5'-三甲氧基黄酮 (IV)、3-吡啶甲酸 (V)、白桦酸 (VI)、白桦醇 (VII)、羽扇豆醇 (VIII)、白骨壤甙 (IX) 和山奈酚 (X)。结论 化合物 I~VI 为首次从该植物中分离得到。

关键词:红树林;海榄雌;化学成分

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)09-1301-03

Chemical constituents in aerial parts of mangrove plant *Avicennia marina*

FENG Yan^{1,2}, LI Xiao-ming¹, WANG Bin-gui¹

(1. Key Laboratory of Experimental Marine Biology, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences,

收稿日期:2006-12-21

基金项目:国家自然科学基金(30530080);山东省科技发展计划项目(2006GG2005023)

作者简介:冯妍(1980-),女,黑龙江齐齐哈尔市人,在读硕士研究生,研究方向为海洋天然产物化学。

Tel: (0532) 82898890 E-mail: fengyan@ms.qdio.ac.cn

* 通讯作者 王斌贵 Tel: (0532) 82898553 E-mail: wangbg@ms.qdio.ac.cn

Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents in the aerial parts of mangrove plant *Avicennia marina*. **Methods** The isolated compounds I—X were obtained by the combination of silica gel, Sephadex LH-20 column chromatographies and by semi-preparative HPLC separation. Structural elucidation was conducted by the modern spectral method. **Results** Ten compounds were isolated and identified from the aerial parts of *A. marina*, including acteoside (I), isoacteoside (II), syringaresinol (III), 5, 7-dihydroxy-3', 4', 5'-trimethoxyflavone (IV), indolyl-3-carboxylic acid (V), betulinic acid (VI), betullin (VII), lupeol (VIII), avicequinone C (IX), and kaempferol (X). **Conclusion** Compounds I—VI are isolated from *A. marina* for the first time.

Key words: mangrove plant; *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh.; chemical constituents

红树林是一类分布在热带、亚热带海岸潮间带的特有的木本植物群落。在民间许多红树林植物可入药。海榄雌 *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh., 又名白骨壤, 是马鞭草科、海榄雌属的植物^[1]。其树皮、树叶和果实被用于治疗皮肤病。国内外学者曾对采自斯里兰卡、埃及和中国广西的海榄雌的化学成分进行了研究, 从中分离得到环烯醚萜苷类、黄酮类、三萜类以及其他类型的化合物^[2~4]。本实验对采自我国海南的红树林植物海榄雌的化学成分进行了研究, 从中分离得到 10 个化合物, 通过现代波谱技术鉴定了结构: acteoside (I), isoacteoside (II), syringaresinol (III), 5, 7-二羟基-3', 4', 5'-三甲氧基黄酮 (IV)、3-吡啶甲酸 (V)、白桦酸 (VI)、白桦醇 (VII)、羽扇豆醇 (VIII)、白骨壤醌 C (IX) 和山柰酚 (X)。其中化合物 I~VI 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

熔点用 SGW X-4 显微熔点测定仪测定; NMR 用 Bruker-500 核磁共振仪测定; FABMS 用 Autospect 3000 质谱仪测定; HPLC 采用戴安 (Dionex) 高压液相色谱仪系统 [Dionex P680 输液泵、ASI-100 自动进样器、C₁₈ 柱 (250 mm×8.0 mm, 5 μm)、UVD340U 二极管阵列检测器]。HPLC 分析、制备使用溶剂为色谱纯有机溶剂, 薄层色谱用有机溶剂为重蒸的工业级溶剂; 柱色谱硅胶 (200~300 目) 和薄层色谱硅胶板均为青岛海洋化工厂生产; 实验用红树林植物样品 2004 年 8 月采集于海南, 由中国科学院昆明植物研究所彭华研究员鉴定为海榄雌 *A. marina* (Forsk.) Vierh.。

2 提取与分离

将晾干的海榄雌枝、叶粉碎, 用甲醇-氯仿 (1:1) 混合溶剂浸泡提取 3 次, 每次 3 d, 将提取液合并后低温减压浓缩得浸膏。浸膏悬浮于水中, 分别用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 得石油醚相、醋酸乙

酯相和正丁醇相。经反复硅胶柱色谱、制备薄层色谱、葡聚糖凝胶柱色谱和 HPLC 分离纯化得到化合物 I~X。

3 结构鉴定

化合物 I: 淡黄色固体, mp 138~140 °C; ¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ: 7.60 (1H, d, J=15.8 Hz, H-7^m), 7.06 (1H, d, J=1.8 Hz, H-2^m), 6.96 (1H, dd, J=8.2, 1.8 Hz, H-6^m), 6.78 (1H, d, J=8.2 Hz, H-5^m), 6.70 (1H, d, J=1.7 Hz, H-2), 6.68 (1H, d, J=8.0 Hz, H-5), 6.56 (1H, dd, J=8.0, 1.7 Hz, H-6), 6.28 (1H, d, J=15.8 Hz, H-8^m), 5.20 (1H, d, J=1.6 Hz, H-1ⁿ), 4.92 (1H, t, J=9.2 Hz, H-4'), 4.37 (1H, d, J=7.9 Hz, H-1'), 4.05 (1H, m, H-8a), 3.93 (1H, s, H-2ⁿ), 3.82 (1H, t, J=9.2 Hz, H-3'), 3.70 (1H, m, H-8b), 3.61~3.52 (5H, m, H-5', 6', 3'', 5''), 3.39 (1H, dd, J=8.8, 8.2 Hz, H-2'), 3.31 (1H, m, H-4''), 2.79 (2H, m, H-7), 1.10 (3H, s, CH₃-6^m); ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ: 168.3 (C-9^m), 149.7 (C-3^m), 148.0 (C-7^m), 146.8 (C-4^m), 146.1 (C-4), 144.6 (C-3), 131.4 (C-1), 127.6 (C-1^m), 123.2 (C-6^m), 121.2 (C-6), 117.1 (C-2), 116.5 (C-5^m), 116.3 (C-5), 115.2 (C-2^m), 114.6 (C-8^m), 104.1 (C-1'), 103.0 (C-1ⁿ), 81.6 (C-3'), 76.1 (C-2'), 76.0 (C-5'), 73.7 (C-4'), 72.3 (C-2ⁿ), 72.2 (C-8), 72.0 (C-3ⁿ), 70.5 (C-4'), 70.4 (C-5ⁿ), 62.3 (C-6'), 36.5 (C-7), 18.4 (C-6ⁿ)。以上数据与文献报道^[5]基本一致, 故鉴定化合物 I 为 acteoside。

化合物 II: 淡黄色固体, mp 132~135 °C; ¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ: 7.56 (1H, d, J=15.9 Hz, H-7^m), 7.04 (1H, d, J=2.0 Hz, H-2^m), 6.88 (1H, dd, J=8.2, 2.0 Hz, H-6^m), 6.77 (1H, d, J=8.2 Hz, H-5^m), 6.67 (1H, d, J=2.0 Hz, H-2), 6.63 (1H, d, J=8.0 Hz, H-5), 6.52 (1H, dd, J=

8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.28 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H-8^m), 5.18 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-1ⁿ), 4.49 (1H, dd, $J=12.0, 2.0$ Hz, H-6'a), 4.36 (1H, m, H-6'b), 4.33 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 4.00 (1H, m, H-5ⁿ), 3.96 (1H, m, H-2ⁿ), 3.93 (1H, m, H-8a), 3.72 (1H, m, H-3ⁿ), 3.70 (1H, m, H-8b), 3.55 (1H, m, H-5'), 3.52 (1H, m, H-3'), 3.42 (1H, m, H-4'), 3.39 (1H, m, H-4ⁿ), 3.32 (1H, m, H-2'), 2.77 (2H, m, H-7), 1.25 (3H, s, CH₃-6ⁿ); ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 169.1 (C-9^m), 149.6 (C-3^m), 147.2 (C-7^m), 146.8 (C-4^m), 146.1 (C-4), 144.6 (C-3), 131.4 (C-1), 127.7 (C-1^m), 123.1 (C-6^m), 121.2 (C-6), 117.1 (C-2), 116.5 (C-5^m), 116.3 (C-5), 115.1 (C-2^m), 114.8 (C-8^m), 104.3 (C-1'), 102.7 (C-1ⁿ), 83.9 (C-3'), 75.7 (C-2'), 75.4 (C-5'), 74.0 (C-4ⁿ), 72.4 (C-8), 72.3 (C-2ⁿ), 72.2 (C-3ⁿ), 70.4 (C-4'), 70.0 (C-5ⁿ), 64.6 (C-6'), 36.7 (C-7), 17.9 (C-6ⁿ)。以上数据与文献报道^[6]基本一致,故鉴定化合物 I 为 isoacteoside。

化合物 II: 白色粉末状固体。mp 162~163 °C; FABMS m/z : 419 [M]⁺ (100); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 6.59 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 5.54 (2H, s, 2 × ArOH), 4.73 (2H, d, $J=4.2$ Hz, H-7, 7'), 4.28 (2H, m, H-9a, 9'a), 3.92 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.91 (12H, s, 4 × OCH₃), 3.01 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 147.1 (C-3, 5, 3', 5'), 134.3 (C-4, 4'), 132.0 (C-1, 1'), 102.7 (C-2, 6, 2', 6'), 86.0 (C-7, 7'), 71.8 (C-9, 9'), 56.4 (4 × OCH₃), 54.3 (C-8, 8')。以上数据与文献报道^[7]基本一致,鉴定化合物 II 为 syringaresinol。

化合物 N: 黄色粉末。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 12.78 (1H, s, 5-OH), 7.12 (2H, s, H-2', 6'), 6.58 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 6.38 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 4.00 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.89 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 182.0 (C-4), 165.6 (C-2), 163.6 (C-7), 162.4 (C-5), 158.0 (C-9), 149.5 (C-3', 5'), 139.8 (C-4'), 124.0 (C-1'), 104.9 (C-10), 103.8 (C-3), 103.8 (C-2', 6'), 98.1 (C-6), 92.8 (C-8), 56.9 (4'-OCH₃), 56.6 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道^[8]基本一致,鉴定化合物 N 为 5,7-二羟基-3',4',5'-三甲氧基黄酮。

化合物 V: 黄色粉末。¹H-NMR (CDCl₃, 500

MHz) δ : 10.96 (1H, brs, NH), 8.16 (1H, m, H-4), 8.06 (1H, d, $J=2.7$ Hz, H-2), 7.52 (1H, m, H-7), 7.23 (1H, m, H-6), 7.19 (1H, m, H-5); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 166.7 (COOH), 137.7 (C-8), 133.0 (C-2), 127.4 (C-9), 123.3 (C-5), 122.1 (C-6), 121.9 (C-4), 112.9 (C-7), 108.6 (C-3)。以上数据与文献报道^[9]一致,鉴定化合物 V 为 3-吲哚甲酸。

化合物 VI: 白色针晶(石油醚-丙酮)。¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道^[10]基本一致,故鉴定化合物 VI 为白桦酸。

化合物 VII: 白色针晶(石油醚-丙酮)。¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道^[10]基本一致,鉴定化合物 VII 为白桦醇。

化合物 VIII: 白色针晶(石油醚-丙酮)。¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道^[10]基本一致,鉴定化合物 VIII 为羽扇豆醇。

化合物 IX: 黄色粉末。¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道^[4]基本一致,鉴定化合物 IX 为白骨壤醌 C。

化合物 X: 黄色粉末。¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道^[11]基本一致,鉴定化合物 X 为山柰酚。

References:

- [1] Editorial Committee of Flora of China, Chinese Academy of Sciences. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志第六十五卷 第一分册) [M]. Tomus 65-1. Beijing: Science Press, 1982.
- [2] König G, Rimpler H. Iridoid glucosides in *Avicennia marina* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24: 1245-1248.
- [3] Sharaf M, El-Anari M A, Saleh N A M. New flavonoids from *Avicennia marina* [J]. *Fitoaterapia*, 2000, 71: 274-277.
- [4] Jia R, Guo Y W, Hou H X. Studies on the chemical constituents from the leaves of *Avicennia marina* [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2004, 2: 16-19.
- [5] Kanchanapoom T, Kasai R, Yamasaki K. Phenolic glycosides from *Barnettia kervii* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59: 565-570.
- [6] Kawada T, Asano R, Makino K, et al. Synthesis of isoacteoside, a dihydroxyphenylethyl glycoside [J]. *J Wood Sci*, 2002, 48: 512-515.
- [7] Zuo G Y, He H P, Hong X, et al. Chemical constituents of *Spiraea japonica* var. *ovalifolia* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2005, 27: 101-106.
- [8] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册, 第七分册) [M]. Fascicle 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [9] Li W L, Mao S L, Yi Y H, et al. Studies on the chemical constituent of the sponge *Suberites tylobotusa* Levl [J]. *Chin J Mar Drugs* (中国海洋药物杂志), 2000, 19: 1-4.
- [10] Shang M Y, Cai S Q, Li J, et al. Studies on triterpenes chemical constituents from *Trigonella foenum-graecum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29: 655-657.
- [11] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册, 第七分册) [M]. Fascicle 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.