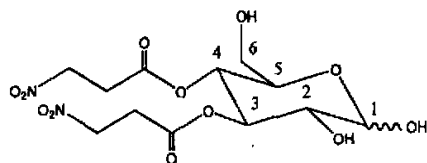


表1 化合物 I、II、IV 和 V 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据 (氘代丙酮, 400 MHz)Table 1 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ Spectroscopic data for compounds I – II and IV – V (in acetone- d_6 , 400 MHz)

序号	$^1\text{H-NMR}$				$^{13}\text{C-NMR}$			
	I (α -端基异构体)	II (β -端基异构体)	IV (α -端基异构体)	V (β -端基异构体)	I (α -端基异构体)	II (β -端基异构体)	IV (α -端基异构体)	V (β -端基异构体)
1	5.20 d (3.5)	4.66 d (7.5)	5.12 d (3.6)	4.53 d (7.6)	93.3 d	97.9 d	93.4	97.8
2	3.62 dd (10.0, 3.5)	3.40 dd (8.0, 9.5)	3.33 (重叠)	3.19 dd (8.0, 8.8)	71.4 d	74.0 d	73.2	75.7
3	5.37 dd (10.0, 9.5)	5.15 dd (9.5, 9.5)	3.71 dd (9.2, 9.2)	3.43 dd (8.8, 8.8)	74.9 d	76.7 d	74.5	77.4
4	4.99 dd (10.0, 9.5)	4.95 dd (10.0, 9.5)	3.33 (重叠)	3.38 (重叠)	70.6 d	70.7 d	71.1	71.3
5	4.01 m	3.60 (重叠)	3.96 ddd (2.4, 5.5, 10.0)	3.51 ddd (2.0, 6.0, 9.6)	70.3 d	74.8 d	70.1	74.5
6	3.57 dd (12.0, 2.5)	ca. 3.52 (重叠)	4.37 dd (2.0, 11.6)	4.42 dd (2.0, 12.0)	61.7 t	61.9 t	65.2	65.2
	3.50 dd (12.0, 5.0)		4.22 dd (5.6, 11.6)	4.18 dd (6.0, 12.0)				
3-硝基丙酰基								
1					170.7 s	170.5 s	170.9	171.0
					170.2 s	170.2 s		
2	ca. 3.05	ca. 3.05	ca. 3.07	ca. 3.07	31.6 t	31.7 t	31.4	31.4
					31.6 t	31.5 t		
3	ca. 4.77	ca. 4.77	ca. 4.77	ca. 4.77	70.7 t	70.8 t	70.7	70.7
					70.7 t	70.7 t		

图1 化合物 I ($1\alpha\text{-OH}$) 和 II ($1\beta\text{-OH}$) 的结构Fig. 1 Structure of compounds I ($1\alpha\text{-OH}$) and II ($1\beta\text{-OH}$)

较^[5,8], 鉴定化合物 IV 和 V 为 6-O-(3-硝基丙酰基) α , β -D-吡喃葡萄糖, α -和 β -端基异构体的比例约为 1:1。

References:

- [1] Anderson R C, Majak W, Rassmussen M A, et al. Toxicity and metabolism of the conjugates of 3-nitropropanol and 3-nitropropionic acid in forages poisonous to livestock [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(6): 2344-2350.
- [2] Su Y F, Zhang X X, Yang J, et al. Studies on chemical constituents of *Indigofera carlesii* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35(6): 608-611.
- [3] Su Y F, Li C Z, Gao Y, et al. Acryloylated glucose 3-nitropropanoates from *Indigofera kirilowii* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(12): 1785-1786.
- [4] Lewis P, Kalia S, Wähälä K. The phase transfer catalysed synthesis of isoflavone-O-glucosides [J]. *J Chem Soc Perkin Trans 1*, 1998, 16: 2481-2484.
- [5] Garcez W S, Garcez F R, Barison A. Additional 3-nitropropanoyl esters of glucose from *Indigofera suffruticosa* (Leguminosae) [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2003, 31(2): 207-209.
- [6] Majak W, Benn M. Additional esters of 3-nitropropanoic acid and glucose from fruit of the New Zealand karaka tree, *Corynocarpus laevigatus* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(4): 901-903.

木奶果根中的新倍半萜内酯

徐 静¹, 管华诗¹, 林 强^{2*}

(1. 中国海洋大学医药学院, 山东 青岛 266003; 2. 海南大学 热带生物资源重点实验室, 海南 海口 570228)

摘要:目的 研究木奶果 *Baccaurea ramiflora* 根的化学成分。方法 采用各种色谱技术进行分离纯化, 通过理化常数和 UV、IR、ESI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、Dept90、Dept135、 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY、 $^1\text{H-}^1\text{H}$ NOESY、HMBC、HMBC 光谱分析鉴定化合物结构。结果 分离和鉴定出一种新化合物。结论 该化合物为新化合物, 命名为表二氢羟基马桑毒素。

关键词:木奶果; 倍半萜内酯; 表二氢羟基马桑毒素

收稿日期: 2007-02-22

作者简介: 徐 静(1981—), 女, 山东省青岛市人, 中国海洋大学 2006 级博士研究生, 研究生方向为药物化学。

Tel: 13156229808 E-mail: happyjing3@163.com

* 通讯作者 林 强 E-mail: linqiang@hainu.edu.cn

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)10-1450-03

A new sesquiterpene lactone from root of *Baccaurea ramiflora*XU Jing¹, GUAN Hua-shi¹, LIN Qiang²

(1. Institute of Medicine and Pharmacy, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. Key Laboratory of Tropical Biological Resources, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the root of *Baccaurea ramiflora*. **Methods** Various chromatographic techniques were used to separate and purify the constituents. The structures of the compounds were elucidated by physicochemical properties and spectral analyses (UV, IR, ESI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, Dept90, Dept135, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹H NOESY, HMQC, HMBC). **Results** A new compound was isolated and identified. **Conclusion** This compound is a novel compound and named as epidihydrotutin.

Key words: *Baccaurea ramiflora* Lour.; sesquiterpene lactone; epidihydrotutin

木奶果 *Baccaurea ramiflora* Lour. 是大戟科木奶果属植物^[1], 其果肉含人体所需的营养成分, 根、果均可入药。20世纪70年代, 原海南科技局组成“海南区抗癌药物筛选小组”经过初步筛选, 发现木奶果具有抗肿瘤活性^[2], 但因当时条件所限, 未能进一步深入研究。本实验对其氯仿萃取部分进行化学成分研究, 并分离鉴定了一个新化合物, 命名为表二氢羟基马桑毒素(epidihydrotutin)。

1 仪器与材料

熔点用北京市科仪电光仪器厂产X-5型显微熔点测定仪进行测定; 红外光谱用德国-瑞士Bruker公司Tensor 27 GTA-IR红外光谱仪测定; 紫外光谱用UV-2401型仪测定; 核磁共振用德国-瑞士Bruker公司Bruker Avance DRX-500型500 MHz超导核磁共振谱仪测定, TMS为内标; 质谱用德国-Bruker Esquire LC液相色谱质谱联用仪测定; 薄层色谱、柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH-20为Pharmacia公司产品; 用20%硫酸乙醇溶液试剂显色; 所用溶剂除注明外均为分析纯。

木奶果样品于2005年4月21日采自海南省文昌和琼中交界处自然保护区, 经海南师范学院钟崇新教授鉴定。

2 提取与分离

木奶果根6.2 kg, 用75%乙醇加热回流提取, 滤过, 滤液回收乙醇, 经真空干燥后混悬于水中, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取。取氯仿萃取部分27 g经反复硅胶柱色谱, 用石油醚-丙酮进行梯度洗脱, 得到一白色片状结晶(43 mg)。

3 结构鉴定

新化合物: 白色片晶(甲醇), mp 237~238 °C, 易溶于吡啶。浓硫酸试剂显黄色。紫外光谱在198.0 nm有最大吸收, 显示酯基的特征。红外光谱显示有羟基(3 506.56和3 480.69)、五元γ内酯羰基(1 766.98)。ESI-MS负源检测显示该化合物的准分子离子峰m/z: 295[M-H]⁻, 表明其相对分子质量为296。结合¹H-NMR和¹³C-NMR可推出其分子式为C₁₅H₂₀O₆, 不饱和度为6。¹³C-NMR(C₅D₅N, 500 MHz)δ: 26.4(d), 22.7(q)是饱和碳原子特征信号, 与羟基马桑毒素的C-8和C-9双键碳原子化学位移数值有较大的变化, 显示C-8和C-9是单键连接; 其余碳谱数据均与羟基马桑毒素数据^[3]相同或相近, 见表1。

表1 新化合物和羟基马桑毒素的¹³C-NMR数据比较Table 1 ¹³C-NMR Data of new compound and hydrotutin

碳位	新化合物	羟基马桑毒素	碳位	新化合物	羟基马桑毒素
1	43.8 s	46.34 s	9	22.3 q	110.64 t
2	67.0 d	72.47 d	10	22.7 q	21.68 q
3	81.5 d	84.81 d	11	62.3 d	61.39 d
4	52.9 d	50.24 d	12	59.6 d	60.56 d
5	49.3 d	51.12 d	13	67.3 s	66.39 s
6	77.2 s	78.28 s	14	51.9 t	52.42 t
7	18.2 q	23.16 q	15	176.5 s	197.05 s
8	26.4 d	143.10 s			

另外¹H-NMR(C₅D₅N, 500 MHz)数据也进一步证明其结构的推断是正确的。经¹H-NMR、¹³C-NMR、Dept90、Dept135、¹H-¹H COSY、¹H-¹H NOESY、HMQC、HMBC、ESI-MS等方法将该化合物的结构推定为如图1所示。HMBC、NOESY相关谱见图2、3。Dept、¹H-NMR、HMBC、NOESY谱数据见表2。经厦门大学 and 天津大学查新, 证明为新化合物, 命名为表二氢羟基马桑毒素。

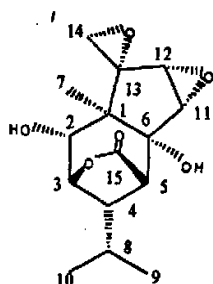


图1 表二氢羟基马桑毒素的化学结构

Fig. 1 Structure of epidihydrotutin

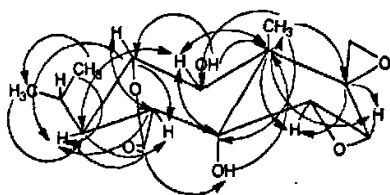


图2 表二氢羟基马桑毒素的HMBC相关谱

Fig. 2 HMBC Correlations of epidihydrotutin

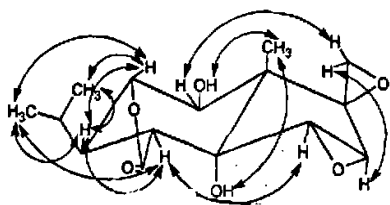


图3 表二氢羟基马桑毒素的NOESY相关谱

Fig. 3 Key NOESY correlations of epidihydrotutin

表2 表二氢羟基马桑毒素的NMR数据(C₅D₅N)Table 2 NMR Data for epidihydrotutin (C₅D₅N)

碳位	Dept 谱	¹ H-NMR(J, Hz)	HMBC	NOESY
1	C			
2	CH	3.99, 2-OH; 7.12(d, J=6.5)	1,3,4,6,13	14
3	CH	5.02(t)	1,5,15	4,9,10
4	CH	2.21(m)	2,3,5,6,8,9, 10,15	3,5,9,10
5	CH	3.28(d, J=4)	1,3,4,6,11,15	4,9
6	C	6-OH; 7.83(s)		
7	CH ₃	1.91(s)	1,2,6,13	2-OH, 6-OH
8	CH	3.39(m)	4,9,10	
9	CH ₃	1.24(d, J=6.5)	4,8,10	4,5
10	CH ₃	1.21(d, J=6.5)	4,8,9	4
11	CH	4.11(d, J=3)	1,6	5
12	CH	3.60(d, J=3)	1,13	14'
13	C			
14	CH ₂	3.08(d, J=4), 3.45(d, J=4)	12,13	2,12
15	C			

致谢:海南师范学院钟崇新教授鉴定样品;北京微量化学研究所肖宏展主任和涂光忠博士进行质谱和核磁共振测试;本校基础实验室测定所有光谱。

References:

- [1] Fu L G. *China Higher Plant* (中国高等植物) [M]. Qingdao, Qingdao Publishing House, 2001.
- [2] Liu M S. Conservation and utilization of tropical medicine resources of Hainan island [J]. *Mol Plant Breeding*, 2003, 1(5): 799.
- [3] Wei H, Zeng F J, Lu M Y. Studies on chemical constituents from the root of *Coriaria nepalensis* Wall (*Coriaria sinica* Maxim) [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1998, 33(9): 688-692.

灰毡毛忍冬中皂苷类成分的研究

贾晓东, 冯 煦*, 董云发, 赵兴增, 王 鸣, 赵友谊, 孙 浩

(江苏省中国科学院植物研究所, 南京中山植物园 江苏省药用植物研究开发中心, 江苏 南京 210014)

摘要:目的 研究灰毡毛忍冬 *Lonicera macranthoides* 花蕾的化学成分。方法 灰毡毛忍冬药材 90%乙醇提取液依次用石油醚和醋酸乙酯萃取, 醋酸乙酯萃取部分反复柱色谱得到化合物。结果 从灰毡毛忍冬花蕾中分离鉴定了6个皂苷类化合物: 3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-4)-β-D-吡喃葡萄糖基(1-3)-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元-28-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-6)-β-D-吡喃葡萄糖酯苷(I)、3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-3)-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元-28-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-6)-β-D-吡喃葡萄糖酯苷(II)、3-O-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元-28-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-6)-β-D-吡喃葡萄糖酯苷(III)、3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-4)-β-D-吡喃葡萄糖基(1-3)-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元(N)、3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-3)-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元(V)、3-O-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-齐墩果酸-28-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-6)-β-D-吡喃葡萄糖酯苷(VI)。结论 化合物

收稿日期: 2007-02-16

基金项目: 江苏省社会发展科技计划(BS2001025)

作者简介: 贾晓东(1981-), 女, 内蒙古包头市人, 2003年7月毕业于中国药科大学, 获学士学位, 现为中国科学院江苏植物研究所在读硕士, 研究方向为药用植物活性成分的研究。

* 通讯作者 冯 煦 Tel: (025)84347084 Fax: (025)84347084 E-mail: fengxu@mail.cnbg.net