

7. 72(1H, s, H-2)。¹³C-NMR(50 MHz, CD₃OD) : 94. 5(d, C-8), 99. 3(d, C-6), 104. 4(s, C-10), 116. 0(d, C-2), 116. 2(d, C-5), 121. 7(d, C-6), 124. 2(s, C-1), 137. 2(s, C-3), 146. 2(s, C-3), 147. 9(s, C-2), 148. 8(s, C-4), 158. 2(s, C-5), 162. 5(s, C-9), 165. 9(s, C-7), 177. 3(s, C-4)。以上数据与文献对照基本一致^[5], 故鉴定该化合物为槲皮素。

化合物 8: 黄色粉末, mp 324~325, 分子式 C₁₅H₁₀O₈。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) : 6. 16(1H, s, H-6), 6. 36(1H, s, H-8), 7. 34(2H, s, H-2, 6)。¹³C-NMR(50 MHz, CD₃OD) : 94. 4(d, C-8), 99. 3(d, C-6), 104. 4(s, C-10), 108. 5(d, C-2, 6), 123. 1(s, C-1), 136. 9(s, C-3), 137. 3(s, C-4), 146. 7(s, C-3, 5), 147. 9(s, C-2), 158. 2(s, C-9), 162. 4(s, C-5), 165. 9(s, C-7), 177. 2(s, C-4)。以上数据与文献对照基本一致^[5], 故鉴定该化合物为杨梅素。

化合物 9: 黄色粉末, mp 201, 分子式 C₂₀H₁₈O₁₂。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) : 3. 2~3. 8(多重峰), 4. 74(1H, d, *J* = 7. 2 Hz, H-1), 6. 21(1H, d, *J* = 2. 0 Hz, H-6), 6. 43(1H, d, *J* = 1. 6 Hz, H-8), 7. 51(2H, s, H-2, 6)。¹³C-NMR(50 MHz, DMSO-*d*₆) : 66. 0(t, C-5), 69. 6(d, C-4), 73. 3(d, C-2), 76. 0(d, C-3), 93. 6(d, C-8), 98. 4(d, C-6), 103. 2(d, C-1), 103. 5(s, C-10), 108. 5(d, C-2), 110. 6(d, C-6), 121. 1(s, C-1), 136. 3(s, C-3), 137. 9(s, C-3), 145. 7(s, C-4), 146. 0(s, C-5), 146. 4(s, C-2), 156. 3(s, C-9), 160. 9(s, C-5), 164. 2(s, C-7), 176. 0(s, C-4)。以上数据与文献对照基本一致^[8], 故鉴定该化合物为杨梅素-3-*O*-*D*-吡喃木

糖苷。

化合物 10: 黄色粉末, mp 230~232, 分子式 C₂₁H₂₀O₁₂。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) : 3. 20~3. 71(多重峰), 5. 37(1H, d, *J* = 7. 6 Hz, H-1), 6. 21(1H, s, H-6), 6. 41(1H, s, H-8), 6. 81(1H, d, *J* = 8. 4 Hz, H-5), 7. 53(1H, d, *J* = 2. 0 Hz, H-2), 7. 66(1H, d, *J* = 8. 4 Hz, H-6), 12. 64(1H, s, OH)。¹³C-NMR(50 MHz, DMSO-*d*₆) : 60. 3(t, C-6), 67. 9(d, C-4), 71. 0(d, C-2), 73. 7(d, C-3), 75. 6(d, C-5), 93. 5(d, C-8), 99. 0(d, C-6), 101. 8(d, C-1), 104. 0(s, C-10), 115. 4(d, C-2), 116. 1(d, C-5), 121. 2(s, C-1), 122. 1(d, C-6), 133. 8(s, C-3), 145. 0(s, C-3), 148. 6(s, C-4), 156. 4(s, C-2), 156. 5(s, C-9), 161. 4(s, C-5), 164. 4(s, C-7), 177. 6(s, C-4)。以上数据与文献对照基本一致^[9], 故鉴定该化合物为金丝桃苷。

参考文献:

- [1] 杨永昌. 藏药志 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991.
- [2] 李和, 阮栋梁, 李玉帼. 灰星鲨肝油中角鲨烯的分离和鉴定 [J]. 中国海洋药物, 2004, 23(3): 34-35.
- [3] 刘锡, 蔡李薇. 马钱子果化学成分研究 [J]. 中草药, 1998, 29(7): 435-438.
- [4] 徐润生, 袁珂, 殷明文, 等. 羽芒菊化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1015-1018.
- [5] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 核磁共振分册. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [6] Ahmed K, Ramesh G B, Ramu R, et al. Chemoenzymatic synthesis of both enantiomers of fluoxetine, tomoxetine and nisoxetine: lipase-catalyzed resolution of 3-aryl-3-hydroxypropanenitriles [J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2002, 13(18): 2039-2051.
- [7] Siegride H, Isao Y. *Identification of Lichen Substances* [M]. Berlin: Springer, 1996.
- [8] 戴胜军, 陈若云, 于德泉. 烈香杜鹃中的黄酮类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(1): 44-47.
- [9] 齐一萍, 郭舜民, 夏志林, 等. 木棉根黄酮类化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(12): 1786-1788.

海燕中含氮化合物的研究

彭燕^{1,2,3}, 郑建仙¹, 黄日明², 周雪峰², 柴兴云², 刘永宏^{2*}

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510641; 2. 中国科学院南海海洋研究所, 广东 广州 510301; 3. 茂名学院化学与生命科学学院, 广东 茂名 525000)

摘要:目的 研究海燕 *Asterina* sp. 的化学成分。方法 采用中压硅胶柱色谱、Sephadex L H-20 凝胶色谱、高效液相半制备色谱和薄层制备等方法对海燕的化学成分进行分离, 利用波谱分析技术和文献对照鉴定其结构。结果 从海燕中分离得到 10 个含氮化合物, 分别鉴定为尿嘧啶(1)、胸腺嘧啶(2)、次黄嘌呤(3)、尿嘧啶核苷(4)、2-脱氧

* 收稿日期: 2009-07-11

作者简介: 彭燕(1976—), 女, 四川德阳人, 广东省茂名学院化学与生命科学学院讲师, 华南理工大学在读博士, 从事天然产物研究工作。Tel: 13727779693 E-mail: py00_2006@126.com

* 通讯作者 刘永宏 E-mail: yonghongliu@scsio.ac.cn

尿嘧啶核苷(5)、鸟嘌呤核苷(6)、4-羟基-2-脱氧嘧啶核苷(7)、3-甲基-2-脱氧胸腺嘧啶核苷(8)、氨基苯丙酰胺(9)、2-脱氧胸腺嘧啶核苷(10)。结论 化合物3、5~9为首次从海燕中分离得到。

关键词:海燕;含氮化合物;海星

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2010)02-0208-03

海燕 *Asterina* sp. 属棘皮动物门海星纲有棘目海燕科 Asterinidae 动物,主要分布在北太平洋海域,资源丰富^[1],在民间,海燕被广泛用来治疗胃溃疡、甲状腺肿大、腹泻、中耳炎、癫痫等疾病^[2],具有较高的药用价值。迄今为止,关于海燕的活性成分如皂苷 asterosaponin P₁, asterosaponin P₂, pectininosides A~G,以及多羟基甾醇^[3]的研究报道较多,而对其体内的含氮化合物的研究至今未见报道。本实验从黄海海燕 *Asterina* sp. 中得到了10个含氮化合物,经波谱分析和文献对照鉴定为尿嘧啶(1)、胸腺嘧啶(2)、次黄嘌呤(3)、尿嘧啶核苷(4)、2-脱氧尿嘧啶核苷(5)、鸟嘌呤核苷(6)、4-羟基-2-脱氧嘧啶核苷(7)、3-甲基-2-脱氧胸腺嘧啶核苷(8)、氨基苯丙酰胺(9)、2-脱氧胸腺嘧啶核苷(10)。其中化合物3、5~9为首次从海燕中分离得到。

1 材料、仪器及试剂

海燕样品于2008年4月购于大连市,由中国科学院南海海洋研究所陈清潮教授鉴定为海燕 *Asterina* sp.,标本(As200804)存放于中国科学院南海海洋研究所广东省海洋药物重点实验室。

Brucker Avance 500 型核磁共振波谱仪;高效液相色谱仪 Hitachi L-2400,包括半制备柱 ODS (250 mm ×10 mm, 5 μm), Alltech ELSD 800 检测器;Sephadex LH-20 (Pharmacia Biotech Sweden);柱色谱用硅胶(100~200目,200~300目)和 TLC 及 PTLC 用 GF₂₅₄ 硅胶板为烟台江友硅胶开发有限公司生产,所用试剂均为分析纯产品。

2 提取与分离

将10 kg 干燥海燕全体剪碎后,用95% EtOH 在室温下提取3次,每次7 d。合并提取液,然后在低于40℃的温度下减压浓缩得浸膏300 g,浓膏用约5倍量的水混悬,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取,萃取液减压浓缩得石油醚部分(A)、醋酸乙酯部分(B)和正丁醇部分(C)3部分浸膏。C浸膏经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇梯度(40:1~1:1)洗脱,TLC检测,合并Rf值相同的部分,得到30份馏分。第19馏分多次硅胶柱色谱分离和 Sephadex LH-20 柱纯化,TLC检测,最后经 HPLC 进一步纯化(流动相:甲醇-水 1:9~3:7,体积流量:2.0 mL/min, ODS 反相柱,蒸发光散射检测器)和

薄层制备得到化合物1~10。

3 结构鉴定

化合物1:淡黄色固体(氯仿-甲醇),mp 333~335℃, ¹H-NMR 数据与文献报道^[4]的尿嘧啶的 ¹H-NMR数据一致,并与尿嘧啶对照品对照,理化性质和 TLC 的 R_f 值一致,确定化合物1为尿嘧啶。

化合物2:白色粉末(氯仿-甲醇),mp 315~316℃, ¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道^[4]的胸腺嘧啶一致,确定化合物2为胸腺嘧啶。

化合物3:淡黄色粉末(氯仿-甲醇)。波谱数据与文献中的次黄嘌呤的核磁数据一致^[5],确定化合物3为次黄嘌呤。

化合物4:白色粉末(甲醇)。与2%硫酸-香草醛溶液反应显灰黄色。波谱数据及理化性质与文献报道^[5]的2-脱氧尿嘧啶核苷一致,确定化合物4为2-脱氧尿嘧啶核苷。

化合物5:白色固体(氯仿-甲醇)。与2%硫酸-香草醛溶液反应显灰黄色。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道^[6]的尿嘧啶脱氧核苷一致,确定化合物5为尿嘧啶脱氧核苷。

化合物6:白色粉末(氯仿-甲醇)。FAB-MS *m/z*:282(100, [M-H]⁻), ¹H-NMR和¹³C-NMR数据及理化性质与文献报道^[7]的鸟嘌呤核苷一致,确定化合物6为鸟嘌呤核苷。

化合物7:白色固体(甲醇)。与2%硫酸-香草醛溶液反应显桔色。¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD): 8.00(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6), 5.71(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.29(1H, t, *J* = 6.5 Hz, H-1), 2.31(1H, m, Ha-2), 2.22(1H, m, Hb-2), 4.41(1H, m, H-3), 3.94(1H, m, H-4), 3.78(1H, dd, *J* = 3.0, 3.5 Hz, Ha-5), 3.75(1H, t, *J* = 3.5 Hz, Hb-5)。¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD): 166.3(C-4), 152.3(C-2), 142.5(C-6), 102.7(C-5), 89.0(C-1), 86.7(C-4), 72.3(C-3), 62.9(C-5), 41.4(C-2)。碳谱和氢谱数据与文献中的4-羟基-2-脱氧嘧啶核苷的核磁数据一致^[5],确定化合物7为4-羟基-2-脱氧嘧啶核苷。

化合物8:白色固体(氯仿-甲醇)。¹H-NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆): 7.69(1H, s, H-6), 1.77(3H, s, H-7), 3.17(3H, s, H-8), 6.16(1H, t, *J* =

6.5 Hz, H-1), 2.05 (2H, m, H-2), 4.23 (1H, m, H-3), 5.23 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, 3-OH), 3.76 (1H, m, H-4), 3.56 (1H, m, Ha-5), 3.56 (1H, m, Hb-5), 5.02 (1H, t, $J = 5.0$ Hz, 5-OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): 162.4 (C-4), 151.4 (C-2), 141.2 (C-6), 102.1 (C-5), 87.8 (C-1), 84.6 (C-4), 70.8 (C-3), 61.6 (C-5), 40.3 (C-2), 13.1 (C-7), 30.7 (C-8)。波谱数据与文献报道^[8]的 2-脱氧胸腺嘧啶核苷的波谱数据相比,多了 3-甲基,确定化合物 8 为 3-甲基-2-脱氧胸腺嘧啶核苷。

化合物 9: 白色固体 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD): 7.26 ~ 7.37 (5H, m, H-2 ~ 6), 3.75 (1H, m, H-2), 3.30 (1H, m, Ha-3), 2.99 (1H, m, Hb-3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD): 173.1 (C-1), 137.7 (C-1), 130.5 (C-3, 5), 129.8 (C-2, 6), 128.6 (C-4), 57.4 (C-2), 38.9 (C-3)。以上数据与文献报道^[9]的氨基苯丙酰胺一致,确定化合物 9 为氨基苯丙酰胺。

化合物 10: 白色针晶 (氯仿-甲醇), 与 2% 香草醛-硫酸溶液反应呈桔色。mp 187 ~ 188,

$^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据及理化性质与文献报道^[10]的 2-脱氧胸腺嘧啶核苷一致,确定化合物 10 为 2-脱氧胸腺嘧啶核苷。

参考文献:

- [1] 黄宗国. 中国海洋生物种类与分布 [M]. 北京: 海洋出版社, 1994.
- [2] 姜凤吾, 张玉顺. 中国海洋药物辞典 [M]. 北京: 海洋出版社, 1994.
- [3] 郭万成, 刘丽娟, 张翠仙, 等. 海星中的皂苷和多羟基甾体化合物 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(1): 108-113.
- [4] 邹嵘嵘, 易杨华, 姚新生, 等. 海地瓜化学成分研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(7): 348-350.
- [5] 宋妍, 陈广通, 孙博航, 等. 留兰香水溶性部分化学成分分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(9): 705-707.
- [6] 徐秀丽, 宋福行, 范晓, 等. 列精海鞘化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19(11): 2632-2633.
- [7] 麻兵继, 阮元, 刘吉开. 人工蛹虫草中核苷类化学成分的研究 [J]. 中药材, 2007, 30(8): 957-958.
- [8] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 第二版. 第七分册. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [9] Avijit B, Rita R. Aurantiamides: a new class of modified dipeptides from *Piper aurantiacum* [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(9): 2217-2220.
- [10] 苏国琛, 张德, 漆淑华. 黑角珊瑚的化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(11): 1607-1609.

沉香挥发油化学成分分析

郝兰芳, 李慧芬, 周 焯*

(天津医科大学药学院, 天津 300070)

沉香以其心材含黑色树脂, 质重而能沉于水, 且有香气而得名^[1]。药材分为两类, 《中国药典》记载的来源为瑞香科植物白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 含有树脂的木材^[2], 产于广西、广东、海南等地^[3]; 而进口沉香同科同属沉香树 *A. alagallocha* Roxb. 含有树脂的心材^[4], 则来源于越南、柬埔寨、印尼、马来西亚、泰国等地。沉香始载于梁代陶弘景《名医别录》, 列为上品。《唐本草》载: “沉香、青桂、鸡骨、马蹄、煎香, 同是一树。出竺(印度之古称)诸国。本似榉柳, 树皮青色。叶似橘叶, 经冬不凋。夏生花, 白而圆, 秋结实似槟榔, 大如桑椹, 紫而味辛”。沈怀远《南越志》: “交趾密香树, 彼人取之, 先断其积年老木根, 其外皮干俱朽烂, 木心与枝节不坏, 坚黑沉水者, 即沉香也。半浮半沉与水

面平者, 为鸡骨香。细紧实未烂者, 为青桂香。其干为栈香。其根为黄熟香。其根节轻而大者, 为马蹄香。六物同出一树, 有精粗之异尔, 并采无时”。宋朝苏颂《图经本草》补充了当时药用沉香的产地, 谓: “沉香、青桂等香, 出海南诸国及交、广、崖州”。其后, 《证类本草》载有“崖州沉香”和“广州沉香”之图^[3,4]。沉香味辛、苦, 性微温, 具有行气止痛、温中止呕、纳气平喘之功。用于胸腹胀闷疼痛, 胃寒呕吐呃逆, 肾虚气逆喘急。

沉香含挥发油的量较高, 具有浓郁的香气, 是沉香发挥药效的主要成分, 其含挥发油的量直接与药材的质量相关。为寻找控制和评价药材质量的方法, 本实验采用 GC-MS 联用方法对沉香挥发油成分进行研究, 分离并鉴定出 40 个化合物, 占挥发油

* 收稿日期: 2009-07-21

作者简介: 郝兰芳 (1968—), 女, 天津人, 实验师, 主要从事实验教学工作。 Tel: 15922288293 E-mail: haolanfang@tjmu.edu.cn