

· 化学成分 ·

印度红树植物木果楝种子的化学成分研究

杨晓波¹, 杨盛鑫¹, 李敏^{一2}, 潘剑宇³, 郑毅男¹, 吴 军²

(1. 吉林农业大学中药材学院, 吉林 长春 130118; 2. 中国科学院南海海洋研究所 海洋生物资源可持续利用重点实验室, 广东 广州 510301; 3. 中国医学科学院药用植物研究所, 北京 100193)

摘要:目的 对印度红树植物木果楝 *Xylocarpus granatum* 种子的醋酸乙酯萃取部位的化学成分进行研究。方法 采用硅胶柱色谱、反相硅胶 ODS 柱色谱以及高效液相色谱 (HPLC) 对目的部位的化学成分进行分离纯化, 并应用电喷雾质谱 (ESI-MS) 和核磁共振波谱 (NMR) 分离鉴定得到化合物的结构。结果 从印度木果楝种子中共分离得到了 13 个化合物, 包括 6 个柠檬苦素、1 个二氢黄酮、1 个木脂素、1 个脱落酸衍生物、1 个生物碱和 3 个苯甲酸衍生物。其中新柠檬苦素 1 个, 命名为印度木果楝素 A (indiangranatumin A, 1), 其他已知化合物分别鉴定为 swietemahonolide (2)、febrifugin (3)、khayasin T (4)、febrifugin A (5)、gedunin (6)、isolariciresinol (7)、phaseic acid (8)、aromadendrin (9)、对羟基肉桂酸 (4-hydroxy cinnamic acid, 10)、对羟基苯甲酸 (4-hydroxybenzoic acid, 11)、对羟基苯乙酸 (4-hydroxyphenylacetic acid, 12) 和 xylogranatinin (13)。结论 化合物 1 为新化合物, 化合物 7~12 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 印度红树; 木果楝; 柠檬苦素; 印度木果楝素 A

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)06-0846-06

Chemical constituents in seeds of Indian mangrove *Xylocarpus granatum*YANG Xiao-bo¹, YANG Sheng-xin¹, LI Min-yi², PAN Jian-yu³, ZHENG Yi-nan¹, WU Jun²

(1. College of Chinese Materia Medica, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2. Key Laboratory of Marine Bio-resources Sustainable Utilization, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 3. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100193, China)

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents in the seeds of Indian mangrove *Xylocarpus granatum*. **Methods** Compounds were isolated and purified by means of silica, ODS gel column chromatographies, and HPLC. Their structures were elucidated by ESI-MS, NMR spectra, and the known compounds were identified by comparison with their reference data. **Results** Thirteen compounds were obtained including a new one, named indiangranatumin A (1). Others were known compounds and their structures were elucidated as swietemahonolide (2), febrifugin (3), khayasin T (4), febrifugin A (5), gedunin (6), isolariciresinol (7), phaseic acid (8), aromadendrin (9), 4-hydroxy cinnamic acid (10), 4-hydroxybenzoic acid (11), 4-hydroxyphenylacetic acid (12), and xylogranatinin (13). **Conclusion** Indiangranatumin A (1) is a new compound and compounds 7-12 are obtained from this plant for the first time.

Key words: Indian mangrove; *Xylocarpus granatum* Koenig; limonoids; indiangranatumin A

木果楝 *Xylocarpus granatum* Koenig 为真红树植物, 属楝科木果楝属, 在我国主要分布于海南岛。其主要化学成分为柠檬苦素、甾醇、鞣质和脂肪酸^[1]。21 世纪以来, 越来越多的海洋植物受到了国

内外学者的关注, 并从中分离鉴定了众多有药用价值的活性先导化合物。近年来, 国内学者从我国南方产的红树植物中分离鉴定了大量的结构新颖的天然化合物^[2-5]。本课题组曾于 2008 年从我国海南

收稿日期: 2010-02-20

基金项目: 海洋“863”高新技术研究与发展资助项目 (2007AA09Z407); 国家自然科学基金资助项目 (20772135)

作者简介: 杨晓波 (1982—), 男, 山西大同灵丘人, 硕士研究生, 主要从事天然产物活性成分研究。

Tel: (020) 84458441 13507870380 E-mail: yangxiaobokk@126.com

*通讯作者 吴 军 Tel: (020) 84458442 Fax: (020) 84451672 E-mail: wwju2003@yahoo.com

产的木果楝种子中发现了4类共13个碳骨架新颖的柠檬苦素,其中部分化合物显示出很强的杀虫活性。并与德国科学家合作,采用圆二色光谱的量子化学计算技术解决了它们的绝对立体化学问题。这些柠檬苦素揭示了一条潜在的新四降三萜生源合成途径,且这一发现彻底改变了学术界对柠檬苦素结构类型现有框架的认识^[6]。最近,本课题组与印度红树植物学家合作,对来源于印度 Krishna 河口的木果楝种子的化学成分进行了研究,从中共分离鉴定了13个化合物,包括6个柠檬苦素、1个二氢黄酮、1个木脂素、1个脱落酸衍生物、1个生物碱和3个苯甲酸衍生物。其中新柠檬苦素1个,命名为印度木果楝素 A(indianganraturamin A, 1),其他已知化合物分别鉴定为 swietemahonolide (2)、febrifugin (3)、khasianin T(4)、febrifugin A (5)、gedunin (6)、isolariciresinol (7)、phaseic acid (8)、aromadendrin (9)、对羟基肉桂酸 (4-hydroxy cinnamic acid, 10)、对羟基苯甲酸 (4-hydroxybenzoic acid, 11)、对羟基苯乙酸 (4-hydroxyphenylacetic acid, 12) 和 xylogranatinin (13)。其中化合物 1 为新化合物,化合物 7~12 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-500 型核磁共振仪;AB API2000 液质联用仪;Waters 600 高效液相色谱仪;Waters 2998 二极管阵列检测器。柱色谱硅胶(100~200目)为青岛海洋化工厂产品,ODS 反相硅胶为日本 YMC 公司产品。乙腈为色谱纯,其他试剂均为分析纯。

研究用的木果楝种子于2007年9月采集于印度 Andhra Pradesh 省的 Krishna 河口,并经印度红树分类学者 Mr. Tirumani Satyanandamurty (principal at Government Degree College at Amadala Valasa, Srikakulam Dist., Andhra Pradesh, India) 鉴定。样品标本 (No. Indian XM-02) 存放于中国科学院南海海洋研究所海洋生物资源可持续利用重点实验室。

2 提取与分离

干燥的木果楝种子 10.0 kg, 用 95% 的乙醇室温浸提 5 次, 每次 48 h。提取液合并后减压浓缩, 用水分散, 进而用醋酸乙酯萃取 3 次。萃取液减压浓缩得该部位浸膏 328 g。该浸膏经正相硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇溶剂系统 (100:0~5:1) 梯度洗脱得到 229 个流份。其中流份 63~70 合并 (25.0 g) 并经过反向硅胶柱色谱分离, 乙腈-水溶剂系统 (50:50~

100:0) 梯度洗脱得到 82 个流份。其中流份 30~31 合并, 经高效液相色谱制备 [YMC-Pack ODS-5-A, 250 mm × 20 mm, 甲醇-水溶剂系统 (50:50~55:45)] 得到化合物 1 (6 mg)、2 (5 mg)、3 (4 mg)、4 (4 mg)、5 (2 mg)、6 (5 mg)、7 (3 mg)、8 (2 mg)、9 (3 mg)、10 (3 mg)、11 (2 mg)、12 (3 mg)、13 (30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色无定形粉末, 易溶于氯仿、丙酮等有机溶剂, 不溶于水。[α]_D²⁵ + 8.9 (c 0.09, 丙酮); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (lg ϵ): 197.9 (3.76), 281.5 (3.59); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ (cm⁻¹): 3441, 2976, 1728, 1639, 1260, 1158。低分辨 ESI-MS 给出该化合物的准分子离子峰为 m/z 539.2 [M + H]⁺, 且高分辨 ESI-MS 给出其准确分子式为 C₃₁H₃₈O₈ (其 [M + Na]⁺ 的实测值为 561.2491, 计算值为 561.2464)。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) 谱给出了该化合物的 7 个甲基质子信号, 即 1.04 (3H, s, H₃-18), 1.18 (3H, s, H₃-19), 0.77 (3H, s, H₃-28), 0.81 (3H, s, H₃-29), 3.68 (3H, s, 7-OMe), 1.28 (3H, d, J = 7.0 Hz, H₃-3), 1.25 (3H, d, J = 7.0 Hz, H₃-4); 5 个烯氢质子信号, 即 6.30 (1H, dd, J = 6.0, 3.0 Hz, H-30), 6.22 (1H, s, H-15), 7.50 (1H, br s, H-21), 6.47 (1H, br s, H-22), 7.42 (1H, br s, H-23), 其中后三者为柠檬苦素化合物的 β 位单取代呋喃环的特征质子信号 (表 1)。¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) 及 DEPT 谱给出该化合物有 7 个伯碳、3 个仲碳、11 个叔碳信号及 10 个季碳信号。其中 214.2 (C-1) 为酮羰基碳信号; 173.7 (C-7), 164.9 (C-16), 176.1 (C-1) 为 3 个酯碳信号 (表 1)。该化合物的碳谱数据与 tigloylseneganolide A^[7] 相比较显示两者有相同的 mexicanolide 母核。它们的区别仅在于 C-3 位的取代基不同。Tigloylseneganolide A 的 C-3 位为 tigloyl 基团取代, 而化合物 1 中的没有观察到 tigloyl 基团的 2 个烯碳信号, 却在 δ 34.2 (C-2) 处有一个 CH 信号。且化合物 1 的 C-3 位的取代基有两个呈双峰的甲基信号, 即 1.28 (d, J = 7.0 Hz, H₃-3), 1.25 (d, J = 7.0 Hz, H₃-4)。由此可见, 化合物 1 的 C-3 位取代基为异丁酰基。其 HMBC 图谱上 H-3 与异丁酰基的 C-1 的强相关证明了以上推断。化合物 1 的结构式见图 1。经 Scifinder 查证为一新化合物, 并将其命名为印度木果楝素 A (indianganraturamin A)。

化合物 2: 白色粉末, 分子式为 C₃₂H₄₀O₉。ESI-MS m/z : 603.5 [M + Cl]⁻, 569.6 [M + H]⁺, 591.2

表1 化合物1的NMR波谱数据(CDCl₃)Table 1 NMR Spectral data of compound 1 (CDCl₃)

位置	δ_c	δ_H (mult., J , Hz)	HMBC	1H - 1H COSY
1	214.2 qC			
2	49.0 CH	3.64 (br d, 9.5)	1,3,4,8,30	3,30
3	78.0 CH	4.88 (d, 9.0)	2,4,5,30,1'	2
4	38.9 qC			
5	40.5 CH	3.31 (dd, 9.5, 2.0)	4,6,10	6
6a	33.7 CH ₂	2.33 (dd, 17.0, 2.0)	5,7	5
6b		2.36 (dd, 17.0, 9.5)		
7	173.7 qC			
8	136.0 qC			
9	53.5 CH	2.30 (m)	8,10,11	11 α ,11 β
10	51.8 qC			
11 α	21.4 CH ₂	1.78 (m)	8,9,12,13	9,11 β ,12
11 β		1.56 (m)	8,9,12,13	9,11 α ,12
12 α	3.25 CH ₂	1.33 (m)	9,11,13,14,17	11 α ,11 β ,12 β
12 β		1.93 (m)	9,11,13,14,17	11 α ,11 β ,12 α
13	37.5 qC			
14	160.7 qC			
15	112.1 CH	6.22 (s)	8,13,14,16	
16	164.9 qC			
17	79.8 CH	5.14 (s)	13,16,20,21,22	
18	22.3 CH ₃	1.04 (s)	12,13,14,17	
19	15.6 CH ₃	1.18 (s)	1,5,9,10	
20	120.2 qC			
21	142.9 CH	7.50 (br s)	20,22,23	22,23
22	110.2 CH	6.47 (br s)	20,21,23	21,23
23	143.1 CH	7.42 (br s)	20,21,22	21,22
28	21.2 CH ₃	0.77 (s)	3,4,5,29	
29	21.8 CH ₃	0.81 (s)	3,4,5,28	
30	128.9 CH	6.29 (dd, 6.0, 3.0)	2,8,9,14	2
7-OMe	52.0 CH ₃	3.68 (s)	7	
1'	176.1 qC			
2'	34.2 CH	2.70 (m)	1',3',4'	3',4'
3'	19.0 CH ₃	1.28 (d, 7.0)	1',2',4'	2'
4'	19.2 CH ₃	1.25 (d, 7.0)	1',2',3'	2'

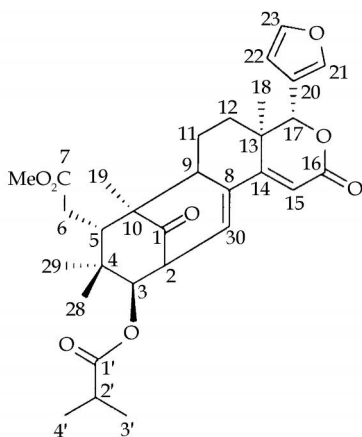


图1 化合物1的化学结构式

Fig 1 Chemical structure of compound 1

[M + Na]⁺, 159.9 [2M + Na]⁺. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.46 (1H, br s, H-21), 7.41 (1H, br s, H-23), 7.04 (1H, q, J = 7.0 Hz, H-3), 6.43 (1H, br s, H-22), 5.15 (1H, s, H-17), 5.05 (1H, d,

J = 9.5 Hz, H-3), 3.73 (3H, s, 7-OMe), 3.63 (1H, br d, J = 9.0 Hz, H-2), 3.55 (1H, t, J = 16.0 Hz, H-15), 3.31 (1H, br d, J = 8.0 Hz, H-5), 3.21 (1H, br s, H-30), 2.75 (1H, dd, J = 16.0, 4.5 Hz, H-15), 2.37 (1H, dd, J = 17.0, 9.0 Hz, H-6), 2.35 (1H, br d, J = 17.0 Hz, H-6), 1.96 (1H, m, H-12), 1.93 (3H, s, 5-Me), 1.91 (3H, d, J = 7.0 Hz, 4-Me), 1.85 (1H, m, H-9), 1.78 (2H, m, H-11), 1.56 (1H, dd, J = 14.0, 5.0 Hz, H-14), 1.18 (1H, m, H-12), 1.07 (3H, s, H₃-19), 0.98 (3H, s, H₃-18), 0.85 (3H, s, H₃-29), 0.83 (3H, s, H₃-28)。

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 214.4 (C-1), 174.2 (C-7), 171.7 (C-16), 166.9 (C-1), 143.1 (C-23), 140.9 (C-21), 140.0 (C-3), 127.6 (C-2), 120.2 (C-20), 110.2 (C-22), 78.8 (C-17), 77.5 (C-3), 63.4 (C-30), 60.7 (C-8), 55.8 (C-9), 52.3 (C-7-OMe), 49.0

(C-2), 48.3 (C-10), 45.6 (C-14), 42.5 (C-5), 39.5 (C-4), 36.3 (C-13), 33.8 (C-15), 33.4 (C-12), 33.2 (C-6), 26.4 (C-18), 22.8 (C-29), 21.0 (C-28), 19.5 (C-11), 15.9 (C-19), 14.7 (C-4), 12.6 (C-5)。以上波谱数据与文献对照基本一致^[8], 故化合物2鉴定为 swietemahonolide。

化合物3: 白色粉末, 分子式为 $C_{32}H_{40}O_8$ 。ESI-MS m/z : 587.5 $[M + Cl]^-$, 553.6 $[M + H]^+$, 575.2 $[M + Na]^+$, 1127.9 $[2M + Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.81 (1H, br s, H-21), 7.40 (1H, br s, H-23), 6.91 (1H, q, $J = 7.0$ Hz, H-3), 6.45 (1H, br s, H-22), 5.61 (1H, s, H-17), 5.32 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-30), 4.82 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 3.70 (3H, s, 7-OMe), 3.50 (1H, t, $J = 8.5$ Hz, H-2), 3.46 (1H, dd, $J = 9.0, 2.5$ Hz, H-5), 2.83 (1H, dd, $J = 19.0, 6.5$ Hz, H-15), 2.76 (1H, d, $J = 19.0$ Hz, H-15), 2.38 (1H, dd, $J = 17.0, 9.0$ Hz, H-6), 2.35 (1H, br d, $J = 17.0$ Hz, H-6), 2.21 (2H, m, H-9, 14), 2.08 (1H, m, H-12), 1.80 (3H, s, H₃-5), 1.72 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H₃-4), 1.62 (2H, m, H₂-11), 1.41 (1H, m, H-12), 1.13 (3H, s, H₃-19), 1.06 (3H, s, H₃-18), 0.82 (3H, s, H₃-29), 0.79 (3H, s, H₃-28)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 217.2 (C-1), 174.1 (C-7), 168.9 (C-16), 167.1 (C-1), 143.0 (C-23), 141.9 (C-21), 139.6 (C-2), 138.5 (C-8), 127.6 (C-3), 123.1 (C-30), 120.8 (C-20), 109.7 (C-22), 77.1 (C-3), 76.6 (C-17), 56.8 (C-9), 52.2 (C-7-OMe), 49.9 (C-10), 48.9 (C-2), 45.2 (C-14), 41.3 (C-5), 38.6 (C-4), 37.0 (C-13), 34.5 (C-15), 32.9 (C-6), 29.7 (C-12), 22.7 (C-18), 21.7 (C-29), 20.7 (C-11), 20.3 (C-28), 15.9 (C-19), 14.7 (C-5), 11.82 (C-4)。以上波谱数据与文献对照基本一致^[9], 故化合物3鉴定为 febrifugin。

化合物4: 白色粉末, 分子式为 $C_{32}H_{40}O_8$ 。ESI-MS m/z : 551.4 $[M - H]^-$, 553.5 $[M + H]^+$, 575.0 $[M + Na]^+$, 1127.8 $[2M + Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.57 (1H, br s, H-21), 7.41 (1H, br s, H-23), 6.98 (1H, q, $J = 7.0$ Hz, H-3), 6.48 (1H, br s, H-22), 5.54 (1H, s, H-17), 4.85 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3), 3.74 (3H, s, 7-OMe), 3.63 (1H, d, $J = 21.5$ Hz, H-15), 3.37 (1H, dd, $J = 10.0, 3.0$ Hz, H-5), 3.26 (1H, br d, $J = 21.5$ Hz, H-15), 3.24 (1H, m, H-2), 2.67 (1H, dd, $J = 15.5, 1.5$ Hz, H-30), 2.44 (1H, dd, $J = 17.0, 9.5$ Hz, H-6), 2.37

(1H, br d, $J = 17.0$ Hz, H-6), 2.09 (1H, br d, $J = 15.5$ Hz, H-30), 2.01 (1H, br s, H-9), 1.89 (3H, s, H-5), 1.83 (3H, d, $J = 7.5$ Hz, H-4), 1.83 (1H, m, H-11), 1.83 (1H, m, H-12), 1.74 (1H, m, H-11), 1.16 (3H, s, H₃-19), 1.09 (1H, m, H-12), 1.04 (3H, s, H₃-18), 0.82 (3H, s, H₃-8), 0.77 (3H, s, H₃-29)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 218.3 (C-1), 174.3 (C-7), 169.7 (C-16), 167.4 (C-1), 142.8 (C-23), 141.7 (C-21), 139.4 (C-3), 132.0 (C-14), 128.9 (C-2), 127.8 (C-8), 120.9 (C-20), 110.0 (C-22), 80.9 (C-17), 79.3 (C-3), 53.2 (C-10), 52.3 (C-7-OMe), 52.0 (C-9), 48.3 (C-2), 40.5 (C-5), 38.8 (C-4), 38.2 (C-13), 33.6 (C-30), 33.4 (C-6), 33.0 (C-15), 29.2 (C-12), 23.9 (C-29), 20.3 (C-28), 18.8 (C-11), 17.3 (C-18), 16.7 (C-19), 14.6 (C-5), 12.4 (C-4)。以上波谱数据与文献对照基本一致^[10], 故化合物4鉴定为 khayasin T。

化合物5: 白色粉末, 分子式为 $C_{32}H_{40}O_{10}$ 。ESI-MS m/z : 583.6 $[M - H]^-$, 606.9 $[M + Na]^+$, 1191.7 $[2M + Na]^+$ 。其氢谱和碳谱上成对出现的多数峰表明该化合物为差向异构体。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.35/7.33 (各1H, br s, 2 $\times$ H-22), 6.94 (2H, q, $J = 7.0$ Hz, 2 $\times$ H-3), 6.21/6.19 (各1H, br s, 2 $\times$ H-23), 5.57/5.56 (各1H, s, 2 $\times$ H-17), 5.35/5.34 (各1H, brd, $J = 7.0$ Hz, 2 $\times$ H-30), 4.85/4.83 (各1H, d, $J = 9.0$ Hz, 2 $\times$ H-3), 3.68/3.65 (各3H, s, 2 $\times$ H₃-7-OMe), 3.51 (2H, br s, 2 $\times$ H-2), 3.49 (2H, br s, 2 $\times$ H-5), 2.80/2.79 (各2H, m, 2 $\times$ H₂-15), 2.48 (2H, d, $J = 17.5$ Hz, 2 $\times$ H-6), 2.38 (2H, dd, $J = 17.5, 4.0$ Hz, 2 $\times$ H-6), 2.28 (2H, m, 2 $\times$ H-14), 2.22 (2H, m, 2 $\times$ H-9), 1.92 (2H, m, 2 $\times$ H-12), 1.84 (6H, s, 2 $\times$ H₃-5), 1.82 (6H, d, $J = 7.0$ Hz, 2 $\times$ H₃-4), 1.44 (2H, m, 2 $\times$ H-12), 1.16 (6H, s, 2 $\times$ H₃-19), 1.03/1.01 (各3H, s, 2 $\times$ H₃-18), 0.82 (6H, s, 2 $\times$ H₃-29), 0.80 (6H, s, 2 $\times$ H₃-28)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 217.3/217.2 (C-1), 173.7/173.4 (C-7), 168.2 (C-21), 167.8/167.7 (C-16), 167.3 (C-1), 149.4/149.0 (C-22), 139.3/139.2 (C-3), 137.8 (C-8), 135.6 (C-20), 127.8/127.7 (C-2), 123.5/123.4 (C-30), 96.6/96.2 (C-23), 77.4 (C-3), 77.0 (C-7), 56.5/56.4 (C-9), 52.2/52.1 (C-7-OMe), 50.5 (C-10), 49.1 (C-2), 45.4 (C-14), 40.5 (C-5), 38.9 (C-4), 36.8/36.7 (C-13), 34.7 (C-12), 33.0 (C-6), 29.2 (C-

15), 22.7 (C-28), 22.5 (C-18), 21.0 (C-11), 20.8 (C-29), 15.6 (C-19), 14.7 (C-4), 11.9 (C-5)。以上波谱数据与文献对照基本一致^[11], 故化合物 5 鉴定为 febrifugin A, 为 C-23 位差向异构体。

化合物 6: 白色粉末, 分子式为 $C_{28}H_{34}O_7$ 。ESI-MS m/z : 517.4 $[M + Cl]^-$, 483.6 $[M + H]^+$, 505.5 $[M + Na]^+$, 987.7 $[2M + Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.41 (2H, br s, H-21, 23), 7.11 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1), 6.34 (1H, br s, H-22), 5.88 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-2), 5.62 (1H, s, H-17), 4.56 (1H, br s, H-7), 3.53 (1H, s, H-15), 2.51 (1H, dd, $J = 12.5, 6.0$ Hz, H-9), 2.18 (1H, dd, $J = 11.0, 2.0$ Hz, H-5), 2.10 (3H, s, C-7-OAc), 2.02 (2H, m, 2 $\times$ H-12), 1.96 (1H, m, H-11), 1.88 (2H, m, H-16), 1.81 (2H, m, H-6), 1.70 (1H, m, H-11), 1.25 (3H, s, H₃-18), 1.22 (3H, s, H₃-30), 1.15 (3H, s, H₃-19), 1.07 (3H, s, H₃-28), 1.07 (3H, s, H₃-29)。以上波谱数据与文献对照基本一致^[12], 故化合物 6 鉴定为 gedunin。

化合物 7: 淡黄色粉末, 分子式为 $C_{20}H_{24}O_6$ 。ESI-MS m/z : 383.2 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ : 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.75 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.65 (1H, s, H-6), 6.62 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 6.18 (1H, s, H-3), 2.74 (2H, m, H₂-7), 3.82 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-7), 3.79 (3H, s, 5-OMe), 3.77 (3H, s, 3-OMe), 3.70 (2H, t, $J = 5.0$ Hz, H₂-9), 3.68 (1H, m, H-9), 3.40 (1H, dd, $J = 11.0, 4.0$ Hz, H-9), 1.96 (1H, m, H-8), 1.80 (1H, m, H-8)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, acetone- d_6) δ : 127.2 (C-1), 132.7 (C-2), 115.7 (C-3), 144.0 (C-4), 145.2 (C-5), 110.7 (C-6), 32.4 (C-7), 39.1 (C-8), 64.6 (C-9), 137.2 (C-1), 112.3 (C-), 147.0 (C-3), 144.5 (C-4), 114.3 (C-5), 121.6 (C-6), 46.8 (C-7), 47.0 (C-8), 60.8 (C-9), 55.0 (5-OMe), 54.9 (3-OMe)。以上波谱数据与文献对照基本一致^[13], 故化合物 7 鉴定为 isolaricresinol。

化合物 8: 黄色油状物, 分子式为 $C_{15}H_{20}O_5$ 。ESI-MS m/z : 279.2 $[M - H]^-$, 303.1 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.15 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-4), 6.50 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-5), 5.81 (1H, s, H-2), 3.98 (1H, dd, $J = 8.0, 3.0$ Hz, H-8), 3.70 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-8), 2.85 (1H, d, $J = 17.5$ Hz, H-3), 2.74 (1H, dd, $J = 18.0,$

2.5 Hz, H-5), 2.50 (1H, d, $J = 17.5, 3.0$ Hz, H-3), 2.42 (1H, dd, $J = 18.0, 2.5$ Hz, H-5), 2.09 (3H, s, 6-Me), 1.24 (3H, s, 7-OMe), 1.03 (3H, s, 9-OMe)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 211.0 (C-4), 169.6 (C-1), 151.3 (C-3), 133.7 (C-5), 132.9 (C-4), 119.8 (C-2), 87.9 (C-2), 83.0 (C-1), 78.6 (C-8), 54.0 (C-3), 53.3 (C-5), 49.0 (C-6), 21.2 (6-Me), 19.5 (7-OMe), 15.8 (9-OMe)。以上波谱数据与文献比对基本一致^[14,15], 故化合物 8 鉴定为 phaseic acid。

化合物 9: 淡黄色粉末, 分子式为 $C_{15}H_{12}O_6$ 。ESI-MS m/z : 287.1 $[M - H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.38 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6), 6.86 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5), 5.94 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 5.91 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.01 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-2), 4.57 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-3)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 197.1 (C-4), 167.3 (C-7), 163.9 (C-9), 163.2 (C-5), 157.8 (C-4), 129.0 (C-3', 5), 127.9 (C-1), 114.8 (C-2', 6), 100.5 (C-10), 95.9 (C-8), 94.9 (C-6), 83.6 (C-2), 72.3 (C-3)。以上波谱数据与文献对照基本一致^[16], 故化合物 9 鉴定为 aromadendrin。

化合物 10: 黄色油状物, 分子式为 $C_9H_8O_3$ 。ESI-MS m/z : 165.2 $[M + H]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.65 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.34 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2, 6), 6.69 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3, 5), 6.18 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8)。以上数据与文献比对基本一致^[17], 故化合物 10 鉴定为对羟基肉桂酸 (4-hydroxy cinnamic acid)。

化合物 11: 白色针晶 (甲醇), 分子式为 $C_7H_6O_3$ 。ESI-MS m/z : 137.2 $[M - H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ : 7.92 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.92 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5)。以上数据与文献比对基本一致^[18], 故鉴定为对羟基苯甲酸 (4-hydroxybenzoic acid)。

化合物 12: 白色针晶 (甲醇), 分子式为 $C_8H_8O_3$ 。ESI-MS m/z : 151.0 $[M - H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.12 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.75 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 3.50 (2H, s, H-7)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 175.0 (C-8), 155.6 (C-4), 129.5 (C-2, 6), 125.4 (C-1), 114.4 (C-3, 5), 39.8 (C-7)。以上数据与文献比对基本一致^[19], 故化合物 12 鉴定为对羟基苯乙酸 (4-hydroxyphenylacetic acid)。

化合物 13: 黄色粉末, 分子式为 $C_9H_8N_2O_3$ 。ESI-MS m/z : 193.0 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.88 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-8), 7.12 (1H, s, H-5), 6.79 (1H, s, H-2), 6.23 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-7), 3.93 (3H, s, 3-OCH₃)。以上波谱数据与文献对比基本一致^[20], 故化合物 13 鉴定为 xylogranatinin。

参考文献:

- [1] 中国科学院《中国植物志》编委会. 中国植物志 [M]. 第43卷(3). 北京: 科学出版社, 1997.
- [2] Wu J, Xiao Q, Xu J, et al. Natural products from true Mangrove Flora: source, chemistry and bioactivities [J]. Nat Prod Rep, 2008, 25: 955-981.
- [3] Li M Y, Xiao Q, Pan J Y, et al. Natural products from semi-mangrove flora: source, chemistry and bioactivities [J]. Nat Prod Rep, 2009, 26: 281-298.
- [4] 沈立茹, 郭栋, 尹宝伟, 等. 红树林植物木果楝化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1201-1204.
- [5] 霍长虹, 郭栋, 沈立茹, 等. 木果楝种子中一个新柠檬苦素类化合物 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 176-178.
- [6] Wu J, Zhang S, Bruhn T, et al. Xylogranatins F-R: Antifeedants from the Chinese mangrove, *Xylocarpus granatum*, a new biogenetic pathway to tetranortriterpenoids [J]. Chem Eur J, 2008, 14: 1129-1144.
- [7] Gan L S, Wang X N, Wu Y, et al. Tetranortriterpenoids from *Cipadessa baccifera* [J]. J Nat Prod, 2007, 70: 1344-1347.
- [8] Kadota S, Marpaung L, Kikuchi T, et al. Constituents of the seeds of *Swietenia mahagoni* JACQ. II. Structures of swietemahonin A, B, C, D, E, F, G, and swietemahonolide [J]. Chem Pharm Bull, 1990, 38(4): 894-901.
- [9] Rao M M, Krishna E M S, Gupta P S, et al. A new tetranortriterpenoid isolated from the heartwood of *Soyimida febrifuga* [J]. Indian J Chem, 1978, 16: 823-825.
- [10] Kadota S, Marpaung L, Kikuchi T, et al. Constituents of the seeds of *Swietenia mahagoni* JACQ. Isolation, structures, and 1H -NMR and ^{13}C -NMR nuclear magnetic resonance signal assignments of new tetranortriterpenoids related to swietenine and swietenolide [J]. Chem Pharm Bull, 1990, 38(3): 639-651.
- [11] Leite A C, Fernandes J B, Silva M F. Limonoids from *Cipadessa fruticosa* [J]. Z Naturforsch, 2005, 60b: 351-355.
- [12] Uddin S J, Nahar L, Shilpi J A, et al. Gedunin, a limonoid from *Xylocarpus granatum*, inhibits the growth of CaCo-2 Colon cancer cell line in vitro [J]. Phytother Res, 2007, 21(8): 757-761.
- [13] Fonseca S F, Campello J D P, Barata L E S, et al. ^{13}C -NMR Spectral analysis of lignans from *Araucaria angustifolia* [J]. Phytochemistry, 1978, 17: 499-502.
- [14] Kikuzaki H, Kayano S I, Fukutsuka N, et al. Absciscic acid related compounds and lignans in prunes (*Prunus domestica* L.) and their oxygen radical absorbance capacity (ORAC) [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52: 344-349.
- [15] Powell R G, Weisleder D, Smith C R. Drummondones A and B: unique absciscic acid catabolites incorporating a bicyclo [2.2.2] octane ring system [J]. J Org Chem, 1986, 51: 1074-1076.
- [16] Han X H, Hong S S, Hwang J S, et al. Monoamine oxidase inhibitory components from *Cayratia japonica* [J]. Arch Pharm Res, 2007, 30(1): 13-17.
- [17] Satake T, Murakami T, Saiki K, et al. Chemische untersuchungen der inhaltsstoffe von *Lindsaea chienii* Ching [J]. Chem Pharm Bull, 1980, 28(6): 1859-1863.
- [18] 李药兰, 戴杰, 黄伟欢, 等. 黄花倒水莲化学成分及其抗病毒活性 [J]. 中草药, 2009, 40(3): 345-348.
- [19] 柳建军, 刘锡葵. 黄连木食用部位化学成分的研究 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 186-189.
- [20] Zhou Y, Wu J, Zou K. Xylogranatinin, a new pyrido [1, 2- α] pyrazine alkaloid from the fruit of a Chinese mangrove *Xylocarpus granatum* [J]. Chem Nat Compd, 2007, 43(4): 944-945.

刺柳珊瑚 *Echinogorgia* sp. 中的三个神经酰胺

廖柳, 王楠, 梁秋, 廖小建, 徐石海

(暨南大学 化学系, 广东 广州 510632)

摘要:目的 从刺柳珊瑚中寻找新化合物。方法 采自南中国海域的刺柳珊瑚 *Echinogorgia* sp. 经色谱柱分离得到3个同系列的神经酰胺。结果 通过波谱分析及化学转化等方法确定了其化学结构分别为(2*S*, 3*S*, 4*R*)-2-*N*-(1, 3, 4-三羟基-正二十烷基)-正十六碳酰胺(1)、(2*S*, 3*S*, 4*R*)-2-*N*-(1, 3, 4-三羟基-正二十烷基)-正十七碳酰胺(2)和(2*S*, 3*S*, 4*R*)-2-*N*-(1, 3, 4-三羟基-正二十烷基)-正十八碳酰胺(3)。结论 3个化合物均是首次从该物种中分离得到, 其中化合物2是新化合物, 命名为刺柳珊瑚酰胺(echinogoriamide)。

关键词:刺柳珊瑚 *Echinogorgia* sp.; 神经酰胺

中图分类号: R284.02

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)06-0851-04

收稿日期: 2010-01-21

基金项目: 国家“863”基金资助项目(2006AA09Z408); 国家自然科学基金资助项目(20772048)

*通讯作者 徐石海 Tel: (020)85228856 E-mail: txush@nu.edu.cn