

(1H, br s, H-12), δ 07 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Ar-H-1'), δ 63 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1''). 化合物 9 的 ^{13}C -NMR 谱数据见表 1。以上波谱数据经与文献报道对照基本一致^[9], 故确定化合物 9 为 3β - O -(α -L-arabinopyranosyl) urs-12, 18-dien-28 β -D-glucopyranoside。

化合物 10: 白色粉末(醋酸乙酯), 喷 FeCl_3 溶液显蓝色, ES/MS 显示准分子离子峰 m/z : 329.1 $[\text{M}-\text{H}]^-$, ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.61 (1H, s), 7.48 (1H, s) 为 2 个芳香质子信号, δ 4.04 (3H, s), δ 3.99 (3H, s) 为 2 个甲氧基氢信号。 ^{13}C -NMR 谱显示有 2 个不对称苯环信号 δ : 110.4 (C-1), 136.3 (C-2), 153.6 (C-3), 140.7 (C-4), 107.6 (C-5), 113.4 (C-6), 111.6 (C-1'), 139.6 (C-2'), 140.9 (C-3'), 148.5 (C-4'), 107.2 (C-5'), 112.1 (C-6') 和 2 个环内酯信号 δ 158.7 (C-7), 158.4 (C-7')。以上波谱数据经与文献报道对照基本一致^[10], 故确定化合物 10 为 3,4'- O -dimethylellagic acid。

化合物 11: 无色针晶(甲醇), ES/MS 显示准分子离子峰 m/z : 171.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$, ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 6.92 (2H, s, H-2,6), 8.84 (1H, s, 4-OH), 9.19 (2H, s, 3-OH, 5-OH), 12.23 (1H, br s, COOH)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 120.4 (C-1), 108.6 (C-2), 145.4 (C-3), 137.9 (C-4),

145.4 (C-5), 108.6 (C-6), 167.4 (COOH)。以上波谱数据经与文献报道对照基本一致^[11], 故确定化合物 11 为没食子酸。

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2005
- [2] 袁振海, 孙立立. 地榆现代研究进展[J]. 中国中医药信息杂志, 2007, 14(7): 90-92
- [3] 夏红晏, 孙立立, 孙敬勇, 等. 地榆炭化学成分的研究(I)[J]. 食品与药品, 2010, 12(1): 42-44
- [4] Wu Z J, Ouyang M A, Wang C Z, et al. Antitobacco mosaic virus (TMV) triterpenoid saponins from the leaves of *Ilex oblonga* [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55: 1712-1717
- [5] Liu X, Cui Y X, Yu Q, et al. Triterpenoids from *Sanguisorba officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66: 1671-1679
- [6] Mimaki Y, Fukushima M, Yokosuka A, et al. Triterpene glycosides from the roots of *Sanguisorba officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57: 773-779
- [7] Zhang Y H, Cheng J K, Yang L, et al. Triterpenoids from *Rhaponticum uniflorum* [J]. *J Chin Chem Soc*, 2002, 49: 117-124
- [8] 曹爱民, 张东方, 沙明, 等. 地榆中皂苷类化合物分离、鉴定及其含量测定[J]. 中草药, 2003, 34(5): 397-399
- [9] 罗艳, 王寒, 原忠, 等. 地榆中三萜皂苷类成分及其抗炎活性研究[J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(2): 138-141
- [10] Sato T. Spectral differentiation of 3,3'-di- O -methyllellagic acid from 4,4'-di- O -methyllellagic acid [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(7): 2124-2125
- [11] 唐丽, 李国玉, 杨炳友, 等. 广枣化学成分的研究[J]. 中草药, 2009, 40(4): 541-543

三桠苦的化学成分研究

李硕果^{1,2}, 杨茵^{2,3}, 叶文才^{1,2,3*}, 江仁望^{2,3*}

(1. 中国药科大学天然药物化学教研室, 江苏南京 210036; 2. 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东广州 510632; 3. 暨南大学中药药效物质基础及创新药物研究广东省高校重点实验室, 广东广州 510632)

摘要: 目的 研究三桠苦 *Melicope pteleifolia* 茎的化学成分。方法 运用硅胶柱色谱、反相 HPLC、重结晶等方法分离纯化, 并通过 UV、IR、MS 和 NMR 光谱学方法进行结构鉴定。结果 从三桠苦茎中分离得到了 12 个化合物, 分别鉴定为异吴茱萸酮酚(isoevodionol, 1)、3-乙酰基- β -谷甾醇(sitost-5-en-3 β -ol acetate, 2)、甲基异吴茱萸酮酚(methylevodionol, 3)、4-豆甾烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, 4)、三桠苦素 C(leptin C, 5)、三桠苦素 A(leptin A, 6)、3-异戊烯基伞形花内酯[3-(3-methylbut-2-enyl) umbelliferone, 7]、7-去甲基软木花椒素(7-demethylsuberosin, 8)、吴茱萸春(evolitrie, 9)、5-羟基-6-乙酰基-7-甲氧基色原酮(5-hydroxy-6-acetyl-7-methoxychromnone, 10)、7 α -羟基甾醇(7 α -hydroxysitosterol, 11)和异紫花前胡内酯(nodakenetin, 12)。结论 化合物 2、4、7、8、10~12 为首次从该植物中分离得到, 化合物 10 为一新天然产物。

关键词: 三桠苦; 5-羟基-6-乙酰基-7-甲氧基色原酮; 新天然产物

* 收稿日期: 2009-12-28

基金项目: 广东省自然科学基金团队项目(8351063201000003); 中央高校基本科研业务费专项基金(21609202); 教育部新世纪优秀人才项目(NCET-08-0612)

作者简介: 李硕果(1984-), 女, 河南许昌人, 在读硕士, 研究方向为天然药物化学。E-mail: lishuoguo@yahoo.com.cn

* 通讯作者 江仁望 Tel: (020) 85221016 E-mail: rwjiang2008@yahoo.com.cn

叶文才 Tel: (020) 85220936 E-mail: chywc@yahoo.com.cn

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)07-1052-05

Chemical constituents from stems of *Melicope pteleifolia*

LI Shuor guo^{1,2}, YANG Yin^{2,3}, YE Weir cai^{1,2,3}, JIANG Rerr wang^{2,3}

(1. Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210036, China; 2. Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 3. Guangdong Province Key Laboratory of Pharmacodynamic Constituents of TCM and New Drugs Research, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the stems of *Melicope pteleifolia*.

Methods Silica gel column chromatography, reverse phase HPLC, and recrystallization methods were used to isolate the chemical constituents, and the structures of the isolated compounds were elucidated by spectral analyses. **Results** Twelve compounds were isolated from EtOAc extract in stems of *M. pteleifolia*. The structures were identified as isoevodionol (1), sitost-5-en-3 β -ol acetate (2), methylevodinol (3), stigmast-4-en-3-one (4), leptin C (5), leptin A (6), 3-(3-methylbut-2-enyl) umbelliferone (7), 7-demethylsuberosin (8), evolitrie (9), 5-hydroxy-6-acetyl-7-methoxychromnone (10), 7 α -hydroxysitosterol (11), and nodakenetin (12), respectively. **Conclusion** Compounds 2, 4, 7, 8, and 10–12 are isolated from this plant for the first time, and compound 10 is a new natural product.

Key words: *Melicope pteleifolia* (Champ. ex Benth) T. G. Hartley; 5-hydroxy-6-acetyl-7-methoxychromnone; new natural products

三桠苦为芸香科植物,其原拉丁名为 *Evodia lepta* (spr.) Merr., 最近植物分类学家通过 DNA 亲缘关系研究将其学名更正为 *Melicope pteleifolia* (Champ. ex Benth) T. G. Hartley^[1]。三桠苦的别名有三叉苦、三丫苦、三支枪、三叉虎、小黄散等。三桠苦的茎及带叶嫩枝入药,其味苦,性寒,具有清热解毒、祛风除湿的功效,主治咽喉肿痛、疟疾、黄疸型肝炎、风湿骨痛、湿疹、皮炎、疮疡等^[2], 是一种常用岭南中草药,亦是中成药“三九胃泰”的主要成分之一。由于受地域分布的限制,对其研究的文献报道并不多,在 20 世纪 90 年代有中国学者朱大元等从海南产的三桠苦的地上部分中分到一些苯并吡喃类、倍半萜及黄酮类化合物^[3]。三桠苦的水提取物具有抗炎、解热、镇痛作用^[4], 为了进一步阐明三桠苦的活性物质基础,笔者对广东产三桠苦的茎部位进行了比较系统的化学成分研究,从其乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位中分离得到了 12 个化合物,通过光谱方法确定了这些化合物的结构,分别鉴定为异吴茱萸酮酚(isoevodionol, 1)、3-乙酰基- β -谷甾醇(sitost-5-en-3 β -ol acetate, 2)、甲基异吴茱萸酮酚(methylevodinol, 3)、4-豆甾烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, 4)、三桠苦素 C(leptin C, 5)、三桠苦素 A(leptin A, 6)、3-异戊烯基伞形花内酯[3-(3-methylbut-2-enyl) umbelliferone, 7]、7-去甲基软木花椒素(7-demethylsuberosin, 8)、吴茱萸春(evolitrie, 9)、

5-羟基-6-乙酰基-7-甲氧基色原酮(5-hydroxy-6-acetyl-7-methoxychromnone, 10)、7 α -羟基甾醇(7 α -hydroxysitosterol, 11)和异紫花前胡内酯(nodakenetin, 12), 化合物 2、4、7、8、10~12 为首次从该植物中分离得到, 化合物 10 为一新天然产物。

1 仪器与材料

X-5 型显微熔点测定仪, Jasco V-550 型紫外可见光谱仪, Jasco FT/IR-480 型红外光谱仪, Jasco P-1020 型全自动旋光仪, Bruker AV-400 MHz 核磁共振仪, Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪, Waters ODS (250 mm $\times$ 10 mm) 半制备柱, 200~300 目柱色谱用硅胶(烟台化学工业研究所), 硅胶 GF₂₅₄ 薄层色谱板(烟台化学工业研究所), 所用试剂均为化学纯或分析纯。

三桠苦药材于 2008 年 10 月购自广州清平药材市场, 经暨南大学中药及天然药物研究所周光雄教授鉴定为芸香科蜜茱萸属植物三桠苦 *Melicope pteleifolia* (Champ. ex Benth.) T. G. Hartley 的茎。

2 提取与分离

干燥的三桠苦茎 5 kg, 粉碎后用 95% 乙醇冷浸提取, 回收溶剂得总浸膏(230 g)。通过溶剂萃取分别得到醋酸乙酯部分(127 g)、正丁醇部分(50 g)和水部分(50 g)。取醋酸乙酯部分 80 g, 经硅胶柱色谱(2 kg)分离, 正己烷-丙酮(95:5 $\rightarrow$ 90:10 $\rightarrow$ 85:15 $\rightarrow$ 75:25 $\rightarrow$ 50:50)梯度洗脱, 每 1 000 mL 为 1

个流份。流份 Fr 4 和 Fr 5 浓缩后放置过夜,析出化合物 **1** (50 mg),其他流份经点板合并得到 Fr 1~10。3.6 g Fr 1 上硅胶柱(120 g),用正己烷-丙酮(100:1 $\rightarrow$ 100:2 $\rightarrow$ 100:3 $\rightarrow$ 100:5)梯度洗脱,得到化合物 **2** (9 mg)、**3** (8 mg) 及 **4** (12 mg)。Fr 5 用正己烷-丙酮(20:1 $\rightarrow$ 15:1 $\rightarrow$ 10:1 $\rightarrow$ 8:1 $\rightarrow$ 6:1)梯度洗脱,点板合并得 5 个流份。Fr 5-1 中有结晶析出,为化合物 **5** (7 mg);Fr 5-2 流份的析出物用甲醇重结晶纯化得到化合物 **6** (32 mg);Fr 5-3 经反相 HPLC 制备,用乙腈-水(40:60)为流动相,制备得到化合物 **7** (23 mg) 和 **8** (4 mg);Fr 5-4 在同样的条件下经反相 HPLC 制备得到化合物 **9** (28 mg)。Fr 9 用硅胶柱色谱并用正己烷-丙酮(10:1 $\rightarrow$ 8:1 $\rightarrow$ 6:1 $\rightarrow$ 3:1)洗脱得到化合物 **10** (8 mg)、**11** (32 mg) 和 **12** 粗品,**12** 粗品用乙腈-水(45:55)经反相 HPLC 制备纯化得到化合物 **12** (34 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 碧绿色柱状结晶, mp 119~120 °C, 分子式 $C_{14}H_{16}O_4$ 。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 278.8; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 113, 2 927, 1 620, 1 461, 1 424, 1 391, 1 361, 1 320, 1 259, 1 203, 1 158, 1 124, 983, 889; ESI-MS m/z : 249.2 [M + H] $^{+}$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.64 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-4), 5.87 (1H, s, H-8), 5.43 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-3), 3.84 (3H, s, -OCH₃), 2.58 (3H, s, H-2'), 1.43 (6H, s, H-1'', 2''); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 203.4 (C-1'), 163.3 (C-5), 162.1 (C-7), 160.4 (C-9), 125.6 (C-4), 116.3 (C-3), 105.9 (C-6), 103.0 (C-10), 91.4 (C-8), 78.4 (C-2), 55.8 (OCH₃), 33.2 (C-2'), 28.6 (C-2''), 28.5 (C-1'')。经与文献报道数据比较^[5], 鉴定化合物 **1** 为异吴茱萸酮酚 (isoevodionol)。

化合物 **2**: 白色固体, mp 121~122 °C, 分子式 $C_{31}H_{52}O_2$ 。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 216.6; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 2 948, 2 851, 1 738, 1 650, 1 538, 1 460, 1 175; ESI-MS m/z : 482.5 [M + Na] $^{+}$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.34 (1H, br s, J = 5.3 Hz, H-6), 4.60~4.54 (1H, m, H-3), 2.22 (3H, s, CH₃COO-3); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 173.6 (C-1'), 140.0 (C-5), 122.8 (C-4), 74.9 (C-3), 58.0 (C-14), 57.4 (C-17), 51.4 (C-9), 47.2 (C-24), 43.6 (C-13), 41.0 (C-6), 39.5 (C-12), 38.3 (C-1), 37.9 (C-10), 37.47 (C-20), 36.0 (C-22), 33.2 (C-7), 30.6 (C-8), 29.5 (C-2), 29.1 (C-25), 26.3 (C-16), 25.6 (C-15), 24.4

(C-23), 23.9 (C-28), 22.3 (C-11), 21.1 (C-26), 20.6 (C-2'), 20.3 (C-19), 20.1 (C-27), 15.3 (C-21), 13.3 (C-18), 13.1 (C-29)。经与文献报道的数据比较^[6], 鉴定化合物 **2** 为 3-乙酰基- β -谷甾醇 (sitost-5-en-3 β -ol acetate)。

化合物 **3**: 白色固体, mp 75~76 °C, 分子式 $C_{14}H_{18}O_4$ 。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 229.4, 257.6; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 2 972, 1 698, 1 607, 1 563, 1 460, 1 419, 1 366, 1 196, 1 156, 1 101, 838; ESI-MS m/z : 547.5 [2M + Ma] $^{+}$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.47 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-4), 6.19 (1H, s, H-8), 5.52 (1H, d, J = 9.9 Hz, H-3), 3.77 (3H, s, OCH₃-5), 3.75 (3H, s, OCH₃-7), 2.49 (3H, s, H-2'), 1.43 (6s, H-1'', 2''); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 202.6 (C-1'), 164.2 (C-5), 158.0 (C-7), 156.3 (C-9), 128.1 (C-4), 118.7 (C-3), 116.8 (C-6), 108.3 (C-10), 96.43 (C-8), 76.77 (C-2), 56.4 (OCH₃-5), 55.3 (OCH₃-7) 33.1 (C-2'), 29.8 (C-1''), 29.8 (C-2'')。经与文献报道的数据比较^[7], 鉴定化合物 **3** 为甲基异吴茱萸酮酚 (methylevodionol)。

化合物 **4**: 无色针晶, mp 84~85 °C, 分子式 $C_{29}H_{48}O_6$ 。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 242.6; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 2 955, 2 868, 1 678, 1 617, 1 539, 1 461, 1 187; ESI-MS m/z : 435.4 [M + Na] $^{+}$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.79 (1H, s, H-4); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 200.2 (C-3), 172.2 (C-5), 124.3 (C-4), 55.6 (C-17), 55.5 (C-14), 53.4 (C-9), 45.5 (C-24), 42.0 (C-13), 39.3 (C-12), 38.2 (C-10), 35.8 (C-20), 35.3 (C-8), 35.3 (C-1), 33.6 (C-22), 33.5 (C-2), 32.6 (C-6), 31.7 (C-7), 31.1 (C-25), 28.8 (C-16), 27.8 (C-23), 25.7 (C-15), 23.8 (C-28), 22.7 (C-11), 20.7 (C-26), 19.4 (C-27), 18.7 (C-21), 18.4 (C-19), 17.0 (C-18), 11.6 (C-29)。经与文献报道的数据比较^[8], 鉴定化合物 **4** 为 4-豆甾烯-3-酮 (stigmast-4-en-3-one)。

化合物 **5**: 无色块状结晶, mp 162~163 °C, 分子式 $C_{16}H_{22}O_6$ 。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 218.4, 291.0; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 471, 3 309, 2 924, 1 617, 1 453, 1 423, 1 366, 1 275, 1 212, 1 165, 1 121, 1 057, 854; ESI-MS m/z : 309.5 [M - H] $^{-}$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 14.51 (1H, s, OH-5), 5.87 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-4), 4.44 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-3), 3.84 (3H, s, -OCH₃), 2.60 (3H, s, H-2'), 1.47 (3H, s, H-1'''), 1.46 (3H, s, H-2'''), 3.80 (2H, m, H-1''),

1. 24 (3H, t, $J = 7.01$ Hz, H-2''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 203. 4 (C-1'), 167. 7 (C-5), 163. 1 (C-7), 160. 0 (C-9), 106. 4 (C-6), 101. 4 (C-10), 91. 4 (C-8), 78. 9 (C-2), 72. 6 (C-4), 71. 3 (C-3), 65. 7 (C-1''), 55. 8 (OCH₃-7), 33. 1 (C-2'), 25. 0 (C-1'''), 24. 2 (C-2'''), 16. 0 (C-2''). 经与文献报道的数据比较^[9], 鉴定化合物 5 为三桠苦素 C (leptin C)。

化合物 6: 无色块状结晶, mp 160~161 °C, 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 220. 0, 291. 2; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 471, 3 306, 2 985, 1 616, 1 451, 1 423, 1 396, 1 364, 1 275, 1 212, 1 165, 1 121, 1 067, 854; ESI-MS m/z : 305. 5 [M + Na]⁺; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 14. 44 (1H, s, OH-5), 5. 95 (1H, s, H-8), 4. 90 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, 3-OH), 4. 87 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, 4-OH), 4. 70 (1H, dd, $J = 4.4, 4.3$ Hz, H-4), 3. 52 (1H, dd, $J = 6.9, 4.4$ Hz, H-3), 3. 83 (3H, s, -OCH₃), 2. 51 (3H, s, H-2'), 1. 34 (3H, s, H-1''), 1. 33 (3H, s, H-2''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO) δ 205. 0 (C-1'), 167. 7 (C-5), 164. 4 (C-7), 161. 8 (C-9), 107. 1 (C-6), 106. 7 (C-10), 93. 4 (C-8), 81. 5 (C-2), 73. 7 (C-3), 62. 4 (C-4), 58. 2 (OCH₃-7), 34. 8 (C-2'), 29. 2 (C-2''), 23. 4 (C-1'')。经与文献报道的数据比较^[9], 鉴定化合物 6 为三桠苦素 A (leptin A)。

化合物 7: 白色粉末, mp 120~121 °C, 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 218. 2, 324. 4; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 274, 1 694, 1 619, 1 511, 1 461, 1 252, 1 132, 1 050, 845; ESI-MS m/z : 229. 0 [M - H]⁻; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7. 42 (1H, s, H-4), 7. 31 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6. 96 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6. 81 (1H, dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-6), 5. 30 (1H, m, H-2'), 3. 22 (2H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1'), 1. 80 (3H, s, H-4'), 1. 69 (3H, s, H-5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 163. 6 (C-2), 159. 5 (C-7), 155. 0 (C-9), 139. 4 (C-4), 136. 1 (C-3'), 129. 1 (C-6), 125. 5 (C-3), 120. 0 (C-2'), 113. 9 (C-5), 113. 8 (C-10), 103. 5 (C-8), 29. 2 (C-1'), 26. 4 (C-5'), 18. 4 (C-4')。经与文献报道的数据比较^[10], 鉴定化合物 7 为 3-异戊烯基伞形花内酯 [3-(3-methylbut-2-enyl) umbelliferone]。

化合物 8: 白色固体, mp 132~134 °C, 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 217. 0, 325. 8; ESI-MS m/z : 229. 0 [M - H]⁻; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ 7. 84 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 7. 36

(1H, s, H-5), 6. 78 (1H, s, H-8), 6. 23 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 5. 56 (1H, m, H-2'), 3. 36 (2H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1'), 1. 74 (3H, s, H-4'), 1. 73 (3H, s, H-5')。经与文献报道的数据比较^[11], 鉴定化合物 8 为 7-去甲基软木花椒素 (7-demethylsuberosin)。

化合物 9: 黄色针晶, mp 117~118 °C, 分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 219. 0, 289. 4; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 1 622, 1 587, 1 470, 1 371, 1 212, 1 159, 1 088, 955, 839, 746, 769; ESI-MS m/z : 230. 2 [M + H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8. 14 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-5), 7. 56 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-2), 7. 32 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 7. 08 (1H, dd, $J = 9.2, 2.5$ Hz, H-6), 7. 04 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-3), 4. 42 (3H, s, 4-OCH₃), 3. 94 (3H, s, 7-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 164. 7 (C-9a), 161. 3 (C-7), 157. 3 (C-4), 147. 9 (C-8a), 142. 8 (C-2), 123. 9 (C-5), 117. 0 (C-6), 113. 7 (C-5a), 106. 2 (C-8), 105. 1 (C-3), 102. 2 (C-4a), 59. 2 (C-OCH₃), 55. 7 (C-OCH₃)。经与文献报道的数据比较^[12], 鉴定化合物 9 为吴茱萸春 (evolitrie)。

化合物 10: 无色块状结晶, mp 112~113 °C, 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 241. 8, 319. 0; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 747, 2 981, 1 728, 1 621, 1 539, 1 423, 1 270, 1 206, 1 133; ESI-MS m/z : 265. 5 [M + H]⁺; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 14. 25 (1H, s, OH-5), 6. 02 (1H, s, H-8), 3. 87 (3H, s, -OCH₃), 2. 63 (3H, s, H-2'), 1. 45 (6H, s, H-1'', 2''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 206. 9 (C-4), 203. 6 (C-1'), 163. 8 (C-5), 161. 9 (C-7), 158. 7 (C-9), 106. 5 (C-6), 100. 9 (C-10), 91. 9 (C-8), 82. 7 (C-2), 55. 5 (OCH₃-7), 33. 0 (C-3), 31. 8 (C-2'), 23. 6 (C-1'', 2'')。与文献报道的数据比较^[13], 鉴定化合物 10 为 5-羟基-6-乙酰基-7-甲氧基色原酮 (5-hydroxy-6-acetyl-7-methoxychromnone)。此化合物是合成异黄酮类化合物的中间体^[13], 目前还未从自然界中分离得到, 因此它是一个新的天然产物。

化合物 11: 白色固体, mp 209~210 °C, 分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 216. 6; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 312, 2 957, 2 869, 1 650, 1 511, 1 460, 1 058; ESI-MS m/z : 883 [2M + 2N]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5. 60 (1H, dd, $J = 5.3, 1.8$ Hz, H-6), 3. 85 (1H, br. s, H-7), 3. 59~3. 57 (1H, m, H-3), 3. 48~0. 68 (47H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 147. 2 (C-5), 124. 5 (C-6), 72. 3 (C-3), 66. 3 (C-7),

56. 6(C-17), 50. 3(C-9), 46. 7(C-14), 43. 2(C-24), 43. 1(C-8), 42. 9(C-4), 40. 1(C-13), 38. 4(C-12), 38. 3(C-10), 37. 9(C-1), 37. 0(C-20), 34. 8(C-22), 32. 3(C-2), 30. 1(C-25), 29. 2(C-16), 26. 9(C-15), 25. 0(C-23), 24. 0(C-28), 21. 6(C-11), 20. 7(C-26), 19. 9(C-27), 19. 7(C-21), 19. 2(C-19), 12. 9(C-29), 12. 6(C-18)。与文献报道的数据比较^[6], 鉴定化合物 **11** 为 7 α -羟基甾醇(7 α -hydroxysterol)。

化合物 **12**: 黄色针晶, mp 156~157 °C, $[\alpha]_D^{26} -40^\circ$ (c 0.16 甲醇), 分子式 $C_{14}H_{14}O_4$ 。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 224. 0, 335. 0; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 432, 1 701, 1 630, 1 571, 1 267, 1 133, 960, 819; ESI-MS m/z : 247. 2 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7. 87(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7. 42(1H, s, H-5), 6. 74(1H, s, H-8), 6. 21(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 4. 78(1H, t, $J=9.0$ Hz, H-2'), 3. 23(2H, m, H-3'), 1. 32, 1. 26(各 3H, s, 2 $\times$ CH₃-5'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 165. 3(C-7), 163. 7(C-2), 156. 9(C-9), 146. 2(C-4), 127. 3(C-6), 124. 9(C-5), 114. 1(C-10), 112. 2(C-3), 98. 2(C-8), 92. 5(C-2'), 72. 3(C-4'), 30. 2(C-3'), 25. 3(C-5'), 25. 3(C-6')。与文献报道的数据比较^[14], 鉴定化合物 **12** 为异紫花前胡内酯(nodakenetin)。

4 讨论

对广东产三桠苦进行了化学成分研究, 从其乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位中分离得到了 12 个化合物, 其中有 7 个化合物为首次分离得到, 1 个化合物为新的天然产物。从所分得的化合物得知, 广东产三桠苦的茎部分与海南产三桠苦的地上部分化

学成分存在着较大的差异。

参考文献:

- [1] Sem P W, Chui S P, Simmons M P, *et al*. Congruence of molecular, morphological, and biochemical profiles in Rutaceae: a cladistic analysis of the subfamilies rutoideae and toridalioidae [J]. *Syst Bot*, 2007, 32(4): 837-846.
- [2] 江苏新医学院. 中药大词典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1992.
- [3] Li G L, Zhu D Y, Pandey R K. Phytochemical and biological studies on *Evodia lepta* [J]. *ACS Sympos Series*, 2003, 859 (Oriental Foods and Herbs): 247-157.
- [4] 钟希文, 梅全喜, 高玉桥, 等. 三桠苦的水提物具有抗炎、解热、镇痛作用 [J]. *中药材*, 2001, 24(9): 664-665.
- [5] Lee Y R, Wang X, Xia L K. An efficient and rapid synthetic route to biologically interesting pyranochalcone natural products [J]. *Molecules*, 2007, 12: 1420-1429.
- [6] Zhang X, Philippe G, Michel M. Gram-scale chromatographic purification of β -sitosterol synthesis and characterization of β -sitosterol oxides [J]. *Steroids*, 2005, 70: 886-895.
- [7] Hiranthi J, Baker J K, Clark A M. Synthesis and the biological evaluation of the structural units of drummondin C [J]. *Pharm Res*, 1991, 8(11): 1372-1376.
- [8] Ufuk K, Gülaçtı T, Ayhan U. Terpenoids and steroids from the roots of *Salvia blepharochlaena* [J]. *Turk J Chem*, 2005, 29: 177-186.
- [9] 李国林, 朱大元. 三个新 2,2-二甲基苯并二氢吡喃类化合物的分离与鉴定 [J]. *植物学报*, 1997, 39(7): 670-674.
- [10] Ramachandra M S, Subbaraju G V. Short synthesis of 3-prenylcoumarins by an unusual prenylation [J]. *Synth Commun*, 2006, 36: 3723-3727.
- [11] 宋萍萍, 孙明毅, 徐培莱, 等. 三种当归属植物的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2007, 38(6): 833-835.
- [12] 刁远明, 高幼衡, 彭新生. 三叉苦化学成分研究 [J]. *中草药*, 2004, 35(10): 1098-1099.
- [13] Masao T, Yasuhiko K, Hiroto T. Synthesis of pyranoisoflavones from pyranochalcones; synthesis of elongatin and its angular isomer [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1989, 62(3): 826-832.
- [14] 柳江华, 姚新生, 吴玉强. 重齿毛当归中香豆素的进一步分离 [J]. *药学报*, 1996, 31(1): 63-67.

马兰化学成分研究

许文清^{1,2}, 龚小见^{1,2}, 周 欣^{1,2*}, 梅小萍^{1,2}, 陈柏兵^{1,2}

(1 贵州师范大学天然药物质量控制研究中心, 贵州 贵阳, 550001; 2 贵州省山地环境信息系统与环境保护重点实验室, 贵州 贵阳 550001)

摘要: 目的 研究马兰 *Kalimeris indica* 的化学成分。方法 利用各种硅胶柱色谱分离方法反复分离纯化, 用各种波谱数据分析鉴定化合物的结构。结果 从马兰的乙醇提取部分分离得到 14 个脂肪类化合物, 分别鉴定为角鲨烯(1)、正十八烷(2)、正三十一烷(3)、正十九烷醇(4)、正十六烷酸(5)、正十九烷酸(6)、2-三十三酮(7)、正二十六烷醇(8)、正二十烷酸(9)、正四十烷醇(10)、正二十二烷酸(11)、古柯二醇(12)、 α -菠甾醇 3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷

* 收稿日期: 2009-12-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30760293); 贵州省优秀科技教育人才省长基金[黔省专合字(2007)35号]; 贵州省自然科学基金项目(黔科合 J 字[2008]2418号); 贵州师范大学青年教师科研发展基金(校科青 2007-1-09)

* 通讯作者 周 欣 Tel: (0851) 6690018 Fax: (0851) 6690018 E-mail: alice9800@sina.com