

白钩藤的化学成分研究

张茂娟^{1,2}, 刘冰², 安彦峰¹, 冯德强^{1*}, 许又凯^{2*}

1. 云南中医学院, 云南 昆明 650204

2. 中国科学院西双版纳热带植物园, 云南 勐腊 666303

摘要: **目的** 研究白钩藤 *Uncaria sessilifructus* 带钩茎枝的化学成分。**方法** 采用硅胶、MCI、Sephadex LH-20 等柱色谱方法分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定化合物结构。**结果** 从白钩藤干燥带钩茎枝 95%乙醇提取物中分离得到了 14 个非生物碱类化合物: 木栓酮 (1)、桦木醇 (2)、钝鸡蛋花素 (3)、豆甾-4-烯-3-酮 (4)、 β -谷甾醇 (5)、 β -胡萝卜苷 (6)、24-烯-环阿尔廷酮 (7)、角鲨烯 (8)、维生素 E (9)、 α -tocopherolquinone (10)、(-)-alloaromadendrene (11)、丁香色酮 (12)、东莨菪内酯 (13)、bis (2-ethylhexyl) phthalate (14); 3 个吲哚生物碱类化合物: 大叶帽柱木碱 (15)、异大叶帽柱木碱 (16)、isomitraphylline *N*-oxide (17)。**结论** 化合物 1、4、8、11、13 为首次从钩藤属植物中分离得到, 所有化合物均为首次从白钩藤中分离得到。

关键词: 白钩藤; 生物碱; 木栓酮; 桦木醇; β -谷甾醇; 东莨菪内酯; 大叶帽柱木碱

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)02-0175-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.02.006

Chemical constituents in stems with hooks of *Uncaria sessilifructus*

ZHANG Mao-juan^{1,2}, LIU Bing², AN Yan-feng¹, FENG De-qiang¹, XU You-kai²

1. Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650204, China

2. Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Mengla 666303, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the stems with hooks of *Uncaria sessilifructus*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by chromatography on silica gel, MCI, Sephadex LH-20 columns, etc. The structures of compounds were elucidated by spectral analyses. **Results** Fourteen non-alkaloids compounds were isolated from the 95% ethanol extract from the stems with hooks of *U. sessilifructus*, and the structures were identified as friedelin (1), betulin (2), obtusalin (3), stigmast-4-en-3-one (4), β -sitosterol (5), β -daucosterol (6), 24-en-cycloartenone (7), squalene (8), vitamin E (9), α -tocopherolquinone (10), (-)-alloaromadendrene (11), eugenin (12), scopoletin (13), and bis (2-ethylhexyl) phthalate (14); Three alkaloids were identified as mitraphylline (15), isomitraphylline (16), and isomitraphylline *N*-oxide (17). **Conclusion** compounds 1, 4, 8, 11, and 13 are obtained from the plants of genus *Uncaria* Schreber nom. cons. for the first time, and all the above compounds are obtained from the stems with hooks of *U. sessilifructus* for the first time.

Key words: *Uncaria sessilifructus* Roxb.; alkaloids; friedelin; betulin; β -sitosterol; scopoletin; mitraphylline

钩藤属 *Uncaria* Schreber nom. cons. 为茜草科 (Rubiaceae) 常绿木质藤本植物, 共 34 种, 广泛分布于热带地区, 包括东南亚、非洲和南美洲, 我国有 11 种 1 变型^[1-2]。《中国药典》2010 年版收录的中药钩藤为茜草科植物钩藤 *Uncaria rhynchophylla* Wall.、大叶钩藤 *Uncaria macrophylla* Wall.、毛钩藤 *Uncaria hirsuta* Havil.、华钩藤 *Uncaria sinensis*

(Oliv.) Havil. 或无柄果钩藤 *Uncaria sessilifructus* Roxb. 的干燥带钩茎枝, 用于肝风内动、惊痫抽搐、高热惊厥、感冒夹惊、小儿惊啼、妊娠子痫、头痛眩晕^[3]。

白钩藤 *Uncaria sessilifructus* Roxb. 又名无柄果钩藤, 西双版纳傣语称“怀兔王”, 分布于广东、广西、云南, 生于密林下或林谷灌丛中, 在西双版纳

收稿日期: 2013-11-14

基金项目: 国家中医药管理局中医药重点学科建设项目 (20270101805/002)

作者简介: 张茂娟, 女, 硕士研究生, 研究方向为民族药开发。

*通信作者 冯德强 Tel: 15911682964 E-mail: fdq590522@qq.com

许又凯 Tel: 18787926562 E-mail: xyk@xtbg.ac.cn

纳地区应用广泛,是西双版纳傣医院院内处方药材,并成为云南省中药材标准药材,具有清热解暑,消肿止痛,除风通血等功效^[2,4]。云南金平红头瑶族人民以白钩藤根、叶及全株入药,用于治疗惊吓、神经紊乱、高血压、头晕腹痛、子宫炎、关节炎、风湿性关节炎、偏瘫、坐骨神经痛及跌打损伤和溃疡^[5]。但目前白钩藤的化学成分仅有15个吲哚生物碱^[6]和挥发油^[7]类成分的报道,其非生物碱类成分尚未见报道。本课题组对采自西双版纳地区的白钩藤带钩茎枝的95%乙醇提取物进行系统化学成分研究,已报道从该植物中分离得到9个非生物碱成分^[8],又分离并鉴定了14个非生物碱:木栓酮(friedelin, 1)、桦木醇(betulin, 2)、钝鸡蛋花素(obtusalin, 3)、豆甾-4-烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, 4)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 5)、 β -胡萝卜苷(β -daucosterol, 6)、24-烯-环阿尔廷酮(24-en-cycloartenone, 7)、角鲨烯(squalene, 8)、维生素E(vitamin E, 9)、 α -tocopherolquinone (10)、(-)-alloaromadendrene (11)、丁香色酮(eugenin, 12)、东莨菪内酯(scopoletin, 13)、bis(2-ethylhexyl) phthalate (14)和3个吲哚生物碱:大叶帽柱木碱(mitraphylline, 15)、异大叶帽柱木碱(isomitraphylline, 16)、isomitraphylline *N*-oxide (17)。其中,化合物1、4、8、11、13为首次从钩藤属植物中分离得到,所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Autospec Premier P776 质谱仪; Bruker AM—400 或 AN—500 核磁共振; 柱色谱硅胶(200~300目)为青岛美高化工有限公司生产; RP-18 (40~63 μ m)为德国 Merck 公司产品; Sephadex LH-20(40~70 μ m)为瑞典 GE Healthcare Bio-Sciences AB 公司产品; MCI 为日本三菱化学株式会社产品。薄层色谱检测用 WFH-203 (ZF—I) 三用紫外分析仪, 10% 的硫酸-水(加热)或碘蒸气检测。

白钩藤 *Uncaria sessilifructus* Roxb. 于2011年8月采自西双版纳热带植物园并由该园肖春芬工程师鉴定。标本(20110807)存放于中国科学院西双版纳热带植物园功能食品研究组。

2 提取与分离

白钩藤带钩茎枝 9 kg, 晒干, 粉碎, 用 50 L 95% 乙醇常温浸提 3 次, 每次 7 d, 合并提取液, 减压回收乙醇得总浸膏 1.4 kg。将浸膏用 4% HCl 充分溶解, 调 pH 值至 2~3, 滤过得滤液和酸水不溶部分。

酸水不溶部分用蒸馏水洗至中性, 加水混悬, 用醋酸乙酯萃取 5 次, 回收溶剂得到醋酸乙酯相(非生物碱 310 g), 酸水液用氨水碱化, 调 pH 至 10 左右, 醋酸乙酯萃取 5 次回收溶剂得总生物碱 35 g。

非生物碱浸膏(310 g)经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(1:0→0:1)梯度洗脱, 分为 5 个组分 Fr. 1~5。Fr. 2 (78 g) 分别经 MCI 及反复硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(10:1→1:1)梯度洗脱, 然后通过重结晶、RP-18 反相柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等分离纯化手段得到化合物 3 (24 mg)、4 (12 mg)、5 (2.8 g)、12 (24 mg)、13 (69 mg)。Fr. 3 (93 g) 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(10:1→1:1)、石油醚-丙酮(10:1→0:1)梯度洗脱, 然后通过凝胶柱色谱纯化得到化合物 1 (18 mg)、2 (28 mg)、5 (13 mg)、6 (2.3 g)、7 (21 mg)、8 (25 mg)、9 (36 mg)、10 (23 mg)、11 (24 mg)、14 (35 mg)。

总生物碱浸膏(35 g)先用 MCI 脱色, 将脱色后的样品(28 g)用氯仿-醋酸乙酯(20:1→0:1, 加适量甲醇)梯度洗脱, 分为 4 个组分 A~D。B 组分经硅胶柱色谱, 氯仿-醋酸乙酯(20:1→10:1)梯度洗脱, 再经过 RP-18 反相柱色谱(甲醇-水, 50:50→85:15)得到化合物 15 (1.3 g)、16 (200 mg)、17 (50 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色针晶(氯仿-丙酮), 分子式为 $C_{30}H_{50}O$; EI-MS m/z : 426 $[M]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.18 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-27), 1.03 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-29), 0.89 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-23), 0.87 (3H, s, H-25), 0.72 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 22.2 (C-1), 41.5 (C-2), 213.6 (C-3), 58.2 (C-4), 42.1 (C-5), 41.2 (C-6), 18.2 (C-7), 53.1 (C-8), 37.4 (C-9), 59.4 (C-10), 35.6 (C-11), 30.5 (C-12), 39.7 (C-13), 38.3 (C-14), 32.0 (C-15), 36.0 (C-16), 30.0 (C-17), 42.7 (C-18), 35.3 (C-19), 28.1 (C-20), 32.0 (C-21), 39.2 (C-22), 6.8 (C-23), 14.6 (C-24), 17.9 (C-25), 20.2 (C-26), 18.6 (C-27), 32.0 (C-28), 35.0 (C-29), 31.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 1 为木栓酮。

化合物 2: 白色结晶(氯仿), 分子式 $C_{30}H_{50}O_2$; EI-MS m/z : 442 $[M]^+$, 443 $[M+H]^+$, 385。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.68 (1H, s, H-29a), 4.58 (1H, s,

H-29b), 3.80 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-28), 3.33 (1H, d, $J = 10.7$ Hz, H-28), 3.18 (1H, dd, $J = 11.0, 4.0$ Hz, H-3), 2.38 (1H, m, H-19), 1.94 (2H, m, H-16, 21), 1.85 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-22), 1.72 (1H, m, H-15), 1.68 (3H, s, H-30), 1.63 (3H, m, H-1, 12, 13), 1.55 (2H, m, H-2, 18), 1.40 (3H, m, H-6, 11, 21), 1.24 (2H, m, H-9, 16), 0.97 (6H, m, H-23, 27), 0.82 (3H, s, H-25), 0.76 (3H, s, H-24), 0.68 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.6 (C-20), 109.9 (C-29), 79.1 (C-3), 60.7 (C-28), 55.4 (C-5), 50.5 (C-9), 48.9 (C-18), 47.9 (C-17), 47.9 (C-19), 42.9 (C-14), 41.0 (C-8), 39.0 (C-4), 38.8 (C-1), 37.3 (C-10), 37.3 (C-13), 34.4 (C-7), 34.1 (C-22), 29.9, (C-21), 29.3 (C-16), 28.1 (C-23), 27.5 (C-15), 27.2 (C-2), 25.3 (C-12), 21.0 (C-11), 19.2 (C-30), 18.4 (C-6), 16.3 (C-25), 16.1 (C-26), 15.5 (C-25), 14.9 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **2** 为桦木醇。

化合物 **3**: 白色粉末 (氯仿), 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$; EI-MS m/z : 442 $[\text{M}]^+$, 443 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.13 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 3.52 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-27a), 3.22 (1H, dd, $J = 11.3, 4.7$ Hz, H-3), 3.19 (1H, d, $J = 11.0$ Hz, H-27b), 1.78 (1H, dd, $J = 13.8, 4.7$ Hz, H-11), 1.55 (1H, m, H-7b), 1.35 (1H, m, H-7a), 1.10 (3H, s, H-28), 0.99 (3H, s, H-23), 0.98 (3H, s, H-24), 0.94 (3H, s, H-26), 0.93 (4H, d, $J = 6.2$ Hz, H-29), 0.88 (1H, m, H-20), 0.80 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-30), 0.79 (3H, s, H-25), 0.73 (1H, d, $J = 12.1$ Hz, H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 138.8 (C-13), 125.2 (C-12), 79.2 (C-3), 70.1 (C-27), 55.2 (C-5), 54.1 (C-18), 47.7 (C-9), 42.1 (C-14), 40.1 (C-8), 39.5 (C-19), 39.5 (C-20), 38.9 (C-17), 38.9 (C-1), 38.1 (C-4), 37.0 (C-10), 35.3 (C-22), 32.9 (C-7), 30.7 (C-21), 28.2 (C-23), 27.4 (C-2), 26.1 (C-16), 23.5 (C-15), 23.4 (C-28), 23.4 (C-11), 21.5 (C-30), 18.4 (C-6), 17.5 (C-29), 16.9 (C-24), 15.8 (C-26), 15.8 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **3** 为钝鸡蛋花素。

化合物 **4**: 无色针晶 (石油醚-丙酮), 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$; EI-MS m/z : 412 $[\text{M}]^+$, 413 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.72 (1H, s, H-4), 1.18 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, s, H-21), 0.87 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-29), 0.84 (3H, s, H-26), 0.82 (3H, s, H-27), 0.71

(3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 200.0 (C-3), 172.0 (C-5), 123.9 (C-4), 56.1 (C-17), 56.0 (C-14), 53.9 (C-9), 45.9 (C-24), 42.5 (C-13), 39.7 (C-12), 38.7 (C-10), 36.3 (C-20), 35.8 (C-8), 35.8 (C-1), 34.1 (C-22), 34.0 (C-2), 33.1 (C-6), 32.2 (C-7), 29.2 (C-25), 28.3 (C-16), 26.2 (C-23), 24.3 (C-15), 23.2 (C-28), 21.2 (C-11), 20.0 (C-26), 19.2 (C-27), 18.8 (C-21), 17.5 (C-19), 12.1 (C-29), 12.2 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **4** 为豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 **5**: 白色针晶 (氯仿), 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$; 与 β -谷甾醇对照品共薄层色谱, 其 R_f 值一致, 混合后熔点不下降, 故鉴定化合物 **5** 为 β -谷甾醇。

化合物 **6**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_6$; Liebermann-burchard 反应和 Molish 反应均呈阳性, 与胡萝卜苷对照品共薄层色谱, 其 R_f 值一致, 故鉴定化合物 **6** 为 β -胡萝卜苷。

化合物 **7**: 白色针晶 (氯仿), 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$; EI-MS m/z : 440 $[\text{M}]^+$, 424 $[\text{M}-\text{O}]^+$, 409 $[\text{M}-\text{O}-\text{CH}_3]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.60 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-19a), 0.81 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-19b) 是环阿尔廷型三萜 C-19 位亚甲基上 2 个质子的特征信号, δ 0.93~1.76 出现 7 个甲基的质子信号, 低场区 δ 5.13 (1H, brs, H-24) 是 24 位双键上的 1 个烯氢质子信号; $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 33.6 (C-1), 37.6 (C-2), 216.8 (C-3), 50.4 (C-4), 48.6 (C-5), 21.6 (C-6), 28.3 (C-7), 48.0 (C-8), 21.2 (C-9), 26.1 (C-10), 26.0 (C-11), 32.9 (C-12), 45.5 (C-13), 48.9 (C-14), 35.7 (C-15), 26.9 (C-16), 52.4 (C-17), 19.4 (C-18), 29.7 (C-19), 36.0 (C-20), 18.2 (C-21), 36.5 (C-22), 25.1 (C-23), 125.3 (C-24), 131.1 (C-25), 17.8 (C-26), 25.9 (C-27), 18.4 (C-28), 20.9 (C-29), 22.3 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 24-烯-环阿尔廷酮。

化合物 **8**: 无色油状, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$; EI-MS m/z : 410 $[\text{M}]^+$, 367, 341, 273, 231, 177, 69。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.16~5.09 (6H, m, H-3, 7, 11, 14, 18, 22), 2.12~1.97 (20H, m, H-4, 5, 8, 9, 12, 13, 16, 17, 20, 21), 1.69 (6H, s, H-1, 24), 1.61 (18H, s, H-2', 6', 10', 15', 19', 23'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 135.2 (C-6, 19), 135.0 (C-10, 15), 131.4 (C-2, 23), 124.6 (C-3, 22), 124.5, 124.4 (C-7, 11, 14, 18), 39.9 (C-5, 9, 16, 20), 28.4 (C-12, 13), 26.9 (C-4,

21), 26.8 (C-8, 17), 25.8 (C-2', 23'), 17.8 (C-1, 24), 16.2, 16.1 (C-6', 19', 10', 15')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为角鲨烯。

化合物 **9**: 黄色油状, 分子式为 $C_{29}H_{50}O_2$; EI-MS m/z : 430 $[M]^+$, 431 $[M+H]^+$, 205。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 4.27 (1H, s, -OH), 2.62 (2H, t, $J = 6.7$ Hz, H-4), 2.18 (3H, s, H-7a), 2.13 (6H, s, H-5a, 8a), 1.80 (2H, m, H-3), 1.25 (3H, s, H-2a); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 145.7 (C-8a), 144.7 (C-6), 122.7 (C-8), 121.2 (C-7), 118.7 (C-5), 117.5 (C-4a), 74.6 (C-2), 39.9 (C-1'), 39.5 (C-11'), 37.6 (C-3', 5', 7'), 37.4 (C-9'), 32.9 (C-4'), 32.8 (C-8'), 31.7 (C-3), 28.1 (C-12'), 25.0 (C-10'), 24.6 (C-6'), 23.9 (C-2a), 22.9 (C-12'a), 22.8 (C-13'), 21.2 (C-2'), 20.9 (C-4), 19.9 (C-4'a), 19.8 (C-8'a), 12.4 (C-7a), 11.9 (C-8a), 11.4 (C-5a)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为维生素 E。

化合物 **10**: 黄色油状, 分子式为 $C_{29}H_{50}O_3$; EI-MS m/z : 445 $[M-H]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.54 (2H, m, H-1'), 2.03 (3H, s, 3- CH_3), 2.00 (6H, s, 2, 5- CH_3), 1.23 (3H, s, 3'- CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 187.9 (C-2), 187.4 (C-5), 144.6 (C-1), 140.7 (C-6), 140.6 (C-3), 140.3 (C-4), 72.8 (C-3'), 42.4 (C-4'), 40.4 (C-14'), 39.5 (C-2'), 37.7 (C-8'), 37.6 (C-10'), 37.4 (C-12'), 33.0 (C-7'), 32.9 (C-11'), 29.8 (C-6), 28.1 (C-15'), 26.7 (3'- CH_3), 24.9 (C-9'), 24.6 (13'- CH_3), 22.9 (15'- CH_3), 22.8 (16'- CH_3), 21.6 (C-5'), 21.5 (C-5'), 19.9 (7'- CH_3), 19.8 (11'- CH_3), 12.5 (4- CH_3), 12.5 (6- CH_3), 12.1 (C-1')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为 α -tocopherolquinone。

化合物 **11**: 无色油状; 分子式为 $C_{15}H_{24}$; EI-MS m/z : 204 $[M]^+$, 189, 161, 147, 119, 105。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.87 (1H, m, H-1), 0.25 (1H, m, H-2), 0.56 (1H, m, H-4), 1.84 (1H, m, H-5a), 1.25 (1H, m, H-5b), 2.33 (1H, m, H-6a), 2.30 (1H, m, H-6b), 2.68 (1H, q, $J = 8.0$ Hz, H-8), 2.08 (1H, m, H-11), 0.95 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-12), 4.74 (1H, brs, H-13a), 4.72 (1H, m, H-13b), 1.01 (3H, s, H-14), 0.97 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 42.3 (C-1), 23.7 (C-2), 17.4 (C-3), 25.0 (C-4), 22.3 (C-5), 35.9 (C-6), 152.6 (C-7), 50.9 (C-8), 28.8 (C-9), 31.4 (C-10), 38.0 (C-11), 16.6 (C-12), 109.8 (C-13), 28.4 (C-14), 16.0 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故

鉴定化合物 **11** 为 (-)-alloaromadendrene。

化合物 **12**: 无色片状结晶 (氯仿), 分子式为 $C_{11}H_{10}O_4$; EI-MS m/z : 207 $[M+H]^+$, 229 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.70 (1H, s, 2-OH), 6.35 (1H, s, H-8), 6.33 (1H, s, H-6), 6.02 (1H, s, H-2), 3.85 (3H, s, H-11), 2.35 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 182.7 (C-4), 167.0 (C-2), 165.4 (C-7), 162.3 (C-5), 158.1 (C-9), 108.9 (C-3), 105.3 (C-10), 98.0 (C-6), 92.6 (C-8), 55.9 (7- OCH_3), 20.7 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为丁香色酮。

化合物 **13**: 透明针晶 (甲醇), 紫外灯 365 nm 下有较强荧光; 分子式为 $C_{10}H_8O_2$; EI-MS m/z : 215 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.85 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-4), 7.04 (1H, s, H-5), 6.69 (1H, s, H-8), 6.12 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 3.91 (3H, s, - OCH_3); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 164.8 (C-2), 151.8 (C-9), 146.5 (C-6), 146.5 (C-4), 110.1 (C-3), 110.9 (C-10), 109.1 (C-5), 104.3 (C-8), 56.5 (- OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为东莨菪内酯。

化合物 **14**: 黄色油状; 分子式为 $C_{24}H_{38}O_4$; EI-MS m/z : 390 $[M]^+$, 391 $[M+H]^+$, 167, 149, 113, 71, 57。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.70 (2H, dd, $J = 5.7, 3.3$ Hz, H-3, 6), 7.53 (2H, dd, $J = 5.7, 3.3$ Hz, H-4, 5), 1.68 (2H, m, H-2'), 0.92 (6H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2''), 0.89 (6H, t, $J = 6.9$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 167.9 (COO-), 132.6 (C-1, 2), 131.0 (C-4, 5), 128.9 (C-3, 6), 68.3 (C-1'), 38.9 (C-2'), 30.5 (C-3'), 29.1 (C-4'), 23.1 (C-5'), 14.2 (C-6'), 23.9 (C-1''), 11.1 (C-2'')。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为 bis (2-ethylhexyl) phthalate。

化合物 **15**: 白色针晶 (甲醇), 分子式为 $C_{21}H_{24}N_2O_4$; ESI-MS m/z : 369 $[M+H]^+$, 391 $[M+Na]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.42 (1H, d, $J = 1.1$ Hz, H-17), 7.23 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-9), 7.19 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-11), 7.03 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-10), 6.92 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-12), 4.42 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-19), 3.58 (3H, s, - OCH_3), 3.48 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-5a), 3.42 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-21b), 2.48 (1H, dd, $J = 9.2, 4.1$ Hz, H-3), 2.43 (1H, m, H-14a), 2.03 (1H, s, H-21a), 1.19 (1H, dd, $J = 22.9, 11.3$ Hz, H-14b), 1.10 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR

(125 MHz, CDCl_3) δ : 180.8 (C-2), 167.0 (C-22), 154.2 (C-17), 141.0 (C-13), 133.4 (C-8), 128.3 (C-11), 123.0 (C-9), 122.7 (C-10), 109.9 (C-12), 106.7 (C-16), 74.2 (C-3), 73.6 (C-19), 55.4 (C-7), 54.3 (C-5), 54.0 (C-21), 50.7 (-OCH₃), 40.5 (C-20), 34.7 (C-6), 30.3 (C-15), 28.3 (C-23), 14.8 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为大叶帽柱木碱。

化合物 **16**: 白色结晶 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$; ESI-MS m/z : 369 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 391 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 2.33 (1H, ddd, $J = 12.6, 9.1, 2.0$ Hz, H-6), 7.35 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-9), 6.99 (1H, td, $J = 7.6, 0.8$ Hz, H-10), 7.17 (1H, td, $J = 7.7, 1.1$ Hz, H-11), 6.89 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-12), 0.52 (1H, dd, $J = 11.7, 23.3$ Hz, H-14b), 2.12 (1H, dd, $J = 5.7, 3.0$ Hz, H-15), 7.40 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-17), 1.12 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-18), 4.42 (1H, dd, $J = 6.6, 4.0$ Hz, H-19), 1.84 (1H, m, H-20), 3.18 (1H, dd, $J = 10.2, 2.7$ Hz, H-21b), 3.53 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 183.4 (C-2), 168.7 (C-22), 155.4 (C-17), 142.4 (C-13), 135.0 (C-8), 128.9 (C-11), 125.8 (C-9), 123.4 (C-10), 110.8 (C-12), 108.3 (C-16), 75.3 (C-3), 73.3 (C-19), 57.9 (C-7), 55.3 (C-5), 54.5 (C-21), 51.3 (-OCH₃), 42.4 (C-20), 36.2 (C-6), 31.4 (C-15), 30.5 (C-23), 15.1 (C-18)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **16** 为异大叶帽柱木碱。

化合物 **17**: 白色粉末 (甲醇), 分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$; ESI-MS m/z : 407 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.85 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-9), 7.44 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-17), 7.17 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-11), 6.97 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-10), 6.85 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-12), 4.42 (1H, td, $J = 10.6, 6.8$ Hz, H-19), 3.51 (3H, s, -OCH₃), 2.81 (1H, m, H-6), 2.05 (1H, m, H-14), 1.87 (1H, s, H-14a), 1.42 (1H, dd, $J = 25.2, 12.1$ Hz, H-14b), 1.12 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 182.8 (C-2), 81.3 (C-3), 69.1 (C-5), 36.6 (C-6), 56.3 (C-7), 131.9 (C-8), 129.9 (C-9), 128.9 (C-10), 123.7 (C-11), 110.9 (C-12), 143.3 (C-13), 25.5 (C-14), 31.1 (C-15), 107.1 (C-16), 155.8 (C-17), 15.1 (C-18), 74.5 (C-19), 36.9 (C-20), 66.3 (C-21), 168.4 (C-22), 51.5 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **17** 为 isomitraphylline *N*-oxide。

参考文献

- [1] Risdale C E. A revision of *Mytragyna* and *Uncaria* (Rubiaceae) [J]. *Blumea*, 1978, 24(1): 43-100.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [3] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [4] 云南省食品药品监督管理局. 云南省中药材标准 [M]. 昆明: 云南出版集团公司云南科技出版社, 2007.
- [5] Long C L, Li R. Ethnobotanical studies on medicinal plants used by the Red-headed Yao People in Jinping, Yunnan Province, China [J]. *J Ethnopharmacol*, 2004, 90(2/3): 389-395.
- [6] Heitzman M E, Neto C C, Winiarz E, et al. Ethnobotany, phytochemistry and pharmacology of *Uncaria* (Rubiaceae) [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(1): 5-29.
- [7] Wang D M, Huang L F. Composition of volatile oil from the leaves of *Uncaria sessilifructus* Roxb. [J]. *J App Pharm Sci*, 2012, 2: 50-53.
- [8] Zhang M J, Liu B, Liao S G, et al. Uncarilic acid and secuncarilic acid, two new triterpenoids from *Uucaria sessilifructus* [J]. *Molecules*, 2013, 18(8): 9727-9734.
- [9] 陈艳琰, 段金彪, 唐于平, 等. 芫花化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(4): 397-402.
- [10] 张嫩玲, 胡江苗, 刘玉清, 等. 毛叶合欢的化学成分 [J]. 中草药, 2010, 41(7): 1075-1078.
- [11] Siddiqui S, Hafeez F, Begum S, et al. Kaneric acid, a new triterpene from the leaves of *Nerium-oleander* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(6): 1086-1090.
- [12] 傅建, 梁光义, 张建新, 等. 茸毛木蓝化学成分研究 [J]. 现代药物与临床, 2013, 28(3): 265-268.
- [13] Su K, Gong M, Zhou J, et al. Study on chemical composition of *Nauclea officinalis* leaves [J]. *Inter J Chem*, 2009, 1(2): 77-81.
- [14] He H P, Cai Y Z, Sun M, et al. Extraction and purification of squalene from *Amaranthus* grain [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(2): 368-372.
- [15] Matsuo M, Urano S. ^{13}C NMR Spectra of tocopherols and 2, 2-dimethylchromanols [J]. *Tetrahedron*, 1976, 32(2): 229-231.
- [16] Rasool N, Khan A Q, Ahmad V U, et al. A benzoquinone and a coumestan from *Psoralea plicata* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(8): 2800-2803.
- [17] Faure R, Ramanoelina A R P, Rakotonirainy O, et al. Two-dimensional nuclear magnetic resonance of sesquiterpenes. 4-Application to complete assignment of ^1H and ^{13}C NMR spectra of some aromadendrane derivatives [J]. *Magn Reson Chem*, 1991, 29(9): 969-971.
- [18] Tsui W Y, Brown G D. Chromones and chromanones

- from *Baeckea frutescens* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(4): 871-876.
- [19] Adfa M, Yoshimura T, Komura K, *et al.* Antitermite activities of coumarin derivatives and scopoletin from *Protium javanicum* Burm. f. [J]. *J Chem Ecol*, 2010, 36(7): 720-726.
- [20] Li J T, Yin B L, Liu Y, *et al.* Mono-aromatic constituents of *Dendrobium longicornu* [J]. *Chem Nat Compd*, 2009, 45(2): 234-236.
- [21] Seki H, Takayama H, Aimi N, *et al.* A nuclear-magnetic-resonance study on the 11 stereoisomers of heteroyohimbine-type oxindole alkaloids [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41(12): 2077-2086.
- [22] Kitajima M, Nakayama T, Kogure N, *et al.* New heteroyohimbine-type oxindole alkaloid from the leaves of *Thai Mitragyna hirsuta* [J]. *J Nat Med*, 2007, 61(2): 192-195.