

胆木枝叶的化学成分研究

柳庆龙^{1,2}, 陈阿虹^{1,2}, 唐进英^{1,2}, 包海南², 马延蕾^{1,2}, 蒋芝华^{1,2}, 刘艳萍², 付艳辉^{1,2*}, 徐伟^{1*}

1. 福建中医药大学药学院, 福建 福州 350122

2. 海南师范大学 热带药用植物化学教育部重点实验室, 海南 海口 571158

摘要: 目的 研究茜草科乌檀属植物胆木 *Nauclea officinalis* 枝叶中的化学成分。方法 综合运用硅胶柱色谱、反相硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及制备型高效液相等色谱方法进行系统分离, 根据化合物的理化性质及其波谱数据确定化合物的结构。结果 从胆木 85%乙醇提取物中分离得到了 18 个化合物, 分别鉴定为二氢猕猴桃内酯 (1)、黑燕麦内酯 (2)、3,4,5-三甲氧基苯酚 (3)、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛 (4)、2,4-二羟基-3,6-二甲苯甲酸甲酯 (5)、对甲氧基桂皮酸 (6)、咖啡酸甲酯 (7)、咖啡酸乙酯 (8)、异阿魏酸甲酯 (9)、阿魏酸乙酯 (10)、断氧化马钱子苷 (11)、裂环马钱苷 (12)、3-醛基吲哚 (13)、1,2,3,4-tetrahydronorharman-1-one (14)、vinmajine I (15)、19-O-methyl-3,14-dihydroangustoline (16)、乌檀碱 (17) 和异长春花苷内酰胺 (18)。其中化合物 1、2 为倍半萜类化合物, 3~10 为酚酸类化合物, 11、12 为环烯醚萜类化合物, 化合物 13~18 为生物碱类化合物。结论 化合物 1~15 为首次从茜草科乌檀属植物中分离得到。

关键词: 乌檀属; 胆木; 倍半萜; 酚酸; 环烯醚萜; 生物碱

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2017)01-0052-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.01.007

Chemical constituents from stems and leaves of *Nauclea officinalis*

LIU Qing-long^{1,2}, CHEN A-hong^{1,2}, TANG Jin-ying^{1,2}, BAO Hai-nan², MA Yan-lei^{1,2}, JIANG Zhi-hua^{1,2},
LIU Yan-ping², FU Yan-hui^{1,2}, XU Wei¹

1. School of Pharmacy, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350122, China

2. Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry of Ministry of Education, Hainan Normal University, Haikou 571158, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from stems and leaves of *Nauclea officinalis*. **Methods** The chemical constituents from *N. officinalis* were separated and purified by silica gel, ODS, Sephadex LH-20 gel column chromatographies, and preparative HPLC. Their structures were identified by physicochemical properties, spectroscopic analysis, as well as comparisons with the data in literature. **Results** Eighteen compounds were isolated from 85% ethanol extract from *N. officinalis*, and identified as dihydroactinidiolide (1), loliolide (2), 3,4,5-trimethoxyphenol (3), 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde (4), methyl-2,4-dihydroxy-3,6-dimethyl-benzoate (5), *p*-methoxy cinnamic acid (6), caffeic acid methyl ester (7), ethyl caffeate (8), methyl isoferulate (9), ethyl ferulate (10), secoxyloganin (11), secologanoside (12), 1H-indole-3-aldehyde (13), 1,2,3,4-tetrahydronorharman-1-one (14), vinmajine I (15), 19-O-methyl-3,14-dihydroangustoline (16), naucleidinal (17), and strictosamide (18). **Conclusion** Compounds 1—15 were isolated from the genus *Nauclea* Linn. for the first time.

Key words: *Nauclea* Linn.; *Nauclea officinalis* Pierre; sesquiterpenes; phenolic acids; iridoids; alkaloids

茜草科 (Rubiaceae) 乌檀属 *Nauclea* Linn. 植物全世界约有 35 种, 分布于热带亚洲、非洲和大洋洲。乌檀属植物中存在着大量的生物碱类化合物,

具有广泛而显著的生物活性, 如抗肿瘤、抗炎和抗菌等^[1-3], 因此一直是天然药物化学学科的研究热点之一。我国原产的乌檀属植物仅有胆木 *Nauclea*

收稿日期: 2016-07-19

基金项目: 国家自然科学基金资助课题 (21302181); 海南省应用技术研发与示范推广专项 (ZDXM2015063); 海南省重点研发专项 (ZDYF2016221); 海南师范大学大学生创新创业项目 (cxcyxyj2015010, cxcyxyj2015012, cxcyxyj2015015)

作者简介: 柳庆龙, 男, 在读硕士, 主要从事活性天然产物的发现与应用研究。E-mail: liuqinglong1991@163.com

*通信作者 徐伟, 副教授, 硕士生导师, 主要从事活性天然产物的发现与应用研究。E-mail: xwfjtc@sina.com

付艳辉, 副教授, 硕士生导师, 主要从事活性天然产物的发现与应用研究。E-mail: fuyanhu80@163.com

officinalis Pierre 1种,分布在海南、广东和广西等省区^[4]。胆木性味苦、寒,具有清热解毒、消肿止痛之功效。在海南民间常用于感冒发热、肺炎、肠炎、痢疾以及脓疡等疾病的治疗^[5]。国内目前有“胆木注射液”和“胆木浸膏片”中药制剂,临床上用于治疗急性咽喉炎、急性扁桃腺炎、急性结膜炎及上呼吸道感染,但到目前为止胆木的抗炎药效物质基础尚不明确。本课题组在前期研究中发现胆木的乙醇提取液具有显著的抗炎活性,为了进一步阐明胆木抗炎的药效物质基础,更合理的利用该植物资源,本实验对胆木中的化学成分进行了系统研究,从胆木枝叶的85%乙醇提取物中分离得到了18个化合物,分别鉴定为二氢猕猴桃内酯(dihydroactinidiolide, **1**)、黑燕麦内酯(loliolide, **2**)、3,4,5-三甲氧基苯酚(3,4,5-trimethoxyphenol, **3**)、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛(4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde, **4**)、2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯(methyl-2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoate, **5**)、对甲氧基桂皮酸(*p*-methoxy cinnamic acid, **6**)、咖啡酸甲酯(caffeic acid methyl ester, **7**)、咖啡酸乙酯(ethyl caffeate, **8**)、异阿魏酸甲酯(methyl isoferulate, **9**)、阿魏酸乙酯(ethyl ferulate, **10**)、断氧化马钱子苷(secoxyloganin, **11**)、裂环马钱苷(secologanoside, **12**)、3-醛基吲哚(1*H*-indole-3-aldehyde, **13**)、1,2,3,4-tetrahydronorharman-1-one(**14**)、vinmajine I(**15**)、19-*O*-methyl-3,14-dihydroangustoline(**16**)、乌檀碱(naucleidinal, **17**)和异长春花苷内酰胺(strictosamide, **18**)。其中化合物**1**、**2**为倍半萜类化合物,**3**~**10**为酚酸类化合物,**11**、**12**为环烯醚萜类化合物,化合物**13**~**18**为生物碱类化合物,化合物**1**~**15**为首次从茜草科乌檀属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-400 型超导核磁共振仪(德国 Bruker 公司); Finnigan LCQ Advantange MAX 质谱仪(美国热电公司); Dionex 制备型高效液相色谱仪(美国戴安公司); Cosmosil C₁₈ 制备型色谱柱(250 mm×20 mm, 5 μm); 中低压制备色谱(瑞士 Buchi 公司); 薄层硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20(美国 Amersham Biosciences 公司); ODS C₁₈ 柱色谱材料(10~40 μm, Merck 公司); 4001N 型电子天平(上海民桥精密科技仪器有限公司); YOKO-ZX 型紫外线分析暗箱(武汉药

科新技术开发有限公司); N-1001 型旋转蒸发仪(日本 Eyela 公司); 所用试剂均为分析纯试剂(西陇化工股份有限公司)。

胆木枝叶于2015年5月采集于海南省昌江县霸王岭国家森林公园,经海南师范大学化学与化工学院付艳辉副教授鉴定为茜草科乌檀属植物胆木 *Nauclea officinalis* Pierre 的枝叶,凭证标本(20150508)保存于海南师范大学热带药用植物化学教育部重点实验室标本室。

2 提取分离

将阴干的胆木枝叶 30.0 kg 粉碎后用 85%乙醇浸泡提取 3 次,每次提取 1 周,合并后浓缩至无醇味得总提取物,总提取物加水混悬后分别依次用石油醚和醋酸乙酯萃取,回收溶剂后得石油醚萃取部位 869.8 g 和醋酸乙酯萃取部位 762.6 g。石油醚萃取部位(860.0 g)经硅胶(100~200 目)柱色谱分离,石油醚-丙酮(100:0→0:100)梯度洗脱,得到 6 个流分 Fr. P1~P6。Fr. P5(53.8 g)经反相硅胶柱色谱分离,甲醇-水(50:50→100:0)梯度洗脱,得 6 个亚流分 Fr. P5A~P5F。Fr. P5A 经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(20:1→1:1)梯度洗脱,得到的组分经制备型高效液相色谱,甲醇-水(57:43)洗脱,得到化合物 **1**(5.1 mg)和 **4**(7.0 mg)。Fr. P5B 经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(20:1→1:1)梯度洗脱,得到的组分经制备型高效液相色谱分离,甲醇-水(38:62)洗脱,得到化合物 **2**(10.0 mg)、**3**(38.0 mg)、**5**(23.5 mg)和 **6**(33.3 mg)。Fr. P5C 经制备型高效液相色谱分离,乙腈-水(50:50)洗脱,得到化合物 **11**(117.3 mg)。Fr. P5D 经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(20:1→1:1)梯度洗脱,得到的组分经制备型高效液相色谱分离,甲醇-水(38:62)洗脱,得到化合物 **12**(10.0 mg)、**13**(38.0 mg)、**17**(23.5 mg)和 **18**(33.3 mg)。醋酸乙酯萃取部位(760.0 g)经硅胶(100~200 目)柱色谱分离,氯仿-甲醇(100:0→0:100)梯度洗脱,得到 5 个流分 Fr. E1~E5, Fr. E2(45.0 g)经反相硅胶柱色谱分离,甲醇-水(50:50→100:0)梯度洗脱,得到 7 个亚流分 Fr. E2A~E2G。Fr. E2A 经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(20:1→1:1)梯度洗脱,得到的组分经制备型高效液相色谱分离,甲醇-水(58:42)洗脱,得到化合物 **8**(20.1 mg)、**10**(20.1 mg)和 **16**(19.6 mg); Fr. E2B 经制备型高效液相色谱分离,甲醇-水(63:37)洗脱,得到

化合物 **9** (17.3 mg); Fr. E2C 经制备型高效液相色谱分离, 乙腈-水 (45:55) 洗脱, 得到化合物 **7** (9.2 mg)、**14** (20.1 mg) 和 **15** (19.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, 异羟肟酸铁反应阳性; $C_{11}H_{16}O_2$, ESI-MS m/z : 181 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.64 (1H, s, H-3), 1.75 (1H, m, H-7 β), 1.73 (2H, m, H-6), 2.24 (1H, m, H-7 α), 1.61 (3H, s, H-10), 1.55 (2H, m, H-5), 1.26 (3H, s, H-8), 1.21 (3H, s, H-9); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 182.6 (C-2), 160.6 (C-3a), 112.5 (C-3), 87.4 (C-7 α), 41.8 (C-7), 41.1 (C-5), 36.6 (C-4), 29.9 (C-10), 24.4 (C-8), 24.3 (C-9), 19.8 (C-6)。以上数据与文献报道^[6]基本一致, 故鉴定化合物 **1** 为二氢猕猴桃内酯。

化合物 **2**: 白色无定形粉末, 异羟肟酸铁反应阳性; $C_{11}H_{16}O_3$, ESI-MS m/z : 197 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.76 (1H, s, H-7), 4.08 (1H, m, H-3), 2.33 (1H, d, J = 13.2 Hz, H-4 α), 1.91 (1H, d, J = 15.2 Hz, H-2 α), 1.70 (3H, s, H-11), 1.66 (1H, dd, J = 13.2, 3.8 Hz, H-4 β), 1.42 (1H, dd, J = 15.2, 3.8 Hz, H-2 β), 1.41 (3H, s, H-9), 1.19 (3H, s, H-10); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 183.3 (C-11), 172.4 (C-9), 112.6 (C-10), 87.3 (C-8), 66.4 (C-5), 47.2 (C-6), 45.6 (C-4), 36.0 (C-3), 30.6 (C-7), 27.0 (C-2), 26.4 (C-1)。以上数据与文献报道^[7]基本一致, 故鉴定化合物 **2** 为黑燕麦内酯。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性; $C_9H_{12}O_4$, ESI-MS m/z : 185 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.06 (2H, s, H-2, 6), 3.78 (3H, s, 4-OCH₃), 3.74 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 153.7 (C-3, 5), 152.9 (C-1), 131.4 (C-4), 93.1 (C-2, 6), 61.1 (4-OCH₃), 56.0 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道^[8]基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为 3,4,5-三甲氧基苯酚。

化合物 **4**: 白色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性; $C_9H_{10}O_4$, ESI-MS m/z : 183 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.82 (1H, s, H-7), 7.16 (2H, s, H-2, 6), 3.97 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 190.9 (C-7), 147.4 (C-3, 5), 141.0 (C-4), 128.4 (C-1), 106.8 (C-2, 6), 56.5 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道^[9]基本一致, 故鉴定化合物 **4** 为 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛。

化合物 **5**: 白色无定形粉末, 三氯化铁反应阳

性; $C_{10}H_{12}O_4$, ESI-MS m/z : 197 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.02 (1H, s, 2-OH), 6.20 (1H, s, H-5), 5.34 (1H, brs, 4-OH), 3.91 (3H, s, H-8), 2.45 (3H, s, 6-CH₃), 2.10 (3H, s, 3-CH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.7 (C-7), 163.3 (C-4), 158.2 (C-2), 140.2 (C-6), 110.6 (C-5), 108.6 (C-3), 105.3 (C-1), 51.9 (C-8), 24.2 (6-CH₃), 7.8 (3-CH₃)。以上数据与文献报道^[10]基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为 2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯。

化合物 **6**: 白色无定形粉末; $C_{10}H_{10}O_3$, ESI-MS m/z : 179 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.49 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 7.46 (2H, d, J = 8.2 Hz, H-2, 6), 6.83 (2H, d, J = 8.2 Hz, H-3, 5), 6.19 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 3.72 (3H, s, 4-OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 170.9 (C-9), 162.9 (C-4), 146.3 (C-7), 131.0 (C-2, 6), 128.3 (C-1), 116.7 (C-3, 5), 115.5 (C-8), 55.9 (4-OCH₃)。以上数据与文献报道^[11]基本一致, 故鉴定化合物 **6** 为对甲氧基桂皮酸。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性; $C_{10}H_{10}O_4$, ESI-MS m/z : 195 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.61 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 7.18 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 7.07 (1H, dd, J = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.28 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 3.91 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 171.1 (C-9), 150.5 (C-4), 149.4 (C-7), 146.9 (C-3), 127.9 (C-1), 124.1 (C-6), 116.5 (C-5), 116.0 (C-8), 111.8 (C-2), 56.5 (-OCH₃)。以上数据与文献报道^[12]基本一致, 故鉴定化合物 **7** 为咖啡酸甲酯。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性; $C_{11}H_{12}O_4$, ESI-MS m/z : 209 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.07 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.01 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.81 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.26 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 4.19 (2H, q, J = 6.8 Hz, H-1'), 1.35 (3H, t, J = 6.8 Hz, H-2'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 168.1 (C-9), 148.3 (C-4), 145.7 (C-7), 145.5 (C-3), 126.4 (C-6), 121.6 (C-1), 114.8 (C-5), 113.7 (C-8), 113.5 (C-2), 59.8 (C-1'), 13.4 (C-2')。以上数据与文献报道^[13]基本一致, 故鉴定化合物 **8** 为咖啡酸乙酯。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性; $C_{11}H_{12}O_4$, ESI-MS m/z : 209 $[M+H]^+$; 1H -NMR

(100 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.48 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.06 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.98 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.77 (1H, dd, J = 8.4, 1.8 Hz, H-6), 6.27 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 4.21 (3H, s, 4-OCH₃), 3.68 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.4 (C-9), 150.7 (C-6), 148.8 (C-1), 145.6 (C-7), 122.4 (C-3), 121.2 (C-4), 116.7 (C-8), 115.2 (C-5), 114.0 (C-2), 60.4 (4-OCH₃), 51.6 (-OCH₃)。以上数据与文献报道^[14]基本一致, 故鉴定化合物 **9** 为异阿魏酸甲酯。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, 三氯化铁反应阳性; C₁₂H₁₄O₄, ESI-MS m/z : 223 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.68 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 7.18 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 7.11 (1H, dd, J = 8.0, 1.8 Hz, H-6), 6.89 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.38 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 4.31 (2H, q, J = 6.8 Hz, H-1'), 3.89 (1H, s, 3-OCH₃), 1.36 (3H, t, J = 6.8 Hz, H-2'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 169.1 (C-9), 149.8 (C-4), 148.9 (C-3), 146.3 (C-7), 127.5 (C-1), 123.8 (C-6), 116.3 (C-5), 115.5 (C-2), 111.6 (C-8), 61.3 (C-1'), 56.3 (3-OCH₃), 14.3 (C-2')。以上数据与文献报道^[15]基本一致, 故鉴定化合物 **10** 为阿魏酸乙酯。

化合物 **11**: 白色无定形粉末; C₁₇H₂₄O₁₁, ESI-MS m/z : 405 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.51 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3), 5.65 (1H, ddd, J = 16.8, 10.2, 9.6 Hz, H-8), 5.52 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-1), 4.64 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 3.68 (3H, s, -OCH₃), 2.96 (1H, dd, J = 16.8, 5.0 Hz, H-6), 2.79 (1H, m, H-9), 2.31 (1H, dd, J = 16.8, 9.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 176.8 (C-7), 169.3 (C-11), 153.9 (C-3), 134.8 (C-8), 120.8 (C-10), 110.7 (C-4), 100.6 (C-1'), 97.9 (C-1), 79.2 (C-5'), 78.6 (C-3'), 74.8 (C-2'), 71.8 (C-4'), 63.3 (C-6'), 51.8 (-OCH₃), 45.9 (C-9), 35.5 (C-6), 28.8 (C-5)。以上数据与文献报道^[16]基本一致, 故鉴定化合物 **11** 为断氧化马钱子苷。

化合物 **12**: 白色无定形粉末; C₁₆H₂₂O₁₁, ESI-MS m/z : 391 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.28 (1H, s, H-3), 5.51 (1H, m, H-8), 5.28 (1H, d, J = 3.8 Hz, H-1), 5.09 (1H, s, H-10 α), 5.06 (1H, m, H-10 β), 4.48 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 3.06 (1H, m, H-5), 2.91 (1H, dd, J = 16.4, 5.0 Hz, H-6 α), 2.68 (1H, m, H-9), 2.08 (1H, dd, J = 16.8, 9.8 Hz, H-6 β); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 176.6 (C-7), 170.4

(C-11), 153.5 (C-3), 134.6 (C-8), 120.4 (C-10), 109.9 (C-4), 100.0 (C-1'), 97.8 (C-1), 78.6 (C-3'), 78.2 (C-5'), 74.4 (C-2'), 71.6 (C-4'), 63.1 (C-6'), 45.3 (C-9), 35.2 (C-6), 28.6 (C-5)。以上数据与文献报道^[16]基本一致, 故鉴定化合物 **12** 为对裂环马钱苷。

化合物 **13**: 白色无定形粉末, 改良碘化铋钾反应阳性; C₉H₇NO, ESI-MS m/z : 146 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.89 (1H, s, 3-CHO), 8.18 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-4), 8.09 (1H, s, H-4), 7.48 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-7), 7.32 (1H, dd, J = 7.8, 7.4 Hz, H-5), 7.24 (1H, dd, J = 7.8, 7.6 Hz, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 187.7 (3-CHO), 139.9 (C-2), 138.9 (C-8), 126.1 (C-9), 124.9 (C-4), 123.8 (C-5), 122.6 (C-6), 120.4 (C-3), 113.5 (C-7)。以上数据与文献报道^[17]基本一致, 故鉴定化合物 **13** 为 3-醛基吲哚。

化合物 **14**: 白色无定形粉末, 改良碘化铋钾反应阳性; C₁₁H₁₀N₂O, ESI-MS m/z : 187 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.56 (1H, s, -NH), 7.54 (1H, brs, H-2), 7.58 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 7.38 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-8), 7.20 (1H, dt, J = 8.2, 0.9 Hz, H-7), 7.05 (1H, dt, J = 8.2, 0.9 Hz, H-6), 3.50 (2H, m, H-3), 2.91 (2H, t, J = 6.8 Hz, H-4); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 161.8 (C-1), 137 (C-8a), 127.2 (C-1a), 124.8 (C-5a), 123.9 (C-7), 120 (C-5), 119.3 (C-6), 118.1 (C-4a), 112.4 (C-8), 41.1 (C-3), 20.3 (C-4)。以上数据与文献报道^[18]基本一致, 故鉴定化合物 **14** 为 1,2,3,4-tetrahydronorharman-1-one。

化合物 **15**: 淡黄色无定形粉末, 改良碘化铋钾反应阳性; C₂₀H₁₇N₃O₂, ESI-MS m/z : 333 [M+H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.88 (1H, brs, H-1), 9.21 (1H, s, H-17), 8.74 (1H, s, H-21), 7.59 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-9), 7.45 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-12), 7.23 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-11), 7.21 (1H, s, H-14), 7.06 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-10), 5.56 (1H, s, 19-OH), 5.29 (1H, m, H-19), 4.36 (2H, m, H-5), 3.09 (2H, m, H-6), 1.48 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-18); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 161.1 (C-22), 149.0 (C-17), 147.4 (C-21), 138.7 (C-15), 138.3 (C-13), 136.3 (C-3), 134.7 (C-20), 127.7 (C-2), 125.3 (C-8), 124.3 (C-11), 119.7 (C-10), 119.5 (C-9), 118.6 (C-16), 114.4 (C-7), 111.8 (C-12), 93.7 (C-14), 63.7 (C-19), 40.1 (C-5), 25.1 (C-18), 19.1 (C-6)。以上数据与文献报道^[19]基本一致, 故鉴定化合物 **15** 为

vinmajine I。

化合物 **16**: 淡黄色无定形粉末, 改良碘化铯钾反应阳性; $C_{21}H_{21}N_3O_2$, ESI-MS m/z : 348 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.21 (1H, s, H-1), 9.06 (1H, s, H-17), 8.72 (1H, s, H-21), 7.54 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-9), 7.46 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-12), 7.19 (1H, dd, J = 8.0, 7.8 Hz, H-11), 7.09 (1H, dd, J = 8.0, 7.8 Hz, H-10), 5.13 (1H, d, J = 10.2 Hz, H-19), 5.06 (1H, m, H-5 β), 3.97 (1H, m, H-14 β), 4.81 (1H, m, H-3), 3.40 (3H, s, 18-OCH₃), 2.99 (1H, m, H-5 α), 2.94 (1H, m, H-6), 2.83 (1H, m, H-14 α), 1.53 (1H, m, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 162.6 (C-22), 149.8 (C-21), 148.0 (C-17), 142.9 (C-15), 136.3 (C-13), 134.9 (C-20), 133.0 (C-2), 126.1 (C-8), 124.2 (C-16), 121.3 (C-11), 118.7 (C-10), 117.9 (C-9), 111.1 (C-12), 107.3 (C-7), 74.2 (C-19), 56.2 (C-3), 50.6 (18-CH₃), 38.7 (C-5), 29.9 (C-14), 22.2 (C-6), 20.4 (C-18)。以上数据与文献报道^[20]基本一致, 故鉴定化合物 **16** 为 19-*O*-methyl-3,14-dihydroangustoline。

化合物 **17**: 淡黄色无定形粉末, 改良碘化铯钾反应阳性; $C_{20}H_{20}N_2O_3$, ESI-MS m/z : 337 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.15 (1H, brs, H-1), 9.61 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-18), 7.35 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-9), 7.33 (1H, s, H-17), 7.29 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-12), 7.06 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-11), 6.96 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-10), 4.96 (1H, m, H-5 α), 4.81 (1H, m, H-3), 4.07 (1H, m, H-19), 2.96 (1H, m, H-6 α), 2.73 (1H, m, H-6 β), 2.69 (1H, m, H-5 β), 2.67 (1H, m, H-14 α), 2.65 (1H, m, H-20), 2.32 (1H, m, H-15), 1.89 (1H, m, H-14 β), 1.34 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-21); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 202.8 (C-18), 163.6 (C-22), 149.8 (C-17), 135.9 (C-13), 134.1 (C-2), 127.0 (C-8), 121.0 (C-11), 118.7 (C-10), 117.6 (C-9), 111.4 (C-12), 108.8 (C-16), 107.6 (C-7), 70.8 (C-19), 55.9 (C-20), 53.0 (C-3), 42.7 (C-5), 28.4 (C-14), 27.6 (C-15), 20.1 (C-6), 19.0 (C-21)。以上数据与文献报道^[21]基本一致, 故鉴定化合物 **17** 为乌檀碱。

化合物 **18**: 淡黄色无定形粉末, 改良碘化铯钾反应阳性; $C_{26}H_{30}N_2O_8$, ESI-MS m/z : 499 $[M+H]^+$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.99 (1H, s, H-1), 7.36 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-9), 7.34 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-12), 7.24 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-17), 7.07 (1H, dd, J = 8.0, 7.8 Hz, H-11), 6.98 (1H, dd, J = 8.0, 7.8 Hz,

H-10), 5.61 (1H, m, H-19), 5.38 (1H, dd, J = 18.0, 1.8 Hz, H-18 α), 5.32 (1H, m, H-18 β), 5.31 (1H, m, H-21), 5.03 (1H, brd, J = 2.4 Hz, H-3), 4.86 (1H, d, J = 4.4 Hz, 2'-OH), 4.83 (1H, d, J = 4.8 Hz, 3'-OH), 4.80 (1H, d, J = 3.6 Hz, 4'-OH), 4.78 (1H, d, J = 5.2 Hz, 6'-OH), 4.77 (1H, dd, J = 10.2, 5.2 Hz, H-5' α), 4.44 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 3.66 (1H, m, H-6' α), 3.41 (1H, m, H-6' β), 3.10 (1H, m, H-3'), 3.05 (1H, m, H-5'), 2.97 (1H, m, H-5 β), 2.83 (1H, m, H-2'), 2.81 (1H, m, H-6 α), 2.78 (1H, m, H-4'), 2.62 (1H, m, H-6 β), 2.59 (1H, m, H-15), 2.58 (1H, m, H-20), 2.47 (1H, m, H-14 α), 1.88 (1H, dd, J = 13.3, 5.8 Hz, H-14 β); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.4 (C-22), 146.6 (C-17), 135.6 (C-13), 134.5 (C-2), 133.3 (C-19), 126.9 (C-8), 120.9 (C-11), 119.9 (C-18), 118.7 (C-10), 117.6 (C-9), 111.3 (C-12), 108.4 (C-7), 107.5 (C-16), 98.9 (C-1'), 95.8 (C-21), 77.2 (C-3'), 76.7 (C-5'), 72.7 (C-2'), 69.8 (C-4'), 60.9 (C-6'), 52.6 (C-3), 42.8 (C-20), 42.3 (C-5), 25.6 (C-14), 23.4 (C-15), 20.6 (C-6)。以上数据与文献报道^[22]基本一致, 故鉴定化合物 **18** 为异长春花苷内酰胺。

参考文献

- [1] Sichaem J, Surapinit S, Siripong P, *et al.* Two new cytotoxic isomeric indole alkaloids from the roots of *Nauclea orientalis* [J]. *Fitoterapia*, 2010, 81(7): 830-833.
- [2] Li N, Cao L, Cheng Y, *et al.* *In vivo* anti-inflammatory and analgesic activities of strictosamide from *Nauclea officinalis* [J]. *Pharm Biol*, 2014, 52(11): 1445-1450.
- [3] Sun J Y, Lou H X, Dai S J, *et al.* Indole alkaloids from *Nauclea officinalis* with weak antimalarial activity [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(6): 1405-1410.
- [4] 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.
- [5] 国家医药管理局《中华本草》编辑委员会. 中华本草 (第六卷) [M]. 上海: 科学技术出版社, 1999.
- [6] 魏 倩, 杨建波, 王爱国, 等. 茶芎地上部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(14): 1980-1983.
- [7] Willuhn G, Westhaus R G. Loliolide (calendin) from *Calendula officinalis* [J]. *Planta Med*, 1987, 53(3): 304-304.
- [8] 汪青青, 张 英, 叶文才, 等. 满山白化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(3): 366-370.
- [9] 刘岱琳, 庞发根, 张家欣, 等. 密花石豆兰的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(2): 103-107.
- [10] 何江波, 刘光明, 程永现. 蜂房化学成分研究 [J]. 中

- 草药, 2011, 42(10): 1905-1908.
- [11] 于民丰, 邵 赞, 陶燕铎. 藏药鲜卑花化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(24): 3528-3531.
- [12] 胡 婷, 李 军, 屠鹏飞. 布渣叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(5): 844-846.
- [13] 朱海林, 王振洲, 郑炳真, 等. 毛酸浆果实的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(5): 732-735.
- [14] 王 欣, 汪 红, 王 强. 加杨雄花序的化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2000, 31(3): 171-173.
- [15] 刘 杰, 李国强, 吴 霞, 等. 连钱草的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(4): 695-698.
- [16] 宋亚玲, 王红梅, 倪付勇, 等. 金银花中酚酸类成分及其抗炎活性研究 [J]. 中草药, 2015, 46(4): 490-495.
- [17] 唐本钦, 杨婷婷, 杨文强, 等. 广东桑叶化学成分及其 α -葡萄糖苷酶活性研究 [J]. 中草药, 2013, 44(22): 3109-3113.
- [18] Ibrahim S R M, Ebel R, Ebel R, *et al.* Acanthomine A, a new pyrimidine- β -carboline alkaloid from the sponge *Acanthostrongylophora ingens* [J]. *Nat Prod Commun*, 2008, 3(2): 175-178.
- [19] Cheng G G, Zhao Y L, Zhang Y, *et al.* Indole alkaloids from cultivated *Vinca major* [J]. *Tetrahedron*, 2014, 70(45): 8723-8729.
- [20] Xu Y J, Foubert K, Dhooghe L, *et al.* Chromatographic profiling and identification of two new iridoid-indole alkaloids by UPLC-MS and HPLC-SPE-NMR analysis of an antimalarial extract from *Nauclea pobeguinii* [J]. *Phytochem Lett*, 2012, 5(2): 316-319.
- [21] Sichaem J, Worawalai W, Tip-pyang S. Chemical constituents from the roots of *Nauclea orientalis* [J]. *Chem Nat Compd*, 2012, 48(5): 827-830.
- [22] Zhang Z, Elsohly H N, Jacob M R, *et al.* New indole alkaloids from the bark of *Nauclea orientalis* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(8): 1001-1005.