

# 伏康树树皮化学成分研究

但小梅, 邓赞\*, 李秀茹, 李鸿翔, 胡佳

(成都中医药大学药学院中药材标准化教育部重点实验室/中药资源系统研究  
与开发利用省部共建国家重点实验室培育基地, 成都 611137)

[摘要] 目的:研究伏康树树皮化学成分。方法:采用反相硅胶、正相硅胶、Sephadex LH-20 等柱色谱方法进行分离纯化,根据理化常数及波谱数据对化合物的结构进行鉴定。结果:从伏康树中分离并鉴定了 14 个化合物,分别为 3-OAc,  $\Delta^7$ , bauerenyl acetate(1),  $\beta$ -谷甾醇(2), 伏康京碱(3), 8-hydroxy-6-methoxy-3-pentylisocoumarin(4), voacristine(5), voacamine(6), 22E, 24R-5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -epidioxyergosta-6, 22-dien-3 $\beta$ -acetate(7), voacristinehydroxyindolenine(8), voacryptine(9), 熊果酸(oleanolic acid)(10),  $\beta$ -香树脂醇( $\beta$ -amyrin)(11), (22E)-3 $\beta$ -羟基-5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -桥二氧麦角甾-6, 22-二烯(12), 豆甾-4-烯-6 $\beta$ -羟基-3-酮(13), 棕榈酸(14)。结论:除化合物 3, 5, 6, 9 外,其余 10 个化合物均为首次从该植物中分离得到;1, 4, 7, 12, 13 为首次从该属植物中分离得到;化合物 4 为从该植物中首次分离得到的第 1 个香豆素类化合物。

[关键词] 伏康树; 化学成分; 生物碱; 夹竹桃科; 马铃薯属

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2013)23-0074-06

[doi] 10.11653/syfj2013230074

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20130924.1442.010.html>

[网络出版时间] 2013-09-24 14:42

## Study on Chemical Constituents from Bark of *Voacanga africana*

DAN Xiao-mei, DENG Yun\*, LI Xiu-ru, LI Hong-xiang, HU Jia

(Pharmaceutical College, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Ministry of Education  
Key Laboratory of Standardization of Chinese Herbal Medicine, State Key Laboratory Breeding Base of  
Systematic Research, Development and Utilization of Chinese Medicine Resources, Chengdu 611137, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Voacanga africana*. **Method:** The compounds were isolated by normal phase silica gel, ODS, and sephadex LH-20 column chromatography. Their structures were elucidated by analysis of spectroscopic data. **Result:** Fourteen compounds were isolated and their structures were elucidated as 3-OAc,  $\Delta^7$ , bauerenylacetate (1),  $\beta$ -sitosterol (2), voacangine (3), 8-hydroxy-6-methoxy-3-pentylisocoumarin (4), voacristine (5), voacamine (6), 22E, 24R-5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -epidioxyergosta-6, 22-dien-3 $\beta$ -acetate (7), voacristinehydroxyindolenine (8), voacryptine (9), oleanolic acid (10)  $\beta$ -amyrin (11), (22E)-5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -epidioxyergosta-6, 22-dien-3 $\beta$ -ol (12), 6 $\beta$ -hydroxystigmast-4-en-3-one (13), palmitic acid (14). **Conclusion:** Except compound 3, 5, 6, 9, the other ten compounds are isolated from this plant for the first time; Compound 1, 4, 7, 12, 13 were isolated from this genus *Voacanga* for the first time; Compound 4 is the first coumarins isolated from the species *V. africana* Staph.

[Key words] *Voacanga africana*; chemical constituents; alkaloid; Apocynaceae; *Voacanga*

[收稿日期] 20130711(017)

[基金项目] 四川省杰出青年学术技术带头人计划(2010JQ0036)

[第一作者] 但小梅, 硕士, Tel:15928971861, E-mail:714340489@qq.com

[通讯作者] \* 邓赞, 博士, 研究员, 从事天然药物化学研究, Tel:028-61800232, E-mail:dengyun2000@hotmail.com

伏康树为夹竹桃科马铃果属植物,主产于西非、刚果、坦桑尼亚等地,常被用于治疗麻风、痢疾、全身性水肿、小儿惊厥、癫痫<sup>[1]</sup>等。现代临床药理亦表明伏康树在抗溃疡、抗阿米巴原虫、抗菌、抗炎及促进脑血管血液流量、保护神经等方面具有明显活性<sup>[2]</sup>。近年来伏康树提取物在中国市场也占据一定地位。但是迄今为止,有关伏康树的化学成分研究,国内外少有报道,且主要报道都集中在生物碱部分<sup>[3]</sup>,对其他类成分研究较少。为更好阐明其药效成分,本实验对其乙酸乙酯部分进行全面的化学成分研究,从伏康树树皮中分离得到14个化合物,分别鉴定为3-OAc,  $\Delta^7$ , bauerenyl acetate (**1**),  $\beta$ -谷甾醇 (**2**)、伏康京碱 (**3**), 8-hydroxy-6-methoxy-3-pentylisocoumarin (**4**), voacristine (**5**), voacamine (**6**), 22E, 24R-5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -epidioxyergosta-6, 22-dien-3 $\beta$ -acetate (**7**), voacristinehydroxyindolenine (**8**), voacryptine (**9**)、熊果酸 (oleanolic acid) (**10**),  $\beta$ -香树脂醇 ( $\beta$ -amyrin) (**11**), (22E)-3 $\beta$ -羟基-5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -桥二氧麦角甾-6, 22-二烯 (**12**), 豆甾-4-烯-6 $\beta$ -羟基-3-酮 (**13**), 棕榈酸 (**14**)。除化合物**3**, **5**, **6**, **9**外,其余10个化合物均为首次从该植物中分离得到,**1**, **4**, **7**, **12**, **13**为从该属植物中首次分离得到;化合物**4**为从该植物中首次分离得到的第1个香豆素类化合物。

## 1 材料

Bruker Avance 600 核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司; Finnigan LCQDECA 型电喷雾质谱仪,美国 Thermo-Finnigan 公司; KQ-600DE 型数控超声波清洗器(40 kHz, 600 W), 昆山市超声仪器有限公司; BP211D 型电子分析天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司;柱层析硅胶、薄层层析硅胶,青岛海洋化工集团有限公司; Sephadex LH-20 凝胶,美国 Pharmacia 公司; MCI GEL CHP-20P(75~150  $\mu$ m, 日本三菱化学公司); Lichroprep RP-18 gel 反相填充材料(美国 Merck 公司); YMC gel ODS-A(50  $\mu$ m, 日本 YMC 公司);试剂均为分析纯。

伏康树药材于2012年4月购自非洲加纳,经四川大学刘海峰博士鉴定为夹竹桃科植物伏康树 *Voacanga africana* Staph. 的树皮(标本存于成都中医药大学药学院中药化学实验室,编号 FKS-20120421-JN)。

## 2 提取和分离

干燥伏康树树皮 14.5 kg, 干燥, 粉碎, 乙酸乙酯 14 倍量渗漉提取, 合并提取液, 减压浓缩、干燥得粗

浸膏 546 g, 采用硅胶柱色谱, 石油醚-乙酸乙酯(5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 0:1) 梯度洗脱划为6段(Fr 1-Fr 6)。Fr1 经硅胶柱色谱(石油醚-乙酸乙酯 0:1, 40:1, 30:1, 20:1, 10:1, 5:1) 梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1) 纯化得到化合物 **1** (15 mg)、**2** (11 g)、**3** (5 g)、**4** (10 mg)、**7** (12 mg)、**11** (15 mg)、**12** (8 mg); Fr2 经 MCI 脱色后, 再经硅胶柱(石油醚-丙酮 6:1, 4:1, 2:1, 1:1) 梯度洗脱划分为6个小段, Fr2.2 经反相色谱柱 RP-8(50% 甲醇-纯甲醇) 梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1) 纯化得到化合物 **9** (11 mg)、**10** (4 g)。Fr2.6 经反相色谱柱 RP-8, ODS 梯度洗脱, 凝胶纯化得到化合物 **5** (12 g)、**6** (3 g)、**8** (15 mg)。Fr3 经硅胶色谱柱(石油醚-乙酸乙酯 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:0) 梯度洗脱划为6段, Fr3.3 经石油醚-乙酸乙酯 10:1 等度洗脱, Sephadex LH-20(氯仿: 甲醇 1:1) 纯化得到化合物 **14** (20 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1** 白色碎片状晶体( $\text{CHCl}_3$ ), 硫酸-乙醇显紫红色。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.77 (3H, s, H-25), 0.85 (3H, s, H-23), 0.93 (3H, s, H-24), 1.00 (3H, s, H-27), 1.06 (3H, s, H-28), 0.91 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 30-Me), 1.04 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, 29-Me), 2.05 (3H, s, 32-Me), 4.52 (1H, m, H-3), 5.41 (1H, brs, H-7); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 36.58 (C-1), 24.21 (C-2), 81.16 (C-3), 37.77 (C-4), 50.60 (C-5), 23.98 (C-6), 116.28 (C-7), 145.48 (C-8), 48.19 (C-9), 35.10 (C-10), 16.84 (C-11), 32.44 (C-12), 37.77 (C-13), 41.28 (C-14), 28.81 (C-15), 29.22 (C-16), 32.07 (C-20), 31.55 (C-21), 37.72 (C-22), 27.51 (C-23), 15.78 (C-24), 13.03 (C-25), 22.66 (C-26), 23.68 (C-27), 37.99 (C-28), 25.64 (C-29), 22.52 (C-30), 171.95 (C-31), 21.29 (C-32)。以上数据与文献[4]报道基本一致, 结构鉴定为 3-OAc,  $\Delta^7$ , bauerenyl acetate。

化合物 **2** 白色结晶 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 5% 香草醛浓硫酸显紫红色, 放置变绿。该化合物与谷甾醇对照品共薄层检测, 其薄层行为与显色反应均与对照品完全一致, 且混合熔点不下降。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.69 (3H, s, H-19), 1.01 (3H, s, H-18), 0.83 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-26), 0.84 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-27), 0.95 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-21), 0.81 (3H, t,  $J = 7.4$  Hz, H-29), 3.50 (1H, m), 5.24 (1H, d,  $J = 5.2$  Hz, H-22), 5.15 (1H, d,  $J = 5.2$  Hz,

H-23), 5.35 (1H, d,  $J = 5.2$  Hz, H-6);  $^{13}$ C-NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 36.63 (C-1), 28.45 (C-2), 71.90 (C-3), 39.81 (C-4), 140.95 (C-5), 121.82 (C-6), 31.89 (C-7), 32.05 (C-8), 51.45 (C-9), 37.47 (C-10), 24.52 (C-11), 39.91 (C-12), 42.45 (C-13), 56.93 (C-14), 24.40 (C-15), 29.15 (C-16), 56.23 (C-17), 12.18 (C-18), 19.54 (C-19), 32.03 (C-20), 21.25 (C-21), 138.58 (C-22), 129.48 (C-23), 50.33 (C-24), 32.06 (C-25), 19.56 (C-26), 21.39 (C-27), 25.56 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献[5]一致, 结构鉴定为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 3 无色针状晶体( $\text{CHCl}_3$ ), mp 138 °C。改良碘化铋钾反应阳性。提示可能为生物碱类化合物。该化合物与伏康京碱对照品共薄层检测, 其薄层行为与显色反应均与对照品完全一致, 且混合熔点不下降。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.68 (1H, s, H-1), 2.91 (1H, m, H-3a), 2.81 (1H, d,  $J = 13.2$  Hz, H-3b), 3.39 (1H, m, H-5a), 3.22 (1H, m, H-5b), 3.13 (1H, m, H-6a), 2.98 (1H, dt,  $J = 15.0, 6.0$  Hz, H-6b), 6.92 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-9), 6.80 (1H, dd,  $J = 9.6, 3.0$  Hz, H-11), 7.13 (1H, d,  $J = 12.6$  Hz, H-12), 1.87 (1H, m, H-14), 1.73 (1H, t,  $J = 18.0$  Hz, H-15a), 1.12 (1H, dd,  $J = 18.0, 10.8$  Hz, H-15b), 2.57 (H, d,  $J = 13.8$  Hz, H-17a), 1.90 (1H, dd,  $J = 13.8, 3.0$  Hz, H-17b), 0.90 (3H, t,  $J = 10.8$  Hz, H-18), 1.44-1.57 (2H, m, H-19), 1.32 (1H, m, H-20), 3.54 (1H, s, H-21), 3.71 (3H, s, -COOMe), 3.85 (3H, s, -OMe);  $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 137.51 (C-2), 51.50 (C-3), 53.10 (C-5), 22.23 (C-6), 110.11 (C-7), 129.20 (C-8), 100.75 (C-9), 154.08 (C-10), 111.08 (C-12), 111.81 (C-11), 130.54 (C-13), 27.32 (C-14), 32.03 (C-15), 55.15 (C-16), 36.53 (C-17), 11.78 (C-18), 26.71 (C-19), 39.15 (C-20), 52.60 (C-21), 175.70 (C-22), 57.50 (-COOMe), 56.0 (-OMe)。以上数据与文献[6]一致, 结构鉴定为 voacangine。

化合物 4 无色碎片状晶体( $\text{CHCl}_3$ ), 硫酸-乙醇显土黄色 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 11.12 (1H, s, 8-OH), 6.30 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-5), 6.45 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-7), 6.16 (1H, s, H-4), 2.48 (2H, t,  $J = 6$  Hz, H-1), 1.68 (2H, m, H-2), 1.35 (4H, m, H-3, 4), 0.91 (3H, t,  $J = 3$  Hz, H-5);  $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 33.20 (C-1'), 31.12 (C-

2'), 26.40 (C-3'), 22.30 (C-4'), 13.90 (C-5'), 166.78 (C-1), 158.08 (C-3), 103.88 (C-4), 101.02 (C-5), 166.47 (C-6), 100.18 (C-7), 55.62 (6-OMe), 99.99 (C-8a), 139.46 (C-4a), 163.65 (8-OH)。以上数据与文献[7]报道基本一致, 结构鉴定为 8-hydroxy-6-methoxy-3-pentylisocoumarin。

化合物 5 无色柱状晶体(MeOH), 硫酸-乙醇显紫色, 改良碘化铋钾反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.83 (1H, s, H-1), 7.14 (1H, d,  $J = 12$  Hz, H-12), 6.91 (1H, s, H-9), 6.82 (1H, d,  $J = 12$  Hz, H-11), 3.84 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.72 (3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 4.17 (1H, m, H-21), 3.86 (1H, s, H-19), 2.60 (1H, d,  $J = 6$  Hz, 19-OH), 1.10 (3H, d,  $J = 6$  Hz, H-18), 2.81 (1H, d,  $J = 6$  Hz, 6.6 Hz, H-3a), 3.03 (1H, m, H-3b), 3.13 (1H, m, H-5a), 3.46 (1H, m, H-5b), 3.03 (1H, m, H-6a), 3.13 (1H, m, H-6b), 1.97 (1H, d,  $J = 13.2$  Hz, H-14);  $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 136.60 (C-2), 52.32 (C-3), 51.31 (C-5), 21.55 (C-6), 109.61 (C-7), 128.88 (C-8), 100.75 (C-9), 154.20 (C-10), 112.28 (C-11), 111.25 (C-12), 130.69 (C-13), 26.76 (C-14), 22.93 (C-15), 56.03 (C-16), 37.00 (C-17), 20.36 (C-18), 71.30 (C-19), 39.58 (C-20), 59.79 (C-21), 174.80 (C-22), 52.94 (-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 54.08 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[8]报道基本一致, 结构鉴定为 voacristine。

化合物 6 白色片状晶体(MeOH), 改良碘化铋钾反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.70 (1H, s, N-H), 7.53 (1H, d,  $J = 6$  Hz, H-9'), 7.47 (1H, s, N-H), 7.05 (3H, s, H-10, 11', 12'), 6.92 (1H, s, H-9), 6.75 (1H, br s, H-12), 5.33 (1H, dd,  $J = 6.6$  Hz, H-19'), 5.13 (1H, br s, H-3'), 4.05 (4H, m, H-5', 10-OMe), 3.76 (2H, m, H-15'), 3.65 (3H, br s, H-21'), 3.49-3.25 (4H, m, H-5, 6'), 3.13-2.87 (6H, m, H-3, 21', 16', 21), 2.73 (2H, m, H-6), 2.61 (3H, s, N-Me'), 2.47 (4H, m, H-14' b, -COOMe'), 1.99 (1H, m, H-14' a), 1.78 (3H, m, H-14, 15', 17b), 1.67 (3H, d,  $J = 9.6$  Hz, Me-18'), 1.54-1.09 (6H, m, H-15, 17a, 19, 20), 0.88 (3H, t,  $J = 10.2$  Hz, Me-18)。  $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 175.22 (C-22), 171.47 (C-22'), 137.96 (C-20'), 137.23 (C-2), 135.82 (C-2'), 130.31 (C-8'), 130.231 (C-13), 129.95 (C-8), 129.80 (C-8'), 121.53 (C-11'), 118.91 (C-19'), 117.42 (C-9'), 110.29 (C-12'),

110.00 (C-7), 109.82 (C-7', 12), 99.29 (C-9), 59.99 (C-5'), 57.18 (C-21), 56.15 (10-OMe), 54.96 (C-16), 53.12 (C-5), 52.42 (C-21'), 51.86 (C-3), 49.90 (16'-CO<sub>2</sub>Me), 46.93 (C-16'), 42.33 (Me-4'), 39.01 (C-20), 37.30 (C-3'), 36.49 (C-14'), 33.56 (C-17), 33.56 (C-15'), 32.0 (C-15), 27.37 (C-14), 26.76 (C-19), 22.24 (C-6), 19.54 (C-6'), 11.59 (C-18), 12.28 (C-18')。以上数据与文献[9]报道基本一致,结构鉴定为 voacamine。

化合物 7 无色片状晶体(MeOH),硫酸-乙醇显紫红色。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.51 (1H, d, *J* = 12 Hz, H-7), 6.22 (1H, d, *J* = 12 Hz, H-6), 5.22 (1H, dd, *J* = 7.5, 15.2 Hz, H-22), 5.14 (1H, dd, *J* = 7.9, 15.2 Hz, H-23), 4.98 (1H, m, H-3), 2.13 (2H, H-4), 2.09 (3H, s, 3-OOCCH<sub>3</sub>), 1.85 (1H, m, H-24), 1.00 (3H, d, *J* = 6 Hz, Me-21), 0.91 (6H, d, *J* = 12 Hz, Me-28, Me-19), 0.83 (9H, m, Me-27, Me-18, Me-26); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 170.03 (3-OOCCH<sub>3</sub>), 135.20 (C-6), 135.03 (C-22), 132.33 (C-23), 130.91 (C-7), 81.72 (C-5), 79.37 (C-8), 69.46 (C-3), 56.21 (C-17), 51.61 (C-14), 51.06 (C-9), 44.56 (C-13), 42.73 (C-24), 39.70 (C-20), 39.32 (C-12), 36.97 (C-10), 34.31 (C-1), 33.20 (C-4), 33.07 (C-25), 28.61 (C-16), 26.28 (C-2), 23.38 (C-11), 21.30 (-OOCCH<sub>3</sub>), 20.87 (C-21), 20.62 (C-15), 19.94 (C-26), 19.63 (C-27), 18.06 (C-19), 17.56 (C-28), 12.88 (C-18)。以上数据与文献[10]报道基本一致,结构鉴定为 22*E*, 24*R*-5α, 8α-epidioxyergosta-6,22-dien-3β-acetate。

化合物 8 无色片状晶体(MeOH),改良碘化铋钾反应阳性。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.37 (1H, d, *J* = 12 Hz, H-12), 6.92 (1H, s, H-9), 6.83 (1H, d, *J* = 12 Hz, H-11), 3.82 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.72 (3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 4.11 (1H, m, H-21), 4.08 (1H, s, H-19), 5.98 (1H, brs, 7-OH), 1.08 (3H, d, *J* = 6 Hz, H-18), 2.73 (1H, d, *J* = 6 Hz, H-3a), 2.78 (1H, m, H-3b), 3.36 (1H, m, H-5a), 3.62 (1H, m, H-5b), 2.83 (1H, m, H-6a), 2.92 (1H, m, H-6b); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 20.3 (C-18), 33.23 (C-6), 22.94 (C-15), 26.47 (C-14), 35.20 (C-17), 38.35 (C-20), 48.13 (C-5), 47.90 (C-3), 53.48 (-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 55.76 (-OCH<sub>3</sub>), 57.47 (C-16), 60.15 (C-21), 71.28 (C-19), 108.04 (C-9), 87.88 (C-7), 121.55 (C-12), 114.03 (C-11), 144.76 (C-8), 143.82 (C-

13), 186.11 (C-2), 159.35 (C-10), 173.08 (C-22)。以上数据与文献[11]报道基本一致,结构鉴定为 voacristine hydroxyindolenine。

化合物 9 无色片状晶体(MeOH),改良碘化铋钾反应阳性。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.81 (1H, s, H-1), 6.92 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-9), 6.82 (1H, dd, *J* = 9.6, 3.0 Hz, H-11), 7.15 (1H, d, *J* = 12.6 Hz, H-12), 2.94 (1H, m, H-3a), 2.79 (1H, d, *J* = 13.2 Hz, H-3b), 3.37 (1H, m, H-5a), 3.13 (1H, m, H-5b), 3.13 (1H, m, H-6a), 2.94 (1H, m, H-6b), 1.58 (1H, m, H-14), 1.95 (1H, m, H-15a), 1.56 (1H, dd, *J* = 18.0, 10.8 Hz, H-15b), 2.64 (1H, d, *J* = 13.8 Hz, H-17a), 2.47 (1H, m, H-17b), 2.21 (3H, s, H-18), 2.02 (1H, m, H-20), 4.25 (1H, d, *J* = 4 Hz, H-21), 3.79 (3H, s, -COOMe), 3.85 (3H, s, -OMe); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 21.80 (C-6), 24.63 (C-15), 26.79 (C-14), 27.69 (C-18), 37.16 (C-17), 50.84 (C-3), 50.91 (C-20), 52.92 (CO<sub>2</sub>Me), 53.29 (C-5), 54.14 (C-16), 56.03 (10-OMe), 56.22 (C-21), 100.75 (C-9), 110.51 (C-7), 111.23 (C-12), 112.15 (C-11), 129.14 (C-8), 130.43 (C-13), 137.03 (C-2), 154.18 (C-10), 174.87 (CO<sub>2</sub>Me), 208.06 (C-19)。以上数据与文献[11-12]报道基本一致,结构鉴定为 voacryptine。

化合物 10 白色粉末,硫酸-乙醇显粉红色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.28 (1H, brs, H-12), 3.22 (1H, dd, *J* = 6, 6 Hz, H-3), 2.82 (1H, dd, *J* = 2.4, 3.6 Hz, H-18), 1.13, 0.98, 0.93, 0.91, 0.90, 0.77, 0.75 (各 3H, s, 7 个角甲基) <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 22.9 (C-11), 23.40 (C-16), 23.58 (C-30), 25.94 (C-27), 15.32 (C-25), 15.53 (C-24), 17.09 (C-26), 18.30 (C-6), 27.17 (C-15), 27.70 (C-2), 28.10 (C-23), 30.67 (C-20), 32.40 (C-22), 32.62 (C-7), 33.06 (C-29), 33.81 (C-21), 37.09 (C-10), 38.41 (C-4), 38.75 (C-1), 39.29 (C-8), 40.99 (C-14), 41.60 (C-18), 45.88 (C-19), 146.54 (C-17), 47.64 (C-9), 55.23 (C-5), 79.05 (C-3), 122.63 (C-12), 143.60 (C-13), 183.49 (C-28)。以上数据与文献[13]报道基本一致,结构鉴定熊果酸 oleanolic acid。

化合物 11 白色粉末,硫酸-乙醇显紫色。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.79 (3H, s), 0.83 (3H, s), 0.87 (6H, s), 0.94 (3H, s), 0.97 (3H, s), 1.00 (3H, s), 1.13 (3H, s) 为 β-香树脂醇上 8 个甲基的

信号峰, 5.18 (1H, s, H-12) 为双键上的 H, 3.22 (1H, dd,  $J = 4.2, 4.2$  Hz, H-3);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 15.49 (C-25), 15.57 (C-24), 16.83 (C-26), 18.39 (C-6), 23.54 (C-11), 23.69 (C-30), 25.99 (C-15), 26.18 (C-27), 26.97 (C-16), 27.30 (C-2), 28.10 (C-2), 28.10 (C-23), 28.39 (C-28), 31.07 (C-20), 32.50 (C-7), 32.69 (C-29), 33.32 (C-17), 34.76 (C-21), 36.97 (C-10), 37.16 (C-22), 38.62 (C-1), 38.78 (C-4), 39.83 (C-8), 41.75 (C-14), 46.86 (C-19), 47.27 (C-18), 47.67 (C-9), 55.22 (C-5), 79.04 (C-3), 121.75 (C-12), 145.20 (C-13)。以上数据与文献[14]报道基本一致, 结构鉴定为  $\beta$ -香树脂醇( $\beta$ -amyrin)。

化合物 12 无色针状结晶 (MeOH), 硫酸-乙醇显墨绿色。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.49 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-7), 6.23 (1H, d,  $J = 9$  Hz, H-6), 5.21 (1H, dd,  $J = 7.2, 7.8$  Hz, H-23), 5.13 (1H, dd,  $J = 8.4, 8.4$  Hz, H-22), 3.94 (1H, m, H-3), 0.99 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, Me-19), 0.89 (3H, d,  $J = 7.2$  Hz, Me-21), 0.87 (3H, s, Me-28), 0.82 (3H, s, Me-26), 0.81 (3H, d,  $J = 3$ , Me-27), 0.79 (3H, s, Me-18)。 $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 17.55 (C-28), 12.86 (C-18), 18.16 (C-19), 19.63 (C-26), 19.93 (C-27), 20.62 (C-11), 20.87 (C-21), 23.39 (C-15), 28.61 (C-16), 30.03 (C-2), 33.06 (C-25), 34.71 (C-1), 36.91 (C-4), 36.97 (C-10), 39.36 (C-12), 39.68 (C-20), 42.77 (C-24), 44.56 (C-3), 51.13 (C-9), 51.69 (C-14), 56.22 (C-17), 66.40 (C-3), 79.42 (C-8), 82.16 (C-5), 130.71 (C-7), 132.31 (C-23), 135.20 (C-22), 135.43 (C-6)。以上数据与文献[15]报道基本一致, 结构鉴定为 (22*E*)-3 $\beta$ -羟基-5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -桥二氧麦角甾-6, 22-二烯 (22*E*)-5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -epidioxyergosta-6, 22-dien-3 $\beta$ -ol。

化合物 13 白色片状晶体 (MeOH), 硫酸乙醇显黄色。 $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.82 (1H, s, H-4), 4.34 (1H, s, H-4), 1.37 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, t,  $J = 6.3$  Hz, H-21), 0.82 (3H, d,  $J = 6$  Hz, H-29), 0.85 (3H, m, H-27), 0.80 (3H, dd,  $J = 1.8, 2.4$  Hz, H-26), 0.75 (3H, d,  $J = 10.8$  Hz, H-18);  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 200.43 (C-3), 168.53 (C-5), 126.30 (C-4), 73.27 (C-6), 53.64 (C-9), 55.90 (C-14), 56.01 (C-17), 51.25 (C-24), 42.52 (C-13), 39.62 (C-12), 38.58 (C-7), 38.00 (C-10), 37.10 (C-1), 36.12 (C-20), 34.26 (C-2), 33.91 (C-22), 29.73

(C-8), 29.18 (C-25), 28.18 (C-16), 26.12 (C-23), 24.15 (C-15), 23.09 (C-28), 20.98 (C-11), 19.81 (C-26), 19.50 (C-19), 18.73 (C-21), 11.98 (C-18), 12.01 (C-29), 20.98 (C-27)。以上数据与文献[16]报道基本一致, 结构鉴定为豆甾-4-烯-6 $\beta$ -羟基-3-酮 (6 $\beta$ -hydroxystigmast-4-en-3-one)。

化合物 14 白色粉末, 硫酸乙醇显紫红色。ESI-MS  $m/z$  255 [M-H] $^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)  $\delta$ : 0.88 (3H, t,  $J = 6.9$  Hz), 1.27 (24H, m), 1.63 (2H, m), 2.34 (2H, t,  $J = 7.5$  Hz)。 $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 179.62 (C-1), 33.98 (C-2), 31.92, 29.68 (6 个 C 信号重叠), 29.58, 29.34, 29.22, 29.06, 24.69, 14.08 (C-16)。以上数据与文献报道[17]的数据基本一致, 结构鉴定为棕榈酸 (palmitic acid)。

#### 4 结果与讨论

本实验分离得到的 14 个化合物中, 化合物 3, 5, 6, 8, 9 均属于吲哚型生物碱中的依波加明碱类, 据相关研究表明该类化合物具有重要的肿瘤细胞毒活性。化合物 2, 7, 12, 13 均属于甾醇类化合物, 其中 7, 12 为极为少见的 5 $\alpha$ , 8 $\alpha$ -桥二氧麦角甾类化合物。化合物 4 为从该植物中首次分离得到的第 1 个香豆素类化合物。

#### [参考文献]

- [1] Paul V, Tan Veronique, B Penlap, et al. Anti-ulcer actions of the bark methanol extract of *Voacanga africana* in different experimental ulcer models in rats [J]. *J Ethnopharmacol*, 2000, 73(3): 423.
- [2] LTona, K Kambu, N Ngimbi K Cimanga. Antiamoebic and phytochemical screening of some Congolese medicinal plants [J]. *J Ethnopharmacol*, 1998, 61: 57.
- [3] 梅玲, 邓赞, 李甫, 等. 伏康树中生物碱化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 32(2): 226.
- [4] 王钢力, 候钜云, 林瑞超, 等. 春根藤化学成分的研究 (II) [J]. *中国中药杂志*, 2002, 27(3): 199.
- [5] 闫利华, 徐丽珍, 邹忠梅, 等. 小木通茎的化学成分研究 (I) [J]. *中草药*, 2007, 38(3): 340.
- [6] 宣伟东, 陈海生, 袁志仙, 等. 云南狗牙花吲哚类生物碱成分及其生物活性研究 [J]. *第二军医大学学报*, 2006, 27(1): 92.
- [7] Charles Kihampa, Mayunga H, H Nkunya, et al. Antimosquito and antimicrobial nor-halimanoloids, isocoumarins and an anilinoid from *Tessmannia densiflora* [J]. *Phytochemistry*, 2009, 70: 1233.

# 气质联用法鉴别柳叶润楠叶挥发油中化学成分

牛燕燕, 钟琼芯\*, 陈光英, 韩倩倩, 陈伟娜, 范雪, 贾姗姗

(海南师范大学化学与化工学院, 热带药用植物化学教育部重点实验室, 海口 571158)

**[摘要]** 目的: 鉴别柳叶润楠叶挥发油中化学成分并测定其相对含量。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取柳叶润楠新鲜叶中挥发油。运用 GC-MS 分析挥发油中化学成分并测定其相对含量, GC-MS 条件为 HP-FFAP 石英毛细管柱(0.25 mm × 30 m, 0.25 μm), 起始温度 40 °C, 以 5 °C · min<sup>-1</sup> 升温速率升温至 200 °C 维持 5 min, 以 8 °C · min<sup>-1</sup> 升温速率升温至 280 °C 维持至完成分析, 载气为氦气(99.999%), 柱流量 1.0 mL · min<sup>-1</sup>, 进样口温度 250 °C, 分流比 50:1, EI 电离源 70 eV, 离子源温度 230 °C, 四极杆温度 180 °C, 溶剂延迟 2.5 min, 扫描范围 *m/z* 50 ~ 550。结果: 挥发油提取率 1.05%, 共得到 68 种化合物, 鉴定出 55 种(占挥发油总质量的 77.10%), 其中烯类化合物 26 个, 醇类化合物 12 个, 相对质量分数较高的组分为 (*Z*)-橙花叔醇(12.62%)、匙桉醇(7.48%)、喇叭茶醇(5.38%)。结论: GC-MS 可用于鉴别和测定挥发性成分含量, 为柳叶润楠的开发利用提供实验依据。

**[关键词]** 柳叶润楠; 挥发油; 化学成分; GC-MS; 匙桉醇; 喇叭茶醇

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)23-0079-04

**[doi]** 10.11653/syfy2013230079

## Identification of Chemical Components in Volatile Oil from *Machilus salicina* Hance by GC-MS

NIU Yan-yan, ZHONG Qiong-xin\*, CHEN Guang-ying, HAN Qian-qian,  
CHEN Wei-na, FAN Xue, JIA Shan-shan

(Key Laboratory of Tropical Medicinal Plant Chemistry, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

**[收稿日期]** 20130410(013)

**[基金项目]** 国际科技合作项目(S2013ZR0211); 国家自然科学基金项目(81160391)

**[第一作者]** 牛燕燕, 硕士, 实验师, 从事天然药物化学研究, E-mail: niuyanyan1986@126.com

**[通讯作者]** \* 钟琼芯, 教授, 从事植物学研究, Tel: 0898-65889422, E-mail: zhongqx@163.com

- [8] Pereira, Paulo Sérgio, França, et al. Chemical constituents from *Tabernaemontana catharinensis* root bark; a brief NMR review of indole alkaloids and *in vitro* cytotoxicity[J]. *Química Nova*, 2008, 31: 20.
- [9] Clivio P, Richard B, Deverre J R, et al. Alkaloids from leaves and root bark of *Ervatamia hirta* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(1): 3785.
- [10] Cantrell, Charles L, Rajab. Antimycobacterial ergosterol-5, 8-endoperoxide from *Ajuga remota* [J]. *Planta Medica*, 1999, 65(8): 732.
- [11] Alberto Madinaveitia, Matias Reina, Gabriel de la Fuente, et al. Obovamine, a new indole alkaloid from *Stemmadenia obovat* [J]. *Prod*, 2002, 65: 669.
- [12] Toh-Seok Kam, Kooi-Mow Sim. Five new iboga alkaloids from *tabernaemontana corymbosa* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65: 669.
- [13] 周光雄, 杨永春, 石建功. 金缕半枫荷化学成分研究[J]. *中草药*, 2002, 33(7): 589.
- [14] 周渊, 冀保全, 王伟, 等. 宽叶荨麻化学成分的研究[J]. *中草药*, 2008, 39(9): 1296.
- [15] 姜北, 赵勤实, 彭丽艳. 雪茶化学成分研究[J]. *云南植物研究*, 2002, 24(4): 525.
- [16] 海芳, 唐旭利, 李国强. 红树植物老鼠簕中的甾醇成分[J]. *中国海洋药物杂志*, 2009, 28(3): 23.
- [17] 贾陆, 李东, 敬林林, 等. 黄秋葵石油醚部位化学成分研究 II [J]. *中国中药杂志*, 2011, 36(7): 891.

[责任编辑 邹晓翠]