

文章编号: 1001-6880(2014) 10-1605-06

青脆枝小枝的化学成分研究

胡祖艳^{1 2} 范青飞¹ 张玉梅¹ 冯 峰³ 杨俊林^{1 2} 宋启示^{1*}¹中国科学院西双版纳热带植物园热带植物资源可持续利用重点实验室, 昆明 650223;²中国科学院大学, 北京 100049; ³昆明理工大学, 昆明 650093

摘要: 对生长于云南省勐腊县的青脆枝小枝的化学成分进行分离鉴定。通过硅胶、MCI 和 Sephadex LH-20 反复柱层析、纯化, 从青脆枝小枝的 90% 甲醇提取物中分离得到 19 个化合物, 运用现代波谱技术分别鉴定为: 香树精(1)、7-酮基- β -谷甾醇(2)、豆甾醇(3)、谷甾-5-烯- 3β , 7β -二醇(4)、丙氧基香树精(5)、鹅掌楸碱(6)、松柏苷(7)、丁香酸葡萄糖苷(8)、丁香苷(9)、咖啡酸(10)、6, 7-二羟基香豆素(11)、(3R)-3, 6, 7-三甲基十九碳酸甲酯(12)、喜树碱(13)、9-甲氧基喜树碱(14)、10-羟基喜树碱(15)、麦黄酮(16)、豆甾-5-烯- 3β , 7α -二醇(17)、胡萝卜苷(18)、谷甾醇(19)。其中化合物 1~12 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 青脆枝; 小枝; 化学成分; 喜树碱

中图分类号: R932

文献标识码: A

Chemical Constituents from Twigs of *Nothapodytesnimmoniana*HU Zu-yan^{1 2}, FAN Qing-fei¹, ZHANG Yu-mei¹, FENG Feng³, YANG Jun-lin^{1 2}, SONG Qi-shi^{1*}¹Laboratory of Tropical Plant Resource and Sustainable Use, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;³Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract: The chemical constituents of *Nothapodytesnimmoniana* distributed in Mengla, Yunnan, China were isolated by column chromatography on silica gel, MCI and Sephadex LH-20 and identified by chemical and spectral analyses. Nineteen compounds were finally isolated and purified from twigs of *N. nimmoniana*. Their structures were elucidated as β -amyrin (1), 7-keto- β -sitosterol (2), stigmasterol (3), stigmast-5-en- 3β , 7β -diol (4), propyloxyamyrin (5), liriodendrin (6), coniferin (7), glucosyringic acid (8), syringin (9), caffeic acid (10), 6, 7-dihydroxycoumarin (11), (3R)-methyl-3, 6, 7-trimethylnonadecanoate (12), camptothecin (13), 9-methoxycamptothecin (14), 10-hydroxycamptothecin (15), tricin (16), stigmast-5-en- 3β , 7α -diol (17), daucosterol (18), sitosterol (19). Compounds 1-12 were obtained from this plant for the first time.

Key words: *Nothapodytesnimmoniana*; twigs; chemical constituents; camptothecins

青脆枝^[1] 学名为臭味假柴龙树 [*Nothapodytesnimmoniana* Graham, 又名 *Nothapodytesfoetida* (Wight) Sleumer 或者 *Mappiafoetida* Meiers], 为茶茱萸科假柴龙树属植物, 分布于印度、斯里兰卡、缅甸、泰国、柬埔寨、印度尼西亚(苏门塔腊)、菲律宾(吕宋)、日本琉球群岛至我国台湾。青脆枝入药有抗癌、祛风除湿、理气散寒等作用, 全株含喜树碱。自 20 世纪 70 年代开始, 已有很多外国科研工作者对青脆枝进行了研究, 分离到的化合物主要为喜树碱及其衍生

物^[2-8], 研究的植物主要采于印度等地区, 而国内对青脆枝的研究较少, 特别是对生长于中国大陆的青脆枝的研究。由于地域及生长环境的不同, 植物中所含的化学成分可能不同。因此本文以生长于中国大陆的青脆枝为对象, 对其化学成分进行研究, 分离鉴定了 19 个化合物。分别为: 香树精(1)、7-酮基- β -谷甾醇(2)、豆甾醇(3)、谷甾-5-烯- 3β , 7β -二醇(4)、丙氧基香树精(5)、鹅掌楸碱(6)、松柏苷(7)、丁香酸葡萄糖苷(8)、丁香苷(9)、咖啡酸(10)、6, 7-二羟基香豆素(11)、(3R)-3, 6, 7-三甲基十九碳酸甲酯(12)、喜树碱(13)、9-甲氧基喜树碱(14)、10-羟基喜树碱(15)、麦黄酮(16)、豆甾-5-烯- 3β , 7α -二醇(17)、胡萝卜苷(18)、谷甾醇(19)。其中化合物

收稿日期: 2013-12-19 接受日期: 2014-05-13

基金项目: 中国科学院重要方向项目(KSCX2-EW-R-15); 中国科学院“一三五”专项项目(XTBG-F02)

* 通讯作者 Tel: 86-013888556959; E-mail: songqs@xtbg.ac.cn

1~12 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

熔点在 XTRC-1 显微熔点测定仪上测定;核磁共振谱用 Bruker AV-400、DRX-500 及 Avance III-600 超导核磁共振仪测定,TMS 为内标;EI-MS 用 Waters AutoSpec Premier P776 双聚焦三扇形磁质谱仪测定;柱层析硅胶(200~300 目)及薄板层析硅胶(GF-254)均为青岛海洋化工厂生产;MCI 为日本三菱化学株式会社生产;凝胶材料使用 GE Healthcare 的 Sephadex LH-20。所有有机试剂均为分析纯。

青脆枝(*N. nimmoniana*)小枝于 2012 年 3 月采于云南省西双版纳傣族自治州勐腊县勐伴,并由中国科学院西双版纳热带植物园王洪高级工程师鉴定,标本存放于中国科学院西双版纳热带植物园民族药研究组实验室。

2 提取与分离

将青脆枝小枝晾干,粉碎,称重得 62 kg。用 90% 甲醇热回流提取 3 次(4.3、3 h)。合并提取液,减压浓缩得甲醇浸膏 6775 g。将取 6000 g 浸膏用水搅拌溶解稀释后依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取,每种溶剂萃取 3 次,得到石油醚萃取物 521 g,氯仿萃取物 335 g,正丁醇萃取物 494 g。石油醚部分经硅胶柱(200~300 目)分离,以石油醚-丙酮梯度洗脱(90:10、80:20、70:30、60:40、50:50、0:100)得到 6 个组份(A1-A6);A4 经反复硅胶柱层析和 Sephadex LH-20 纯化,得到化合物 3(20 mg)、18(15 mg)、19(20 mg);A5 经反复硅胶柱层析和 Sephadex LH-20 纯化,得到化合物 1(17 mg)、5(13 mg);氯仿部分经硅胶柱(200~300 目)分离,以石油醚-丙酮(90:10、70:30、60:40、50:50、30:70、0:100)梯度洗脱,得到 B1-B6 六个组份;B1 经反复硅胶柱层析,MCI 和 Sephadex LH-20 纯化,得到化合物 16(28 mg);B3 经反复硅胶柱层析,MCI 和 Sephadex LH-20 纯化,得到化合物 4(29 mg)、17(30 mg);B4 经反复硅胶柱层析,MCI 和 Sephadex LH-20 纯化,得到化合物 13(20 mg)、12(11 mg);B5 经反复硅胶柱层析,MCI 和 Sephadex LH-20 纯化,得到化合物 2(31 mg);正丁醇部分上大孔树脂分段,分别以 20%、40%、60%、80%、100% 比例的甲醇/水溶液和丙酮梯度洗脱得到六个组份(C1-C6);C1 经反复 MCI 柱层析和 Sephadex LH-20 纯化,得到化合物 14(40

mg)、15(18 mg);C2 经反复 MCI 柱层析和 Sephadex LH-20 纯化,得到化合物 6(16 mg)、7(19 mg);C3 经反复 MCI 柱层析和 Sephadex LH-20 纯化,得到化合物 8(13 mg)、9(20 mg);C4 经反复 MCI 柱层析和 Sephadex LH-20 纯化,得到化合物 10(22 mg)、11(10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末 mp. 187~190 °C;分子式为 $C_{30}H_{50}O$;EI-MS m/z 426 $[M]^+$; 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ : 0.79 (3H, s), 0.83 (3H, s), 0.87 (3H, s), 0.93 (3H, s), 0.96 (3H, s), 1.00 (3H, s), 1.13 (3H, s), 3.22 (1H, m, H-2), 5.18 (1H, t, J = 6.9 Hz, H-12); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ : 38.8 (C-1), 27.2 (C-2), 79.3 (C-3), 39.0 (C-4), 55.4 (C-5), 18.6 (C-6), 32.8 (C-7), 40.0 (C-8), 47.9 (C-9), 37.2 (C-10), 23.8 (C-11), 121.9 (C-12), 145.5 (C-13), 41.9 (C-14), 28.7 (C-15), 26.3 (C-16), 32.9 (C-17), 47.5 (C-18), 47.1 (C-19), 31.4 (C-20), 34.9 (C-21), 37.4 (C-22), 28.4 (C-23), 15.9 (C-24), 15.8 (C-25), 17.1 (C-26), 26.4 (C-27), 27.5 (C-28), 33.6 (C-29), 23.9 (C-30)。以上数据与文献^[9]报道一致,因此确定化合物 1 为香树精(β -amyrin)。

化合物 2 白色粉末 mp. 120~123 °C;分子式为 $C_{29}H_{48}O_2$; 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ : 3.70 (1H, t, J = 11.0 Hz, H-3), 2.53 (1H, d, J = 13.6 Hz, H-4a), 2.42 (1H, t, J = 11.7 Hz, H-4b), 5.72 (1H, s, H-6), 2.27 (1H, t, J = 11.5 Hz, H-8), 2.06 (1H, dt, J = 12.9 Hz, H-12b), 0.71 (3H, s, H-18), 1.22 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-21), 0.83 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-26), 0.87 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-27), 0.84 (3H, t, J = 6.2 Hz, H-29); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ : 36.6 (C-1), 31.4 (C-2), 70.8 (C-3), 42.0 (C-4), 165.3 (C-5), 126.4 (C-6), 202.6 (C-7), 45.6 (C-8), 50.2 (C-9), C-14, 38.5 (C-10), 21.4 (C-11), 38.9 (C-12), 43.3 (C-13), 26.5 (C-15), 28.8 (C-16), 54.9 (C-17), 12.2 (C-18, C-29), 17.5 (C-19), 36.3 (C-20), 19.1 (C-21), 34.2 (C-22), 26.3 (C-23), 46.0 (C-24), 29.3 (C-25), 19.3 (C-26), 20.0 (C-27), 23.3 (C-28)。以上数据与文献^[10]报道基本一致,因此确定化合物 2 为 7-酮基- β -谷甾醇(7-keto- β -sitos-

terol)。

化合物3 白色片状结晶 mp. 169 ~ 170 °C, 分子式为 $C_{29}H_{48}O$; EI-MS m/z 412 $[M]^+$ 。其在 TLC (展开系统: 氯仿/丙酮: 12: 1、10: 1、8: 1; 石油醚/丙酮: 15: 1、10: 1、7: 1) 上的斑点位置及显色与豆甾醇标准品的相同, 且与标准品混合熔点不下降, 因此确定化合物3 为豆甾醇。因此确定化合物3 为豆甾醇 (stigmaterol)。

化合物4 白色粉末 mp. 157 ~ 158 °C; 分子式为 $C_{29}H_{50}O_2$; EI-MS m/z 430 $[M]^+$; 1H NMR (CH_3OD , 400 MHz) δ : 3.59 (1H, m, H-3), 5.60 (1H, brs, H-6), 3.85 (1H, brs, $J = 7.6$ Hz, H-7), 0.69 (3H, s, H-18), 1.07 (3H, s, H-19), 0.99 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.83 (3H, d, $J = 7.6$ Hz, H-26), 0.79 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-27), 0.87 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, H-29); ^{13}C NMR (CH_3OD , 100 MHz) δ : 37.1 (C-1), 31.8 (C-2), 71.5 (C-3), 41.9 (C-4), 143.7 (C-5), 125.6 (C-6), 73.6 (C-7), 39.8 (C-8), 48.4 (C-9), 36.6 (C-10), 21.3 (C-11), 41.1 (C-12), 43.1 (C-13), 56.2 (C-14), 26.6 (C-15), 28.8 (C-16), 55.6 (C-17), 12.0 (C-18), 19.0 (C-19), 36.3 (C-20), 19.2 (C-21), 32.1 (C-22), 29.9 (C-23), 46.0 (C-24), 26.3 (C-25), 19.4 (C-26), 20.0 (C-27), 22.9 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献^[11]报道一致, 因此确定化合物4 为谷甾-5-烯-3 β , 7 β -二醇 (stigmast-5-en-3 β , 7 β -diol)。

化合物5 白色粉末 分子式为 $C_{33}H_{56}O$; EI-MS m/z 468 $[M]^+$; 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ : 0.77, 0.83, 0.87, 0.93, 0.99, 1.07, 1.27 (21H, s, 7 $\times$ $-CH_3$), 1.53 (3H, s, H- $OCH_2CH_2CH_3$), 2.17 (2H, m, H- $OCH_2CH_2CH_3$), 3.16 (1H, dd, $J = 25.7, 16.1$ Hz, H-3), 3.55 (2H, q, $J = 6.6$ Hz, $-OCH_2CH_2CH_3$), 5.12 (1H, t, $J = 5.4$ Hz, H-12); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz) δ : 38.9 (C-1), 27.1 (C-2), 79.1 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.5 (C-6), 32.8 (C-7), 38.8 (C-8), 47.8 (C-9), 36.2 (C-10), 23.6 (C-11), 121.9 (C-12), 145.3 (C-13), 41.9 (C-14), 26.2 (C-15), 27.1 (C-16), 32.6 (C-17), 47.3 (C-18), 46.9 (C-19), 31.2 (C-20), 34.8 (C-21), 37.1 (C-22), 28.2 (C-23), 15.6 (C-24), 15.7 (C-25), 16.9 (C-26), 26.1 (C-27), 28.5 (C-28), 33.4 (C-29), 23.7 (C-30), 62.9 (C-1'), 25.9 (C-2'), 14.2 (C-3')。以上数据与文献^[12]报道基本一

致, 因此确定化合物5 为丙氧基香树精 (propyloxyamyrin)。

化合物6 白色粉末 分子式为 $C_{34}H_{46}O_{18}$; 1H NMR (Pyridine- d_5 , 400 MHz) δ : 3.73 (12H, s, 4 $\times$ OCH_3), 5.80 (两个端基氢, d, $J = 7.3$ Hz), 6.88 (4H, s, H-2', 6', 2'', 6''); ^{13}C NMR (Pyridine- d_5 , 100 MHz) δ : 57.0 (4C, 4 $\times$ OCH_3), 55.2 (2C, C-1), 86.5 (2C, C-2), 72.6 (2C, C-4), 135.9 (2C, C-1', 1''), 105.3 (4C, C-2', 6', 2'', 6''), 154.3 (4C, C-3', 5', 3'', 5''), 138.6 (2C, C-4', 4''), 105.2 (2C, C-1-Glc), (2C, C-2-Glc), 78.8 (2C, C-3-Glc), 76.571.9 (2C, C-4-Glc), 79.2 (2C, C-5-Glc), 62.9 (2C, C-6-Glc)。以上数据与文献^[13]报道基本一致, 所以确定化合物6 为鹅掌楸碱 (liriodendrin)。

化合物7 白色粉末 分子式为 $C_{16}H_{22}O_8$; EI-MS m/z 342 $[M]^+$; 1H NMR (CH_3OD , 400 MHz) δ : 3.89 (3H, s, $-OCH_3$), 7.09 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 7.12 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.95 (1H, dd, $J = 8.3, 1.6$ Hz, H-6), 6.54 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.29 (1H, dt, $J = 15.8, 5.7$ Hz, H-8), 4.23 (2H, d, $J = 5.7$ Hz, H-9a, 9b), 4.91 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1-Glc); ^{13}C NMR (CH_3OD , 100 MHz) δ : 56.6 (C- OCH_3), 133.6 (C-1), 111.3 (C-2), 151.1 (C-3), 147.6 (C-4), 117.8 (C-5), 120.7 (C-6), 131.2 (C-7), 128.8 (C-8), 62.4 (C-9), 102.7 (C-1'), 74.9 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.3 (C-4'), 78.2 (C-5'), 63.7 (C-6')。以上数据与文献^[14]报道一致, 因此确定化合物7 为松柏苷 (coniferin)。

化合物8 白色粉末 分子式为 $C_{15}H_{20}O_{10}$; EI-MS m/z 360 $[M]^+$; 1H NMR (CH_3OD , 400 MHz) δ : 3.90 (6H, s, 2 $\times$ OCH_3), 7.36 (2H, s, H-2, 6), 5.08 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 3.78 (1H, dd, $J = 12.0, 5.5$ Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd, $J = 12.0, 5.5$ Hz, H-6'b); ^{13}C NMR (CH_3OD , 100 MHz) δ : 57.1 (C- OCH_3), 127.9 (C-1), 154.2 (C-3, 5), 108.7 (C-2), 140.1 (C-4), 169.5 (C-COOH), 104.6 (C-1'), 75.8 (C-2'), 78.6 (C-3'), 71.4 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.6 (C-6')。以上数据与文献^[15]报道一致, 因此确定化合物8 为丁香酸葡萄糖苷 (glucosyringic acid)。

化合物9 白色粉末 mp. 210 °C; 分子式为 $C_{17}H_{24}O_9$; EI-MS m/z 372 $[M]^+$; 1H NMR (CH_3OD , 600 MHz) δ : 3.76 (6H, s, $-OCH_3$), 6.76 (2H, H-2, 6),

6.56 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7), 6.33 (1H, td, $J = 15.9, 10.8, 5.4$ Hz, H-8), 4.22 (2H, dd, $J = 5.4, 1.5$ Hz, H-9), 4.88 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 3.22 ~ 3.43 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 3.67 (1H, dd, $J = 12.0, 4.0$ Hz, H-6'), 3.80 (1H, dd, $J = 12.0, 2.0$ Hz, H-6'); ^{13}C NMR (CH₃OD, 151 MHz) δ : 57.1 (-OCH₃), 135.9 (C-1), 154.5 (C-2), 105.5 (C-3, 5), 135.4 (C-4), 131.4 (C-7), 130.1 (C-8), 63.7 (C-9), 105.4 (C-1'), 75.8 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.4 (C-4'), 77.9 (C-5'), 62.7 (C-6'). 以上数据与文献^[16]报道一致, 因此确定化合物 **9** 为丁香苷 (syringin)。

化合物 10 白色粉末 分子式为 C₉H₈O₄; EI-MS m/z 180 [M]⁺; ^1H NMR (CH₃OH, 600 MHz) δ : 6.23 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 6.76 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5), 6.92 (1H, dd, $J = 2.1, 8.4$ Hz, H-6), 7.03 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2), 7.54 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7); ^{13}C NMR (CH₃OH, 151 MHz) δ : 127.9 (C-1), 115.2 (C-2), 146.9 (C-3), 149.6 (C-4), 116.6 (C-5), 123.0 (C-6), 147.1 (C-7), 115.8 (C-8), 171.3 (C-9)。以上数据与文献^[17]报道一致, 因此确定化合物 **10** 为咖啡酸 (caffeic acid)。

化合物 11 白色粉末 mp. 271 ~ 273 °C; 分子式为 C₉H₆O₄; EI-MS m/z 178 [M]⁺; ^1H NMR (CH₃OH, 600 MHz) δ : 6.20 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 7.80 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 6.75 (1H, s, H-5), 6.94 (1H, s, H-8); ^{13}C NMR (CH₃OD, 151 MHz) δ : 164.5 (C-2), 112.6 (C-3), 146.3 (C-4), 113.1 (C-5), 144.7 (C-6), 152.1 (C-7), 103.7 (C-8), 150.6 (C-9), 112.9 (C-10)。以上数据与文献^[18]报道一致, 因此确定化合物 **11** 为 6,7-二羟基香豆素 (aesculetin)。

化合物 12 白色粉末 分子式为 C₂₃H₄₆O₂; EI-MS m/z 354 [M]⁺; ^1H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.20 (1H, dd, $J = 18.4, 15.3$ Hz, H-2a), 2.32 (1H, dd, $J = 14.5, 5.9$ Hz, H-2b), 0.81 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, 3-CH₃), 0.93 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 7-CH₃), 0.85 (3H, t, $J = 6.6$ Hz, 19-CH₃), 3.89 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 180.1 (C-1), 75.9 (C-2), 34.1 (C-3), 34.2 (C-4), 27.4 (C-5), 42.3 (C-6), 38.4 (C-7), 15.7 (C-8), 20.9 (C-9), 27.9 (C-10), 30.8 (C-11), 29.9 (C-12), 29.8 (C-13), 29.8 (C-14), 29.6 (C-15), 29.5 (C-16),

29.3 (C-17), 32.1 (C-18), 22.9 (C-19), 13.9 (C-20)。以上数据与文献^[19]报道一致, 因此确定化合物 **12** 为 (3R)-3,6,7-三甲基十九碳酸甲酯 [(3R)-methyl 3,6,7-trimethylnonadecanoate]。

化合物 13 浅黄色针晶 (氯仿) mp. 265 ~ 270 °C; 分子式为 C₂₀H₁₆N₂O₄; ^1H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 5.27 (2H, s, H-5), 8.68 (1H, s, H-7), 8.11 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-9), 7.70 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-10), 7.85 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-11), 8.16 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-12), 7.34 (1H, s, H-14), 5.42 (2H, s, H-17), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-18), 1.86 (2H, m, H-19); ^{13}C NMR (DMSO-*d*₆, 126 MHz) δ : 152.7 (C-2), 145.7 (C-3), 50.5 (C-5), 129.9 (C-6), 131.9 (C-7), 128.2 (C-8), 128.8 (C-9), 128.0 (C-10), 130.8 (C-11), 129.2 (C-12), 148.1 (C-13), 97.2 (C-14), 150.4 (C-15), 157.2 (C-16a), 119.3 (C-16), 65.5 (C-17), 8.0 (C-18), 30.6 (C-19), 72.7 (C-20), 172.8 (C-21)。以上数据与文献^[20]报道一致, 因此确定化合物 **13** 为喜树碱 (camptothecin)。

化合物 14 浅黄色针晶 (氯仿) mp. 255 ~ 260 °C; 分子式为 C₂₁H₁₈N₂O₅; ^1H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 4.03 (3H, s, -OCH₃), 5.24 (2H, s, H-5), 8.84 (1H, s, H-7), 7.15 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-10), 7.76 (1H, m, H-11), 7.71 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-12), 7.31 (1H, s, H-14), 5.42 (2H, s, H-17), 0.87 (3H, t, $J = 7.3$ Hz, H-18), 1.86 (2H, m, H-19), 6.54 (1H, s, -OH); ^{13}C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 56.1 (C-OCH₃), 152.6 (C-2), 145.5 (C-3), 50.4 (C-5), 129.1 (C-6), 126.0 (C-7), 120.1 (C-8), 154.9 (C-9), 105.9 (C-10), 130.6 (C-11), 121.0 (C-12), 148.8 (C-13), 96.7 (C-14), 149.9 (C-15), 156.8 (C-16a), 119.0 (C-16), 65.3 (C-17), 7.7 (C-18), 30.4 (C-19), 72.3 (C-20), 172.4 (C-21)。以上数据与文献报道^[21]一致, 因此确定化合物 **14** 为 9-甲氧基喜树碱 (9-methoxycamptothecin)。

化合物 15 浅黄色粉末 mp. 230 ~ 237 °C; 分子式为 C₂₀H₁₆N₂O₅; ^1H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 5.21 (2H, s, H-5), 8.43 (1H, s, H-7), 7.26 (s, 1H, H-9), 7.40 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-11), 8.00 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-12), 7.24 (1H, s, H-14), 5.39 (2H, s, H-17), 0.86 (3H, t, $J = 7.1$ Hz, H-18), 1.84 (2H, m, H-19); ^{13}C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 149.5

(C-2), 145.9 (C-3), 50.2 (C-5), 130.0 (C-6), 129.4 (C-7), 129.8 (C-8), 108.9 (C-9), 156.7 (C-10), 123.1 (C-11), 130.7 (C-12), 143.3 (C-13), 95.9 (C-14), 150.2 (C-15), 156.9 (C-16a), 118.2 (C-16), 65.3 (C-17), 7.9 (C-18), 30.3 (C-19), 72.5 (C-20), 172.7 (C-21)。以上数据与文献^[22]报道一致, 因此确定化合物 15 为 10-羟基喜树碱 (10-hydroxycamptothecin)。

化合物 16 黄色粉末 mp. 291 ~ 292 °C; 分子式为 $C_{17}H_{14}O_7$; 1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 3.87 (6H s, $CH_3O-3', 5'$), 6.19 (1H d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 6.55 (1H d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 6.98 (s, 1H, H-3), 7.32 (s, 2H, H-2', 6'); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 126 MHz) δ : 163.7 (C-2), 103.6 (C-3), 181.8 (C-4), 157.4 (C-5), 98.9 (C-6), 164.2 (C-7), 94.2 (C-8), 161.4 (C-9), 103.7 (C-10), 56.4 (3', 5'-OMe), 120.4 (C-1'), 104.4 (C-2', 6'), 148.2 (C-3', 5'), 139.9 (C-4')。以上数据与文献^[23]报道的基本一致, 因此确定化合物 16 为麦黄酮 (tricin)。

化合物 17 白色粉末 mp. 219 ~ 220 °C; 分子式为 $C_{29}H_{50}O_2$; EI ~ MS m/z 429 $[M]^+$ 。 1H NMR (CH_3OD , 400 MHz) δ : 3.59 (1H, m, H-3), 5.60 (1H d, $J = 4.8$ Hz, H-6), 3.85 (1H, brs, H-7), 0.68 (3H s, H-18), 0.97 (3H s, H-19), 0.93 (3H t, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.83 (3H d, $J = 8.0$ Hz, H-26), 0.80 (3H d, $J = 8.0$ Hz, H-27), 0.88 (3H t, $J = 6.8$ Hz, H-29); ^{13}C NMR (CH_3OD , 100 MHz) δ : 37.6 (C-1), 31.6 (C-2), 71.6 (C-3), 42.2 (C-4), 146.5 (C-5), 124.1 (C-6), 65.6 (C-7), 37.7 (C-8), 42.5 (C-9), 37.2 (C-10), 20.9 (C-11), 39.4 (C-12), 42.3 (C-13), 49.6 (C-14), 26.1 (C-15), 28.5 (C-16), 55.9 (C-17), 11.8 (C-18), 18.5 (C-19), 36.3 (C-20), 18.9 (C-21), 33.9 (C-22), 29.9 (C-23), 46.0 (C-24), 24.5 (C-25), 19.2 (C-26), 20.0 (C-27), 23.2 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献^[11]报道一致, 因此确定化合物 17 为豆甾-5-烯-3 β , 7 α -二醇 (stigmast-5-en-3 β , 7 α -diol)。

化合物 18 白色粉末 (氯仿) mp. 283 ~ 284 °C, 分子式为 $C_{35}H_{60}O_6$, 其 1H NMR 和 ^{13}C NMR 图谱与 β -胡萝卜苷的标准图谱完全一致, TLC 上的斑点位置及显色与 β -胡萝卜苷标准品的相同, 且与标准品混合熔点不下降, 所以确定化合物 18 为 β -胡萝卜苷 (daucosterol)。

化合物 19 白色针状结晶 mp. 139 ~ 140 °C, 分子式为 $C_{29}H_{50}O$, EI-MS m/z 414 $[M]^+$, 其 1H NMR 和 ^{13}C NMR 图谱与 β -谷甾醇的标准图谱完全一致, TLC 上的斑点位置及显色与 β -谷甾醇标准品的相同, 且与标准品混合熔点不下降, 因此确定化合物 19 为 β -谷甾醇 (sitosterol)。

致谢: 所有光谱数据均由中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室分析测试中心测定。

参考文献

- 1 Flora of China Editorial Committee of Chinese Academy of Sciences (中科院中国植物志编辑委员会), Flora of China (中国植物志). Beijing: Science Press (北京科学出版社), 2004. 46-51.
- 2 Aiyama R, Nagai H, Noata K, et al. A camptothecin derivative from *Nothapodytes foetida*. *Phytochemistry*, 1988, 27: 3663-3664.
- 3 Angela P, Luisella V, Pierluigi G, et al. Constituents of *Nothapodytes foetida*. *Chem Soc Perkin Transl*, 1995, 2: 1181-1185.
- 4 Wu TS, Leu YL, Hsu HC, et al. Constituents and cytotoxic principles of *Nothapodytes foetida*. *Phytochemistry*, 1995, 39: 383-385.
- 5 Wu TS, Chan YY, Leu YL, et al. Nothapodytin A and Nothapodytin B from *Nothapodytes foetida*. *Phytochemistry*, 1996, 42: 907-908.
- 6 Srinivas KVNS, Biswanath D. 9-Methoxy-20-O-acetylcampthecin, a minor new alkaloid from *Nothapodytes foetida*. *Biochem Syst Ecol* 2003, 31: 85-87.
- 7 Wu SF, Hesien PW, Wu CC, et al. Camptothecinoids from the seeds of Taiwanese *Nothapodytes foetida*. *Molecules* 2008, 13: 1361-1371.
- 8 Ramesha BT, Amna T, Ravikanth G, et al. Prospecting for camptothecins from *Nothapodytes nimmonian* in the western Ghats, South India: identification of high-yielding sources of camptothecin and new families of camptothecins. *J Chromatogr Sci* 2008, 46: 362-368.
- 9 Ma YM, Shi QH, Yang K. Chemical constituents of stem bark from *Periplocasium*. *Chem Nat Comp* 2007, 43: 497-498.
- 10 Pettit GR, Numata A, Cragg GM, et al. Isolation and structures of schleicherastatins 1-7 and schleicheols 1 and 2 from the teak forest medicinal tree *Schleichera oleosa*. *J Nat Prod*, 2000, 63: 72-78.

(下转第 1627 页)

- 4 Strobel GA, Stierle A, Stierle D. *Taxomyces andreanoe* a proposed new taxol for a bulbili-ferous hyphomycete associated with Pacific Yew (*Taxus brevifolia*). *Mycotaxon*, 1993, 47: 71-80.
- 5 Duan LL(段丽丽), Chen HR(陈鸿锐), Chen JP(陈杰鹏), et al. Screening the high-yield paclitaxel producing strain *Alternaria alternate* var. *monosporus*. *Chin J Antibiol* (中国抗生素杂志) 2008, 33: 650-652.
- 6 Cheng L(程龙), Ma QM(马奇明), Tao GJ(陶冠军), et al. Systemic identification of a paclitaxel-producing endofungus. *Indus Microbiol*(工业微生物) 2007, 37(4): 23-30.
- 7 Lu LY(卢陆洋), Qing Z(秦竹), Xu JK(徐金库), et al. Production of taxol by an endophytic fungus isolated from *Taxus chinensis* var. *mairei*. *Chin Med Biotechn*(中国医药生物技术) 2010, 5: 202-207.
- 8 Tian RP(田仁鹏), Yang Q(杨桥), Zhou GL(周国玲), et al. Taxonomic study on a taxol producing fungus isolated from bark of *Taxus chinensis* var. *mairei*. *Journal of Wuhan Botanical Research*(武汉植物学研究) 2006, 24: 541-545.
- 9 Hu K(胡凯), Tan F(谈锋), Tang KX(唐克轩), et al. Isolation and screening of endophytic fungi synthesizing taxol from *Taxus chinensis* var. *mairei*. *J Southwest China Normal Univ*(西南师范大学学报) 2006, 31: 134-137.
- 10 Kang JC(康冀川), Jin R(靳瑞), Lei BX(雷邦星), et al. Recent research advances on endophytic fungi producing taxol. *Mycosystema*(菌物学报) 2011, 30: 168-179.

(上接第 1609 页)

- 11 Shrestha S, Park JH, Lee DY, et al. Constituents of *Machilus thunbergii* Bark and Inhibition of Cyclin-dependent Kinases (CDKs) by Procyanidin B2. *J Korean SocAppl Bi* 2011, 54: 998-1003.
- 12 Jacques K, Alain LM, Muhammad I, et al. Sigmoidal F and propyloxyamyrin, two new triterpenoid derivatives from *Erythrina sigmoidea* (Fabaceae). *Z Naturforsch*, 2008, 63b: 101-104.
- 13 Khaled MM, Mostafa AF, Katsuyoshi M, et al. A new norlignan glycoside from *Cestrum diurnum* L. *Arkivoc*, 2007, xiii: 63-70.
- 14 Yang ZY, Wei YF, Zhou ZH, et al. Chemical constituents in fractions with vasoactive activity from leaves of *Magnolia officinalis*. *Chin Tradit Herb Drugs* 2013, 44: 260-264.
- 15 Wang GK, Lin BB, Liu XX, et al. Phenolic constituents from the leaves of *Bombax malabaricum*. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发) 2012, 24: 336-338, 341.
- 16 Yang MC, Lee KH, Kim KH, et al. Lignan and terpene constituents from the aerial parts of *Saussurea pulchella*. *Arch Pharm Res* 2007, 30: 1067-1074.
- 17 Wu ZJ(吴志军), Ouyang MA(欧阳明安), Yang CR(杨崇仁). Polyphenolic constituents of *Salvia sonchifolia*. *Acta Botanica Yunnan*(云南植物研究) 1999, 21: 393-398.
- 18 Liu RM, Sun QH, Sun AL, et al. Isolation and purification of coumarin compounds from *Cortex fraxinus* by high-speed counter-current chromatography. *J Chromatogr A*, 2005, 1072: 195-199.
- 19 David M, Francois B, Robert HB. Stereo selective syntheses of isomers of 3, 7-dimethylnonadecane, a sex pheromone of the alfalfa blotch leafminer (*Agromyza frontella* (Rondani)). *Can J Chem*, 1991, 69: 1100-1106.
- 20 Ezell EL, Smith LL. 1H- and 13C NMR Spectra of Camptothecin and derivatives. *J Nat Prod* 1991, 54: 1645-1650.
- 21 Pirillo A, Verotta L, Gariboldi P, et al. Constituents of *Nothapodytes foetida*. *J Chem Soc Perkin Transl*, 1995, 583-587.
- 22 Lin LZ, Cordell GA. 13C NMR Assignments of camptothecin and 10-hydroxy- camptothecin. *J Nat Prod*, 1990, 53: 186-189.
- 23 Zhang WK(张维库), Zhang XQ(张晓琦), Ye WC(叶文才). Chemical constituents of the aerial parts of *Euphorbia sororia*. *J China Pharm Univ*(中国药科大学学报) 2007, 38: 315-319.