

团花树皮的化学成分研究

徐晓俞^{1,2}, 李尚真¹, 宋启示^{1*}

¹中国科学院西双版纳热带植物园 热带植物资源开放实验室, 昆明 650223; ²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 采用硅胶、MCI 和 Sephadex LH-20 层析方法对团花树皮的化学成分进行分离纯化, 运用现代波谱技术鉴定了 10 个化合物: 4-羧基-3-羟基-5-甲基苯基 3-甲氧基-4-羟基-5-甲基苯甲酸酯 (1), 谷甾醇-3-O-(6'-O-棕榈酰基)- β -D-葡萄糖苷 (2), 喹诺酸-3-O- α -L-鼠李糖苷 (3), clethric acid (4), 常春藤苷元 (5), 钩藤苷元 C (6), morolic acid (7), 咖啡酸甲酯 (8), 卡丹宾 (9) 和 3 α -二氢卡丹宾 (10)。其中化合物 1 为一个新的酚性成分, 化合物 2~8 首次从该属植物中分离得到。

关键词: 树皮; 化学成分; 4-羧基-3-羟基-5-甲基苯基 3-甲氧基-4-羟基-5-甲基苯甲酸酯

中图分类号: R284.2; Q946.91

文献标识码: A

Chemical Constituents of the Bark of *Anthocephalus chinensis*

XU Xiao-yu^{1,2}, LI Shang-zhen¹, SONG Qi-shi^{1*}

¹Laboratory of Tropical Plant Resource Sciences, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223, China; ²Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Ten compounds were isolated and purified from the bark of *Anthocephalus chinensis* by column chromatography on silica gel, MCI and Sephadex LH-20, and their structures were elucidated as 4-carboxy-3-hydroxy-5-methylphenyl 3-methoxy-4-hydroxy-5-methylbenzoate (1), sitosterol-3-O-(6'-O-palmitoyl)- β -D-glucoside (2), quinovic acid-3-O- α -L-rhamnopyranoside (3), clethric acid (4), hederagenin (5), uncargenin C (6), morolic acid (7), caffeic acid methyl ester (8), cadambine (9), and 3 α -dihydrocadambine (10) by modern spectroscopic methods. Compound 1 was a new phenolic compound, and compounds 2-8 were obtained from *Anthocephalus* plants for the first time.

Key words: *Anthocephalus chinensis*; bark; chemical constituent; 4-carboxy-3-hydroxy-5-methylphenyl 3-methoxy-4-hydroxy-5-methylbenzoate

团花 (*Anthocephalus chinensis* (Lam.) Rich. ex Walp.) 别名黄梁木, 为茜草科团花属植物。团花是常绿或落叶大乔木, 是一种速生树种, 生长非常迅速, 10 年左右即可成胸径 40~50 cm 的大径级木材, 在 1972 年第七届世界林业会上, 被称为“奇迹树”^[1]。团花树皮在印度古医“阿优吠陀 (Ayurvedo)”经中用于治疗蛇咬伤、解热退烧、发烧、贫血、霍乱等多种疾病^[2]。经现代印度植物学家整理和研究, 印度的传统医药及民间药中团花属植物可用于医学美容和治疗损容性皮肤病^[3]。现在, 随着对团花研究的不断深入, 国内外学者报道了团花很多方面的生物活性, 如抗氧化, 降血糖和降血脂等多种活性^[4]。国内外学者对团花的化学成分进行了大

量研究, 从团花的树皮、枝叶、根、种子等部分分离到 50 多种化合物, 主要为三萜及其皂苷类、环烯醚萜类及生物碱类等成分^[2,5-4]。

本文对团花树皮的化学成分进行了研究, 分离鉴定了 10 种化合物, 其中 5 种为三萜类成分, 2 种为生物碱类成分。分别为: 4-羧基-3-羟基-5-甲基苯基 3-甲氧基-4-羟基-5-甲基苯甲酸酯 (1), 谷甾醇-3-O-(6'-O-棕榈酰基)- β -D-葡萄糖苷 (2), 喹诺酸-3-O- α -L-鼠李糖苷 (3), clethric acid (4), 常春藤苷元 (5), 钩藤苷元 C (6), morolic acid (7), 咖啡酸甲酯 (8), 卡丹宾 (9) 和 3 α -二氢卡丹宾 (10)。其中化合物 1 为一个新的酚性成分, 化合物 2~8 首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

熔点在 XTRC-1 显微熔点仪上测定; 核磁共振谱用 Bruker AV-400、DRX-500 及 Avance III-600 超

收稿日期: 2010-12-22

接受日期: 2011-04-29

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目子课题 (KSCX2-YW-R-132; KSCX2-EW-R-15), 国家 863 项目子课题 (2007AA021504)

* 通讯作者 E-mail: songqs@xtbg.ac.cn

导核磁共振仪测定,内标为 TMS; EI-MS 用 Waters AutoSpec Premier P776 双聚焦三扇型磁质谱仪测定,ESI-MS 用 API QSTAR Pulsar 液相四极杆飞行时间质谱仪测定。柱层析硅胶(200~300 目)、薄层层析硅胶板(50 mm × 100 mm)均为青岛海洋化工厂生产;反相柱色谱填料使用 MCI;凝胶材料使用 Sephadex LH-20。

团花树皮,2006 年 7 月采集于西双版纳热带植物园,由中国科学院西双版纳热带植物园宋启示研究员鉴定为茜草科植物团花 *Anthocephalus chinensis* L. 的干燥树皮,凭证标本存放于中国科学院西双版纳热带植物园。

2 提取与分离

将团花树皮晒干,称重得 250 kg,粉碎。用 90% 甲醇浸提,方法如下:加热回流提取 3 次,每次 12 h,将所得提取液合并、过滤、减压蒸干,得甲醇浸膏共 30 kg,本实验取用 10 kg。将甲醇浸膏用水搅拌均匀后依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取,每种溶剂各萃取 4 次,分别得到石油醚部分 130 g,氯仿部分 334 g,正丁醇部分 3143 g。将氯仿部分经硅胶柱(200~300 目,3kg)层析,以氯仿-甲醇(*v/v*,9:1;8:2;7:3;6:4;5:5)梯度洗脱得到五个组份(Fr. 1~Fr. 5)。Fr. 1 再上硅胶柱,以氯仿-甲醇(*v/v*,98:2)梯度洗脱得到 Fr. 1.1,Fr. 1.1 再上硅胶柱,以氯仿-甲醇梯度洗脱,经 Sephadex LH-20(氯仿:甲醇 1:1)纯化,得到化合物 7(138.8 mg),8(118.4 mg);以氯仿-甲醇(*v/v*,95:5)梯度洗脱得到 Fr. 1.2,Fr. 1.2 再上硅胶柱,以氯仿-甲醇梯度洗脱,经 Sephadex LH-20(氯仿:甲醇 = 1:1)纯化,得到化合物 4(608.6 mg),5(1710.3 mg),6(329.8 mg);以氯仿-甲醇(*v/v*,92:8)洗脱得到 Fr. 1.3,Fr. 1.3 再上硅胶柱,以氯仿-甲醇梯度洗脱,经 Sephadex LH-20(氯仿:甲醇 = 1:1)纯化,得到化合物 2(142.1 mg),3(403.1 mg)。Fr. 2 再上硅胶柱,以氯仿-甲醇(*v/v*,85:15)梯度洗脱得到 Fr. 2.1,Fr. 2.1 再上硅胶柱,以氯仿-甲醇梯度洗脱,经 Sephadex LH-20(氯仿:甲醇 1:1)纯化,得到化合物 1(89.9 mg);以氯仿-甲醇(*v/v*,80:20)洗脱得到 Fr. 2.2,Fr. 2.2 再上硅胶柱,以氯仿-甲醇梯度洗脱,经 Sephadex LH-20(氯仿:甲醇 1:1)纯化,得到化合物 9(740.7 mg),10(142.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 无色针状晶体(甲醇),ESI-MS: *m/z*

331 $[M-H]^-$, HRESI-MS: *m/z* 331.0814 $[M-H]^-$ ($C_{17}H_{15}O_7$, calc. 331.0817)。计算其不饱和度为 10。

表 1 化合物 1 的 1H 和 ^{13}C NMR 数据(CD_3OD , 400 MHz)

Table 1 1H and ^{13}C NMR data of 1 in CD_3OD (400 MHz)

No.	δ_C	δ_H
1	114.9 (s)	
2	97.8 (d)	6.35 (br s)
3	160.5 (s)	
4	161.6 (s)	
5	139.9 (s)	
6	110.2 (d)	6.30 (br s)
7 (COO)	168.3 (s)	
1'	154.3 (s)	
2'	108.3 (d)	6.50 (d, <i>J</i> = 2.0 Hz)
3'	164.6 (s)	
4'	116.7 (s)	
5'	144.4 (s)	
6'	116.0 (d)	6.44 (d, <i>J</i> = 2.0 Hz)
7' (COOH)	175.9 (s)	
3-OCH ₃	56.4 (q)	3.81 (s)
5-CH ₃	20.0 (q)	2.32 (s)
5'-CH ₃	23.6 (q)	2.61 (s)

1H NMR 低场区 4 个信号 δ_H 6.30、6.35、6.44 和 6.50,以及 ^{13}C NMR 低场区的 14 个信号 δ_C 97.8、108.3、110.2、114.9、116.0、116.7、139.9、144.4、154.3、160.5、161.6、164.6、168.3 和 175.9,提示分子中可能含有苯环(见表 1)。根据 HSQC 谱, 1H NMR 谱中的 δ_H 3.81 (3H, s)、2.32 (3H, s) 和 2.61 (3H, s) 分别对应于 ^{13}C NMR 谱中的 δ_C 56.4 (q)、20.0 (q) 和 23.6 (q),为 1 个甲氧基和 2 个甲基信号。结合 DEPT 谱, ^{13}C NMR 谱中的 δ_C 168.3 (s), 175.9 (s) 为两个羧基碳信号,其中 δ_C 168.3 (s) 的羧基被酯化; δ_C 154.3、160.5、161.6 和 164.6 为 4 个与含氧基团相连的季碳;分子中还有 4 个季碳信号 δ_C 139.9、144.4、114.9 和 116.7。根据 DEPT、 1H 和 ^{13}C NMR 谱数据,结合分子不饱和度,可知化合物 1 应含有两个四取代的苯环。HMBC 谱中显示 δ_H 2.32 与 δ_C 139.9 (s)、110.2 (d) 相关, δ_H 2.61 与 δ_C 116.0 (d)、116.7 (s) 和 144.4 (s) 相关,推断两个甲基分别连接在 δ_C 139.9 (s) 和 144.4 (s) 上; δ_H 3.81 与 δ_C 160.5 (s) 的相关,提示甲氧基连在 δ_C

160.5 (s) 上; δ_{H} 6.30 和 6.35 分别与 δ_{C} 114.9 (s) 和 168.3 (s) 相关, 提示该羰基连接在 δ_{C} 114.9 (s) 上, 而另一羰基 δ_{C} 175.9 (s) 则连接在 δ_{C} 116.7 (s) 上。综上所述, 推断出化合物 1 的结构如图 1 所示, 命名为 4-carboxy-3-hydroxy-5-methylphenyl 3-methoxy-4-hydroxy-5-methylbenzoate。

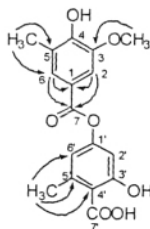


图 1 化合物 1 的主要 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlations of 1

化合物 2 白色粉末(甲醇), mp. 151 ~ 154 °C, 分子式为 $\text{C}_{51}\text{H}_{90}\text{O}_7$ 。EI-MS: m/z 414 $[\text{M}-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOC}_6\text{H}_{10}\text{O}_4]^+$, 396 $[\text{M}-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOC}_6\text{H}_{11}\text{O}_5]^+$, 256 $[\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2]^+$, 239 $[\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}]^+$, 185, 129, 73。碎片峰中的系列峰与棕榈酸 EI-MS 图谱一致, 显示含有棕榈酸。 ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 400 MHz) δ : 5.49 (1H, br s, H-6), 4.95 (1H, d, $J = 10.4$ Hz, H-1'), 4.48 (1H, br s, H-6'a), 4.02 (1H, br s, H-6'b), 3.85 (1H, m, H-3), 2.59 (1H, t, $J = 11.6$ Hz, H-2''), 1.24 ~ 1.27 (br s, $(\text{CH}_2)_n$), 1.00 (3H, s, H-19), 0.98 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.86 (12H, br s, $(\text{CH}_3)_4$), 0.65 (3H, s, H-18); ^{13}C NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 100 MHz) δ : 37.7 (t, C-1), 28.6 (t, C-2), 80.7 (d, C-3), 39.5 (t, C-4), 141.1 (s, C-5), 121.8 (d, C-6), 32.1 (t, C-7), 32.1 (d, C-8), 50.4 (d, C-9), 36.9 (s, C-10), 21.4 (t, C-11), 39.5 (t, C-12), 42.5 (s, C-13), 56.9 (d, C-14), 24.6 (t, C-15), 29.6 (t, C-16), 56.4 (d, C-17), 12.0 (q, C-18), 19.5 (q, C-19), 36.5 (d, C-20), 19.1 (q, C-21), 34.5 (t, C-22), 26.4 (t, C-23), 46.1 (d, C-24), 29.6 (d, C-25), 20.0 (q, C-26), 19.5 (q, C-27), 23.4 (t, C-28), 12.2 (q, C-29), 173.6 (s, C-1'), 34.5 (t, C-2'), 25.4 (t, C-3'), 29.5 ~ 30.1 (t, C-4' ~ C-13'), 32.2 (t, C-14'), 23.0 (t, C-15'), 14.3 (q, C-16'), 3-O-Glu: 100.8 (d, C-1'), 78.0 (d, C-2'), 79.8 (d, C-3'), 71.6 (d, C-4'), 74.8 (d, C-5'), 64.6 (t, C-6')。根据以上数据鉴定化合物 2 为谷甾醇-3-O-(6'-O-棕榈酰

基)- β -D-葡萄糖苷^[5]。

化合物 3 白色粉末(甲醇), mp. 260 ~ 263 °C, 分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_9$ 。 ^1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 5.61 (1H, br s, H-12), 4.71 (1H, br s, H-1'), 3.81 (1H, m, H-2'), 3.72 (1H, m, H-4'), 3.69 (1H, m, H-3'), 3.64 (1H, m, H-5'), 3.05 (1H, dd, $J = 11.3, 4.5$ Hz, H-3), 2.24 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-18), 1.23 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-6'), 0.97 (3H, s), 0.91 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-29), 0.91 (3H, s), 0.90 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.78 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-30); ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 39.8 (t, C-1), 26.6 (t, C-2), 90.3 (d, C-3), 37.8 (s, C-4), 56.6 (d, C-5), 19.4 (t, C-6), 37.9 (t, C-7), 39.9 (s, C-8), 48.0 (d, C-9), 39.9 (s, C-10), 23.8 (t, C-11), 130.4 (d, C-12), 133.8 (s, C-13), 57.2 (s, C-14), 26.4 (t, C-15), 25.7 (t, C-16), 48.5 (s, C-17), 55.5 (d, C-18), 38.3 (d, C-19), 40.3 (d, C-20), 31.2 (t, C-21), 37.6 (t, C-22), 28.7 (q, C-23), 18.1 (q, C-24), 16.9 (q, C-25), 19.1 (q, C-26), 179.0 (s, C-27), 181.5 (s, C-28), 17.8 (q, C-29), 21.5 (q, C-30), 3-O-Rha: 104.3 (d, C-1'), 72.5 (d, C-2'), 72.4 (d, C-3'), 74.1 (d, C-4'), 69.9 (d, C-5'), 17.0 (q, C-6')。以上数据与文献报道^[6]一致, 故化合物 3 鉴定为喹诺酸-3-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物 4 无色针状结晶(甲醇), mp. 284 ~ 287 °C, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_6$ 。 ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 400 MHz) δ : 5.60 (1H, m, H-12), 4.38 (1H, m, H-3), 4.86 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-23a), 4.64 (1H, d, $J = 11.28$ Hz, H-24), 4.23 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-23b), 3.96 (1H, d, $J = 11.28$ Hz, H-24), 3.04 (1H, s, H-18), 1.77 (3H, s, H-26), 1.42 (3H, s, H-27), 1.10 (3H, s, H-25), 1.09 (3H, s, H-29), 0.99 (3H, s, H-30); ^{13}C NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 100 MHz) δ : 38.9 (t, C-1), 28.2 (t, C-2), 74.4 (d, C-3), 47.0 (s, C-4), 48.0 (d, C-5), 19.4 (t, C-6), 33.7 (t, C-7), 40.4 (s, C-8), 48.3 (d, C-9), 37.0 (s, C-10), 24.3 (t, C-11), 128.0 (d, C-12), 140.0 (s, C-13), 42.1 (s, C-14), 29.3 (t, C-15), 26.4 (t, C-16), 48.6 (s, C-17), 54.6 (d, C-18), 72.7 (d, C-19), 42.4 (d, C-20), 27.0 (t, C-21), 38.5 (t, C-22), 63.5 (t, C-23), 63.3 (t, C-24), 16.0 (q, C-25), 17.1 (q, C-26), 24.7 (q, C-27), 180.7 (s, C-28), 27.1 (q, C-29), 16.8 (q, C-30)。以上数据与文献报道^[7]基本一致, 故化合物 4 鉴定为 clethric

acid.

化合物 5 无色针状晶体(甲醇), mp. 332 ~ 334 °C, 分子式为 $C_{30}H_{48}O_4$. 1H NMR (C_5D_5N , 500 MHz) δ : 5.48 (1H, br s, H-12), 4.22 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-3), 4.19 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-23a), 3.71 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-23b), 3.29 (1H, dd, J = 13.8, 3.9 Hz, H-5), 1.22 (3H, s, H-24), 1.04 (3H, s, H-25), 1.03 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, s, H-27), 0.96 (3H, s, H-29), 0.92 (3H, s, H-30); ^{13}C NMR (C_5D_5N , 125 MHz) δ : 38.8 (t, C-1), 27.7 (t, C-2), 73.5 (d, C-3), 42.9 (s, C-4), 48.7 (d, C-5), 18.6 (t, C-6), 33.0 (t, C-7), 39.8 (s, C-8), 48.2 (d, C-9), 37.3 (s, C-10), 23.9 (t, C-11), 122.6 (d, C-12), 144.9 (s, C-13), 42.2 (s, C-14), 28.4 (t, C-15), 23.7 (t, C-16), 46.7 (s, C-17), 42.0 (d, C-18), 46.5 (t, C-19), 31.0 (s, C-20), 34.2 (t, C-21), 33.2 (t, C-22), 68.0 (t, C-23), 13.2 (q, C-24), 16.0 (q, C-25), 17.5 (q, C-26), 26.2 (q, C-27), 180.2 (s, C-28), 33.3 (q, C-29), 23.8 (q, C-30). 以上数据与文献报道^[24]一致, 故化合物 5 鉴定为常春藤苷元。

化合物 6 白色颗粒晶体(氯仿-甲醇), mp. 315 ~ 316 °C, 分子式为 $C_{30}H_{50}O_5$. 1H NMR (C_5D_5N , 500 MHz) δ : 5.58 (1H, br s, H-12), 5.05 (1H, br s, H-6), 4.39 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-23a), 4.27 (1H, dd, J = 11.5, 4.1 Hz, H-3), 4.03 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-23b), 3.59 (1H, br s, H-5), 3.33 (1H, dd, J = 13.9, 4.1 Hz, H-18), 1.71 (3H, s, H-24), 1.66 (3H, s, H-25), 1.62 (3H, s, H-26), 1.25 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-30), 0.92 (3H, s, H-29); ^{13}C NMR (C_5D_5N , 125 MHz) δ : 41.1 (t, C-1), 28.1 (t, C-2), 73.3 (d, C-3), 44.1 (s, C-4), 49.3 (d, C-5), 67.6 (t, C-6), 41.1 (t, C-7), 39.2 (s, C-8), 48.8 (d, C-9), 37.0 (s, C-10), 23.8 (t, C-11), 123.0 (d, C-12), 144.3 (s, C-13), 42.7 (s, C-14), 28.4 (t, C-15), 24.0 (t, C-16), 46.7 (s, C-17), 42.1 (d, C-18), 46.5 (t, C-19), 31.0 (s, C-20), 34.3 (t, C-21), 33.3 (t, C-22), 67.1 (t, C-23), 14.8 (q, C-24), 17.5 (q, C-25), 18.7 (q, C-26), 26.3 (q, C-27), 180.3 (s, C-28), 33.3 (q, C-29), 23.8 (q, C-30). 以上数据与文献报道^[19]一致, 故化合物 6 鉴定为钩藤苷元 C。

化合物 7 白色针状晶体(丙酮), mp. 269 ~ 271 °C, 分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$. 1H NMR (C_5D_5N , 600 MHz) δ : 5.32 (1H, s, H-19), 5.23 (1H, br s, OH),

3.62 (1H, br s, H-5), 3.48 (1H, dd, J = 9.6, 6.3 Hz, H-3), 0.82 ~ 2.72 (23H, m), 1.23 (3H, s), 1.15 (3H, s), 1.08 (3H, s), 1.05 (3H, s), 1.03 (3H, s), 0.96 (3H, s), 0.84 (3H, s); ^{13}C NMR (C_5D_5N , 150 MHz) δ : 40.0 (t, C-1), 27.0 (t, C-2), 78.5 (d, C-3), 39.8 (s, C-4), 56.5 (d, C-5), 19.2 (t, C-6), 35.5 (t, C-7), 41.5 (s, C-8), 52.0 (d, C-9), 38.0 (s, C-10), 21.8 (t, C-11), 28.8 (t, C-12), 42.2 (d, C-13), 43.5 (s, C-14), 30.5 (t, C-15), 34.8 (t, C-16), 49.1 (s, C-17), 139.5 (s, C-18), 132.5 (d, C-19), 32.9 (s, C-20), 34.7 (t, C-21), 34.6 (t, C-22), 29.1 (q, C-23), 16.9 (q, C-24), 16.8 (q, C-25), 17.4 (q, C-26), 15.9 (q, C-27), 179.7 (s, C-28), 31.3 (q, C-29), 29.8 (q, C-30). 以上数据与文献报道^[24]一致, 故化合物 7 鉴定为 morolic acid。

化合物 8 无色颗粒晶体(甲醇), mp. 161 ~ 163 °C, 分子式为 $C_{10}H_{10}O_4$. 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.56 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 7.03 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 6.93 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6), 6.78 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.28 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 3.74 (3H, s, OCH_3); ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 127.6 (s, C-1), 114.8 (d, C-2), 146.8 (s, C-3), 149.6 (s, C-4), 115.1 (d, C-5), 122.9 (d, C-6), 146.9 (d, C-7), 116.5 (d, C-8), 169.8 (s, C-9), 52.0 (q, OCH_3). 以上数据与文献^[21]基本一致, 故鉴定化合物 8 为咖啡酸甲酯。

化合物 9 白色片状结晶(甲醇), mp. 215 ~ 217 °C, 分子式为 $C_{27}H_{32}N_2O_{10}$. 1H NMR (C_5D_5N , 400 MHz) δ : 7.69 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-12), 7.64 (1H, s, H-17), 7.55 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-9), 7.50 (1H, dd, J = 7.6, 7.3 Hz, H-11), 7.24 (1H, dd, J = 8.0, 7.3 Hz, H-10), 5.76 (1H, d, J = 9.2 Hz, H-21), 5.08 ~ 5.17 (4H, m, H-1' ~ 4'), 4.43 (1H, m, H-19), 3.57 (3H, s, OCH_3), 2.09 (2H, m, H-14), 1.77 (1H, m, H-20); ^{13}C NMR (C_5D_5N , 100 MHz) δ : 134.2 (s, C-2), 91.6 (s, C-3), 52.5 (t, C-5), 22.3 (t, C-6), 110.4 (s, C-7), 126.5 (s, C-8), 119.4 (d, C-9), 119.4 (d, C-10), 122.4 (d, C-11), 112.2 (d, C-12), 137.9 (s, C-13), 25.9 (d, C-15), 110.7 (s, C-16), 152.9 (d, C-17), 59.0 (t, C-18), 73.4 (d, C-19), 97.8 (d, C-21), 167.1 (s, C = O), 51.1 (q, OCH_3), 21-O-Glu: 102.7 (d, C-1'), 74.9 (d, C-2'), 78.5 (d, C-3'), 71.9 (d, C-4'), 78.5 (d, C-5'), 63.1 (t, C-6'). 以上数据与文

献^[22]一致,故鉴定化合物9为卡丹宾。

化合物10 无定形粉末(甲醇), mp. 179 ~ 184 °C, 分子式为 $C_{27}H_{34}N_2O_{10}$, 1H NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.54 (1H, s, H-17), 7.38 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-9), 7.30 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-12), 7.05 (1H, t, J = 7.5 Hz, H-11), 6.98 (1H, t, J = 7.5 Hz, H-10), 5.54 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-21), 4.80 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 4.35 (1H, m, H-3), 3.98 (1H, d, J = 12.5 Hz, H-19), 3.83 (1H, d, J = 12.2 Hz, 1.8 Hz, H-6'), 3.79 (3H, s, OCH_3), 3.65 (1H, dd, J = 12.3, 7.0 Hz, H-6'), 3.64 (1H, br d, J = 6.0 Hz, H-5a), 3.40 (1H, dd, J = 8.9, 8.9 Hz, H-3'), 3.34 (1H, ddd, J = 8.0, 8.0, 2.2 Hz, H-5'), 3.30 (1H, dd, J = 8.9, 8.0 Hz, H-4'), 3.29 (1H, dd, J = 9.0, 7.8 Hz, H-2'), 3.17 (1H, m, H-18a), 3.14 (1H, m, H-18b), 3.08 (2H, m, H-5b, 6a), 2.76 (1H, br s, H-6b), 2.73 (1H, br s, H-15), 2.42 (1H, br d, J = 14.5 Hz, H-14a), 2.05 (1H, m, H-20), 1.87 (1H, m, H-14b); ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 138.2 (s, C-2), 64.8 (s, C-3), 56.2 (t, C-5), 22.7 (t, C-6), 108.4 (s, C-7), 128.0 (s, C-8), 118.8 (d, C-9), 120.1 (d, C-10), 122.5 (d, C-11), 112.3 (d, C-12), 138.2 (s, C-13), 36.3 (t, C-14), 34.0 (d, C-15), 111.0 (s, C-16), 153.7 (d, C-17), 59.5 (t, C-18), 66.2 (d, C-19), 44.2 (d, C-20), 97.8 (d, C-21), 169.3 (C = O), 52.2 (OCH_3), 21- O -Glu: 101.2 (d, C-1'), 74.5 (d, C-2'), 78.3 (d, C-3'), 71.0 (d, C-4'), 77.9 (d, C-5'), 62.3 (t, C-6')。以上数据与文献^[23]基本一致,故鉴定化合物10为3 α -二氢卡丹宾。

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

- Zhu GL (朱桂兰). Fast-growing tree special: *Anthocephalus chinensis*. *Forest Invent Plan* (云南林业调查规划), 1993, (4): 58-59.
- Wei H (韦宏). Iridoids from the Bark of *Anthocephalus chinensis* (A. cadamba). *Guangxi Sci* (广西科学), 1999, 6 (2): 111-114.
- Jin JN (金久宁), Wu JL (吴菊兰), Xie X (谢秀), et al. Study of traditional medicinal drugs cosmetic herbs. *Chin J Aesthetic Med* (中国美容医学), 2001, 10 (1): 16-19.
- Kumar V, Khanna AK, Khan MM, et al. Hypoglycemic, lipid lowering and antioxidant activities in root extract of *Anthocephalus indicus* in alloxan induced diabetic rats. *Indian J Clin Biochem*, 2009, 24: 65-69.
- Kitagawa I, Wei H, Nagao S, et al. Indonesian medicinal plants. 14. Characterization of 3'- O -caffeoylsirosides, a new secoiridoid glucoside, and kelampayosides A and B, two new phenolic apioglucosides, from the bark of *Anthocephalus chinensis* (Rubiaceae). *Chem Pharm Bull*, 1996, 44: 1162-1167.
- Handa SS, Gupta SK, Vasisht K, et al. Quinoline alkaloids from *Anthocephalus chinensis*. *Planta Med*, 1984, 50: 358.
- Brown RT, Fraser SB. *Anthocephalus* alkaloids-cadambine and 3 α -dihydrocadambine. *Tetrahedron Lett*, 1974, 15: 1957-1959.
- Brown RT, Fraser SB, Banerji J. *Anthocephalus* alkaloids-isodihydrocadambine. *Tetrahedron Lett*, 1974, 15: 3335-3338.
- Brown RT, Chapple CL. *Anthocephalus* alkaloids-3 β -dihydrocadambine and 3 β -isodihydrocadambine. *Tetrahedron Lett*, 1976, 17: 2723-2724.
- Brown RT, Chapple CL. *Anthocephalus* alkaloids-cadamine and isocadamine. *Tetrahedron Lett*, 1976, 17: 1629-1630.
- Zhou H, He HP, Kong NC, et al. Indole alkaloids from the leaves of *Anthocephalus chinensis*. *Helv Chim Acta*, 2008, 91: 2148-2152.
- Liu LL, Di YT, Zhang QA, et al. Aminocadambines A and B, two novel indole alkaloids from *Neolamarckia cadamba*. *Tetrahedron Lett*, 2010, 51: 5670-5673.
- Sahu NP, Koike K, Jia ZH. Structures of two novel isomeric triterpenoid saponins from *Anthocephalus cadamba*. *Magn Reson Chem*, 1999, 37: 837-842.
- Sahu NP, Koike K, Jia ZH, et al. Triterpene glycosides from the bark of *Anthocephalus cadamba*. *J Chem Res-S*, 2000, 1: 22-23.
- Dong X (董学), Wang GR (王国荣), Yao QQ (姚庆强). Chemical constituents of *Sparganium stoloniferum*. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2008, 43: 63-66.
- Kang WY (康文艺); Shi YY (石渊渊); Hao XJ (郝小江). Quinovic acid triterpenoid saponins from bark of *Mitragyna rotundifolia*. *China J Chin Mat Med* (中国中药杂志), 2007, 32: 2015-2017.
- Takahashi K, Takani M. Studies on constituents of medicinal-plants. 21. constituents of leaves of *clethra-barbinervis* sieb et zucc. 2. and c-13 nuclear magnetic-resonance spectra of 19 α -hydroxyurs-12-en-28-oic acid type of triterpenoids. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26: 2689-2693.
- Zhang ZP (张中朋), Yang ZL (杨中林), Tang DF (唐登峰), et al. Isolation and structure identification of chemical

- constituents from *Stachys Geobombycis*. *Chin Tradit Patent Med*(中成药),2004,26: 1051-1053.
- 19 Yang CJ(杨成金),Zhang J(张峻),Wu DG(吴大刚). Triterpenoids from *Uncaria rhynchophylla*. *Acta Bot Yunnan*(云南植物研究),1995,17: 209-214.
- 20 Zhang P,Hao J,Liu J,*et al.* Efficient synthesis of morolic acid and related triterpenes starting from betulin. *Tetrahedron Lett*,2009,65: 4304-4309.
- 21 Zhao XH(赵晓宏),Chen DH(陈迪华),Si JY(斯建勇),*et al.* Studies on the phenolic acid constituents from chinese medicine “Sheng-Ma”, rhizome of *Cimicifuga foetida* L. . *Acta Pharm Sinica*(药学报),2002,37: 535-538.
- 22 Handa SS,Borris RP,Cordell GA,*et al.* NMR spectral-analysis of cadambine from *Anthocephalus-chinensis*. *J Nat Prod*,1983,46: 325-330.
- 23 Endo K,Oshima Y,Kikuchi H,*et al.* Validity of the oriental medicines . 50. Hypotensive principles of *Uncaria hooks*. *Planta Med*,1983,49: 188-190.