

灯油藤的化学成分研究

鲁亚苏¹, 杨世林^{2*}, 徐丽珍¹, 陈合宾³

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094; 2. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西中医学院, 江西 南昌 330006; 3. 国家生物医学分析中心, 北京 100850)

灯油藤 *Celastrus paniculatus* Willd. 是卫矛科南蛇藤属 *Celastrae* L. 的植物。南蛇藤属植物全世界约有 50 种, 我国约有 30 种, 广泛分布在西南、华南及东北, 其中有 15 种入药, 用于祛风除湿、行气散血、消肿解毒、治疗风湿筋骨疼痛、跌打损伤等。灯油藤味苦、辛, 性平, 有小毒。有祛风止痛、通便、催吐的功效, 在民间用于治疗风湿痹痛、便秘、食积、脘腹胀痛等^[1]。近 20 年来从南蛇藤属植物中分离得到了许多有杀虫或昆虫拒食的成分, 主要是二氢沉香呋喃型倍半萜, 除二氢沉香呋喃型倍半萜外, 从南蛇藤属植物中还分离得到了三萜、二萜、黄酮、生物碱等类型的化合物。本研究报道从灯油藤茎的氯仿部分分离得到 10 个化合物。分别鉴定为雷公藤内酯甲 (wilforlide A, I)、 β -香树脂醇 (β -amyrin, II)、 β -香树脂醇棕榈酸酯 (β -amyrin palmitate, III)、13, 14-dihydroxy-8, 11, 13-podocarpatrien-7-one (IV)、8, 12-dienabieta-11, 14-dione-19-acid (V)、丁香酸 (syringic acid, VI)、对羟基苯甲醛 (4-hydroxybenzaldehyde, VII)、香草酸 (vanillic acid, VIII)、 β -谷甾醇 (β -sterol, IX)、胡萝卜苷 (daucosterol, X)。其中化合物 I、III~VIII 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

药材采自云南, 由西双版纳药品监督管理局李再林研究员鉴定为灯油藤 *C. paniculatus* Willd. 的干燥茎。

Fisher-Johns 熔点测定仪; Zabspec E 质谱仪; INOVA 600 型核磁共振仪 (Varian 公司)。柱色谱硅胶 (200~300 目) 及薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 为青岛海洋化工厂生产。Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司的产品。

2 提取和分离

灯油藤的干燥茎 10 kg 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 1 h。提取液浓缩得总浸膏 230 g, 用适量水将总浸膏混悬依次用石油醚、氯仿-醋酸乙酯、正丁

醇萃取, 分别得萃取物 2、25、28、140 g。

氯仿萃取部分, 上硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱得到 8 个流份, 再经过反复硅胶柱色谱, 经 Sephadex LH-20 纯化, 从第 2 流份分离得到化合物 III, 从第 4 流份中分离得到化合物 II、VIII 和 IX, 从第 5 流份中得到 I、IV 和 V, 从第 6 流份中得到化合物 VI、VII, 从第 8 流份中分离得到化合物 X。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶, mp 318~320 °C, EI-MS m/z : 454 [M]⁺, 436, 421, 395, 46 (100); ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.79, 0.87, 0.93, 0.92, 0.99, 1.08, 1.21 (各 3H, s, 7×CH₃), 3.22 (1H, m, H-3), 4.14 (1H, d, $J=5.4$ Hz, H-22), 5.28 (1H, m, H-12)。以上数据与文献报道一致^[2], 故推断化合物 I 为雷公藤内酯甲 (wilforlide A)。

化合物 II: 白色针晶, mp 196~198 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性, EI-MS m/z : 426 [M]⁺, 411, 218 (100), 203, 189, 175, 135, 109, 93, 81, ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.79, 0.83, 0.87, 0.89, 0.93, 0.95, 0.99, 1.13 (3H, s, 8×CH₃), 3.23 (1H, dd, $J=5.4, 3.6$ Hz), 5.18 (1H, t, $J=6.6$ Hz)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 79.03 (C-3), 121.72 (C-12), 145.23 (C-13)。以上数据与文献数据^[3]对照一致, 故推断化合物 II 为 β -香树脂醇。

化合物 III: 白色腊状物, mp 52~58 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, EI-MS m/z : 664 [M]⁺, 649, 445, 409, 218 (100), 203, 189, 95。¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.79, 0.83, 0.87, 0.89, 0.93, 0.96, 0.99, 1.14 (3H, s, 8×CH₃), 5.18 (1H, t, $J=4.2$ Hz, H-12), 4.51 (1H, t, $J=7.2$ Hz, -CH₂-COO-) 以上数据与文献对照^[4]一致, 故推断化合物 III 为 β -香树脂醇棕榈酸酯。

化合物 IV: 无色针状结晶, 分子式: C₁₇H₂₂O₃。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 363, 3 100~2 600, 1 626, 1 580,

收稿日期: 2006-02-22

作者简介: 鲁亚苏 (1979-), 女, 河南人, 现就读中国协和医科大学, 攻读博士学位, 从事天然产物研究与开发。

Tel: (010) 62899705 E-mail: luyasul@126.com

* 通讯作者 杨世林 Tel: (010) 62899705 E-mail: yangshilin9705@hotmail.com

1 480, 1 250, 1 116, 970, 830; EI-MS m/z : 274[M]⁺ (100), 259, 191, 189, 177; ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 0.94, 0.99, 1.20 (3H×3, s), 6.72 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-11), 7.07 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-12), 5.50 (1H, s, -OH), 12.82 (1H, s, -OH)。 ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 37.97 (C-1), 18.84 (C-2), 41.32 (C-3), 33.24 (C-4), 49.60 (C-5), 36.15 (C-6), 206.60 (C-7), 115.12 (C-8), 148.26 (C-9), 37.77 (C-10), 113.62 (C-11), 120.79 (C-12), 142.81 (C-13), 149.48 (C-14), 32.54 (C-15), 21.37 (C-16), 23.58 (C-17)。以上数据与文献中 13, 14-dihydroxy-8, 11, 13-podocarpatrien-7-one 完全一致^[4], 故推断化合物Ⅳ为 13, 14-dihydroxy-8, 11, 13-podocarpatrien-7-one。

化合物Ⅴ: 黄色针晶, mp 207~209 °C, EI-MS m/z : 330 [M]⁺, 315, 284, 269 (100), 227, 204; ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.08 (3H×2, d, $J=3.6$ Hz, H-16, 17), 1.23, 1.25 (3H×2, s, H-18, 20), 2.95 (1H, sept, H-15), 6.32 (1H, s, H-12)。 ¹³C-NMR (CD₃OH) δ: 38.29 (C-1), 21.12 (C-2), 39.10 (C-3), 45.11 (C-4), 54.96 (C-5), 20.98 (C-6), 28.10 (C-7), 145.11 (C-8), 151.05 (C-9), 40.87 (C-10), 189.49 (C-11), 133.48 (C-12), 154.81 (C-13), 189.72 (C-14), 27.99 (C-15), 22.11 (C-16), 22.11 (C-17), 29.78 (C-18), 181.80 (C-19), 18.97 (C-20)。以上数据与文献数据^[5]完全一致, 故推断化合物Ⅴ为 8, 12-dienabieta-11, 14-dione-19-acid。

化合物Ⅵ: 白色针晶, mp 210 °C。 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 以上数据与文献一致^[7], 故推断化合物Ⅵ为丁香酸。

化合物Ⅶ: 白色针状结晶, mp 115~116 °C。 EI-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 以上数据与文献一致^[8], 故推断化合物Ⅶ为对羟基苯甲醛。

化合物Ⅷ: 白色针晶, mp 212~214 °C。 查阅文

献, 化合物Ⅷ的光谱数据和理化常数与已知化合物香草酸 (vanillic acid) 完全一致^[7], 故确定化合物Ⅷ为香草酸。

化合物Ⅸ: 白色针状结晶, mp 137~138 °C。 该化合物 Liebermann-Burchard 反应阳性。 EI-MS m/z : 414[M]⁺。 与标准品共 TLC, Rf 值完全相同, 将其与 β-谷甾醇对照品混合后测熔点, 混合熔点不下降。 IR 图谱与 β-谷甾醇标准图谱对照基本一致, 故推断化合物Ⅸ为 β-谷甾醇。

化合物Ⅹ: 白色粉末, mp 280~281 °C。 该化合物 Liebermann-Burchard 反应阳性, α-萘酚反应阳性, 将其与胡萝卜苷对照品共 TLC, Rf 值完全相同, 将其与胡萝卜苷对照品混合后测熔点, 混合熔点不下降。 IR 图谱与胡萝卜苷标准图谱对照基本一致, 故推断该化合物为胡萝卜苷。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *Chinese Herb* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Guo F J, Fang P F, Li Y C. Chemical composition of *Tripterygium wilfordii* Hook. f [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1999, 34(3): 210-213.
- [3] Li Y S, Wang Z T, Zhang M, et al. Study on identification of terpenes from *Ligularia kanaizensis* [J]. *Chin Pharm J* (中国药杂志), 2002, 37(5): 12-14.
- [4] Zhang Q Y, Wang X Y, Ying H P, et al. Studies on the chemical constituents of *Carduus crispus* L. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(12): 837-839.
- [5] Yueh H K, Chi C, Ching K L, et al. Six podocarpene-type trinorditerpenes from the bark of *Taiwania cryptomerioides* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(5): 597-599.
- [6] Kozo S, Kimiko N, Noriko W, et al. Diterpene quinoides from *Tripterygium wilfordii* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(3): 731-737.
- [7] Cui Y J, Liu P, Chen R Y. Studies on the active constituents in vine stem of *Spatholobus suberectus* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(2): 121-123.
- [8] Cong P Z, Su K M. *Handbook of Analytical Chemistry-MS Analysis* (分析化学手册-质谱分析) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.

三子养亲汤化学成分的研究

冯宝氏¹, 段礼新^{1,2}, 杨静³, 高明³, 陈蕾³, 王威⁴, 牟红梅¹, 王永奇¹, 裴月湖²

(1. 大连大学生物工程学院, 辽宁 大连 116622; 2. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016;

3. 大连大学医学院, 辽宁 大连 116622; 4. 吉林省中医中药研究院, 吉林 长春 134000)

三子养亲汤出自明代《韩氏医通》, 由白芥子、紫

苏子、莱菔子组成(一般 1:1:1)。三子养亲汤是临