

图1 表二氢羟基马桑毒素的化学结构

Fig. 1 Structure of epidihydrotutin

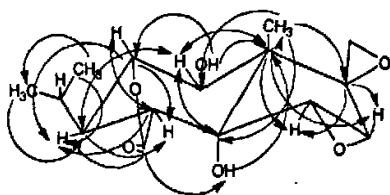


图2 表二氢羟基马桑毒素的HMBC相关谱

Fig. 2 HMBC Correlations of epidihydrotutin

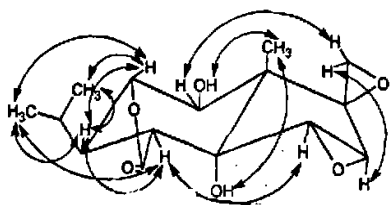


图3 表二氢羟基马桑毒素的NOESY相关谱

Fig. 3 Key NOESY correlations of epidihydrotutin

表2 表二氢羟基马桑毒素的NMR数据(C₅D₅N)Table 2 NMR Data for epidihydrotutin (C₅D₅N)

碳位	Dept 谱	¹ H-NMR(J, Hz)	HMBC	NOESY
1	C			
2	CH	3.99, 2-OH; 7.12(d, J=6.5)	1,3,4,6,13	14
3	CH	5.02(t)	1,5,15	4,9,10
4	CH	2.21(m)	2,3,5,6,8,9, 10,15	3,5,9,10
5	CH	3.28(d, J=4)	1,3,4,6,11,15	4,9
6	C	6-OH; 7.83(s)		
7	CH ₃	1.91(s)	1,2,6,13	2-OH, 6-OH
8	CH	3.39(m)	4,9,10	
9	CH ₃	1.24(d, J=6.5)	4,8,10	4,5
10	CH ₃	1.21(d, J=6.5)	4,8,9	4
11	CH	4.11(d, J=3)	1,6	5
12	CH	3.60(d, J=3)	1,13	14'
13	C			
14	CH ₂	3.08(d, J=4), 3.45(d, J=4)	12,13	2,12
15	C			

致谢:海南师范学院钟崇新教授鉴定样品;北京微量化学研究所肖宏展主任和涂光忠博士进行质谱和核磁共振测试;本校基础实验室测定所有光谱。

References:

- [1] Fu L G. China Higher Plant (中国高等植物) [M]. Qingdao, Qingdao Publishing House, 2001.
- [2] Liu M S. Conservation and utilization of tropical medicine resources of Hainan island [J]. Mol Plant Breeding, 2003, 1(5): 799.
- [3] Wei H, Zeng F J, Lu M Y. Studies on chemical constituents from the root of *Coriaria nepalensis* Wall (*Coriaria sinica* Maxim) [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 1998, 33(9): 688-692.

灰毡毛忍冬中皂苷类成分的研究

贾晓东, 冯 煦*, 董云发, 赵兴增, 王 鸣, 赵友谊, 孙 浩

(江苏省中国科学院植物研究所, 南京中山植物园 江苏省药用植物研究开发中心, 江苏 南京 210014)

摘要:目的 研究灰毡毛忍冬 *Lonicera macranthoides* 花蕾的化学成分。方法 灰毡毛忍冬药材 90%乙醇提取液依次用石油醚和醋酸乙酯萃取, 醋酸乙酯萃取部分反复柱色谱得到化合物。结果 从灰毡毛忍冬花蕾中分离鉴定了6个皂苷类化合物: 3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-4)-β-D-吡喃葡萄糖基(1-3)-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元-28-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-6)-β-D-吡喃葡萄糖酯苷(I)、3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-3)-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元-28-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-6)-β-D-吡喃葡萄糖酯苷(II)、3-O-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元-28-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-6)-β-D-吡喃葡萄糖酯苷(III)、3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-4)-β-D-吡喃葡萄糖基(1-3)-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元(N)、3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-3)-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元(V)、3-O-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-齐墩果酸-28-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-6)-β-D-吡喃葡萄糖酯苷(VI)。结论 化合物

收稿日期: 2007-02-16

基金项目: 江苏省社会发展科技计划(BS2001025)

作者简介: 贾晓东(1981-), 女, 内蒙古包头市人, 2003年7月毕业于中国药科大学, 获学士学位, 现为中国科学院江苏植物研究所在读硕士, 研究方向为药用植物活性成分的研究。

*通讯作者 冯 煦 Tel: (025)84347084 Fax: (025)84347084 E-mail: fengxu@mail.cnbg.net

Ⅱ为首次从忍冬属植物中分得,Ⅳ、Ⅴ为首次从该植物中分得,Ⅵ为首次从该植物中分得的齐墩果酸型皂苷。

关键词:灰毡毛忍冬;常春藤皂苷;齐墩果酸型皂苷

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)10-1452-04

Saponins from flower buds of *Lonicera macranthoides*

JIA Xiao-dong, FENG Xu, DONG Yun-fa, ZHAO Xing-zeng, WANG Ming, ZHAO You-yi, SUN Hao

(Jiangsu Center for Research & Development of Medicinal Plants, Jiangsu Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Nanjing Sun Yat-sen Botanical Garden, Nanjing 210014, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents from flower buds of *Lonicera macranthoides*.

Methods The 90% EtOH extract of *L. macranthoides* was successively extracted with petroleum ether and ethyl acetate. The following compounds (I—VI) were obtained by repeated column chromatography of the ethyl acetate fraction. **Results** Six saponins were isolated from the flower buds of *L. macranthoides* and identified as: 3-O-β-D-glucopyranosyl (1-4)-β-D-glucopyranosyl (1-3)-α-L-rhamnopyranosyl (1-2)-α-L-arabinopyranosyl hederagenin 28-O-β-D-glucopyranosyl-(1-6)-β-D-glucopyranoside (I); 3-O-β-D-glucopyranosyl (1-3)-α-L-rhamnopyranosyl (1-2)-α-L-arabinopyranosyl hederagenin 28-O-β-D-glucopyranosyl-(1-6)-β-D-glucopyranoside (Ⅱ); 3-O-α-L-arabinopyranosyl hederagenin 28-O-β-D-glucopyranosyl-(1-6)-β-D-glucopyranoside (Ⅲ); 3-O-β-D-glucopyranosyl (1-4)-β-D-glucopyranosyl (1-3)-α-L-rhamnopyranosyl (1-2)-α-L-arabinopyranosyl-hederagenin (Ⅳ); 3-O-β-D-glucopyranosyl (1-3)-α-L-rhamnopyranosyl (1-2)-α-L-arabinopyranosyl-hederagenin (Ⅴ); 3-O-α-L-rhamnopyranosyl (1-2)-α-L-arabinopyranosyl oleanolic acid 28-O-β-D-glucopyranosyl-(1-6)-β-D-glucopyranoside (Ⅵ). **Conclusion** Compound Ⅱ is first isolated from the plants of *Lonicera* L., compounds Ⅳ and Ⅴ are isolated from this plant for the first time, and compound Ⅵ is an oleanolic acid saponin isolated from this plant for the first time.

Key words: *Lonicera macranthoides* Hand. -Mazz.; hederagenin saponins; oleanolic acid saponins

灰毡毛忍冬 *Lonicera macranthoides* Hand. -Mazz. 为忍冬科忍冬属植物,具有清热解毒、抗菌消炎的功效,在中医临床及民间广泛应用于痈肿疮疖、喉痹、丹毒、热毒血痢、风热感冒、温热发疹等疾病的治疗。《中国药典》2005年版记载,将其与红腺忍冬、华南忍冬一同列入山银花项下。对其同属植物的研究认为,皂苷类成分为其保肝作用的活性成分^[1]。本实验报道从灰毡毛忍冬中分离得到的6个皂苷化合物,分别为:3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-4)-β-D-吡喃葡萄糖基(1-3)-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元-28-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-6)-β-D-吡喃葡萄糖酯苷(I)、3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-3)-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元-28-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-6)-β-D-吡喃葡萄糖酯苷(Ⅱ)、3-O-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元-28-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-6)-β-D-吡喃葡萄糖酯苷(Ⅲ)、3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-4)-β-D-吡喃葡萄糖基(1-3)-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元(Ⅳ)、3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-3)-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元

(Ⅴ)、3-O-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-齐墩果酸-28-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-6)-β-D-吡喃葡萄糖酯苷(Ⅵ)。其中除化合物I、Ⅱ外均为首次从灰毡毛忍冬中分离得到,化合物Ⅲ为首次从忍冬属植物中得到,这也是首次对灰毡毛忍冬中齐墩果酸型皂苷的报道。

1 仪器与材料

核磁共振光谱用 Bruker AV-300、AV-500 型核磁共振光谱仪测定(TMS内),熔点用 X4 型数字显微熔点测定仪测定,ESI-MS 在 Agilent 1100 LC/MSD SL 上测定,LABCONCO(freeze dry system/LYPH LOCK®4.5)冷冻干燥仪。柱色谱材料为硅胶 H(Merck)、RP-C₁₈(YMC;12 nm)及 Sephadex LH-20(Amersham Biosciences)。化合物纯度由 Agilent-1100 高效液相色谱仪检测。灰毡毛忍冬于 2003 年 6 月采自湖南隆回县,经江苏省中国科学院植物研究所袁昌齐研究员鉴定,标本现存于江苏省中国科学院植物研究所药用植物研究开发中心。

2 提取与分离

灰毡毛忍冬干燥花蕾 38 kg 用适量 90%乙醇回流提取浓缩得浸膏,取其中一半的浸膏依次用石油

醚、醋酸乙酯萃取。萃取所得醋酸乙酯部分用硅胶柱分段、脱色,流动相依次为氯仿-甲醇(10:1,4:1,1:1)、甲醇。其中氯仿-甲醇(1:1)部分经反复反相柱分离及凝胶柱纯化得到单体化合物 I ~ VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶(氯仿-甲醇), mp 235~236 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS (m/z): 1 421.5 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 1 398, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 谱数据推断分子式为 $C_{45}H_{106}O_{32}$ 。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 370 (OH), 1 722 (C=O)。 1H -NMR (C_5D_5N , 300 MHz) δ : 0.83, 0.85, 0.96, 1.09, 1.10, 1.16 (3H, s, $\times 6CH_3$), 1.52 (3H, d, $J=6.1$ Hz, Rha-Me)。 ^{13}C -NMR 谱数据见表 1、2。综合各光谱数据及与文献对比^[2]鉴定化合物 I 为 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1-4)- β -D-吡喃葡萄糖基(1-3)- α -L-吡喃鼠李糖基(1-2)- α -L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元-28-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1-6)- β -D-吡喃葡萄糖酯苷, 即灰毡毛忍冬皂苷乙。

化合物 II: 白色粉末(甲醇-水), $C_{56}H_{96}O_{27}$, 相对分子质量为 1 236, mp 226 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。 1H -NMR (C_5D_5N , 300 MHz) δ : 0.83, 0.85, 0.96, 1.09, 1.11, 1.16 (3H, s, $\times 6CH_3$), 1.51 (3H, d, $J=6.1$ Hz, Rha-Me)。 ^{13}C -NMR 谱数据见表 1、2。比较化合物 I 与 II 的碳谱数据, 发现 II 中的碳信号正好比 I 中少了一个糖, 且 C-3 位连接的葡萄糖 4 位碳信号明显降低。综合各数据及与文献对比^[2], 鉴定化合物 II 为 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1-3)- α -L-吡喃鼠李糖基(1-2)- α -L-吡喃阿拉伯糖基-

常春藤皂苷元-28-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1-6)- β -D-吡喃葡萄糖酯苷, 即灰毡毛忍冬皂苷甲。

化合物 III: 白色粉末(冻干), $C_{47}H_{76}O_{18}$, 相对分子质量为 928, mp 232~233 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。TLC 浓硫酸-香草醛试液加热显紫红色, 放置变蓝。 ^{13}C -NMR 谱数据见表 1、2。碳谱数据与前两化合物比较, 分别少 3 个及 2 个糖的信号, 推断其为母核与前两个完全一致, 含 3 个糖的皂苷。综合各光谱数据及与文献对比^[3], 鉴定化合物 III 为 3-O- α -L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元-28-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1-6)- β -D-吡喃葡萄糖酯苷。

化合物 IV: 白色片晶(甲醇), mp 253~255 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS (m/z): 1 097.4 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 1 074, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 谱数据推断分子式为 $C_{53}H_{86}O_{22}$ 。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 380 (OH), 1 688 (C=O), 1 045 (C-O)。 1H -NMR (C_5D_5N , 500 MHz) δ : 0.91, 0.91, 0.99, 1.09, 1.22, 1.22 (3H, s, $\times 6CH_3$), 1.54 (3H, d, $J=5.9$ Hz, Rha-Me)。 ^{13}C -NMR 谱数据(表 1、2) δ : 180.08 (C-28), 80.44 (C-3) 显示 C-28 位无取代基, 糖链仅连在 C-3 位。综合各光谱数据及与文献对比^[4], 鉴定化合物 IV 为 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1-4)- β -D-吡喃葡萄糖基(1-3)- α -L-吡喃鼠李糖基(1-2)- α -L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元。

化合物 V: 白色片晶(醋酸乙酯-甲醇), $C_{47}H_{76}O_{17}$, mp 229~231 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS (m/z): 935.3 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 912。 1H -NMR (C_5D_5N , 500 MHz) δ :

表 1 化合物 I ~ VI 苷元部分的 ^{13}C -NMR (125 MHz, pyridine- d_5 , δ)

Table 1 ^{13}C -NMR Data of glycoside moieties for compounds I ~ VI (125 MHz, pyridine- d_5 , δ)

碳位	I *	II *	III	IV	V	VI	碳位	I *	II *	III	IV	V	VI
1	39.07	39.10	38.84	38.24	39.03	38.94	16	23.87	23.87	23.66	23.11	23.86	23.82
2	26.36	26.38	26.37	25.33	26.38	26.50	17	47.05	47.06	47.04	46.30	46.67	47.08
3	81.16	81.26	81.96	80.44	81.28	88.81	18	41.68	41.70	41.72	41.02	42.00	41.72
4	43.61	43.60	43.49	42.82	43.61	39.49	19	46.23	46.24	46.18	45.46	46.43	46.28
5	47.65	47.64	47.65	46.90	47.65	55.94	20	30.74	30.75	30.74	30.26	30.95	30.76
6	18.16	18.16	18.21	17.40	18.14	18.57	21	34.01	34.02	33.99	33.29	34.24	34.02
7	32.59	32.60	32.56	31.76	32.90	32.58	22	32.78	32.81	32.79	32.09	33.25	33.13
8	39.94	39.96	39.95	38.95	39.79	39.93	23	64.10	64.04	64.57	63.33	64.02	28.29
9	48.24	48.24	48.21	47.48	48.20	48.10	24	14.13	14.14	13.59	13.32	14.13	16.97
10	36.91	36.92	36.89	36.15	36.91	37.05	25	16.21	16.22	16.24	15.35	16.10	15.66
11	23.38	23.40	23.41	22.71	23.72	23.42	26	17.56	17.56	17.60	16.82	17.46	17.52
12	124.15	124.17	122.94	122.25	122.62	122.86	27	26.08	26.07	26.05	25.28	26.17	26.06
13	144.15	144.15	144.11	144.81	144.82	144.15	28	176.50	176.52	176.52	180.08	180.21	176.53
14	42.15	42.17	42.14	41.48	42.19	42.18	29	33.09	33.09	33.09	32.62	33.25	33.13
15	28.35	28.34	28.28	25.58	28.36	28.12	30	23.69	23.70	23.66	22.96	23.80	23.69

* 该数值是用 Bruker AV-300 仪测得, 表 2 同

* Data were obtained with Bruker AV-300, Table 2 is same

表2 化合物1~VI糖部分的¹³C-NMR(125 MHz, pyridine-d₅, δ)Table 2 ¹³C-NMR Data of sugar moieties for compounds 1~VI (125 MHz, pyridine-d₅, δ)

糖	I*	I*	II	IV	V	VI	糖	I*	I*	II	IV	V	VI
C ₃ -ara 1	105.00	104.88	106.61	104.17	104.93	104.72	Glc-1	104.72			103.89		
2	75.34	75.94	73.12	74.65	75.95	76.00	2	74.73			73.93		
3	75.00	75.04	75.14	74.27	75.06	73.93	3	78.44			77.66		
4	69.66	69.50	69.45	68.80	69.76	68.52	4	71.58			70.92		
5	66.24	66.37	66.92	65.75	66.39	64.49	5	78.22			77.46		
rha-1	101.41	101.46		100.72	101.55	101.77	6	62.42			61.64		
2	71.80	71.79		70.98	71.79	72.38	C ₂₈ -glc 1	95.68	95.69	95.87			95.70
3	83.55	83.09		82.81	83.09	72.61	2	73.96	73.95	73.90			74.08
4	73.02	73.05		72.22	73.07	73.61	3	78.44	78.76	78.75			78.46
5	69.67	69.78		68.86	69.76	69.48	4	71.03	71.05	71.00			71.02
6	18.43	18.46		17.65	18.47	18.57	5	77.99	78.44	78.40			78.00
glc-1	106.69	106.90		105.80	106.90		6	69.50	69.50	69.59			69.92
2	75.48	75.48		75.85	75.61		Glc-1	105.30	105.30	105.29			105.31
3	76.72	78.60		77.86	78.62		2	75.18	75.19	74.71			75.19
4	81.16	71.60		80.33	71.66		3	78.75	78.54	78.44			78.77
5	78.22	78.44		77.46	78.52		4	71.52	71.66	71.56			71.57
6	61.90	62.61		61.11	62.61		5	78.44	78.00	77.98			78.42
							6	62.69	62.70	62.67			62.69

0.91, 0.92, 0.98, 1.00, 1.10, 1.22(3H, s, ×6CH₃), 1.53(3H, d, J=6.2 Hz, Rha-Me)。¹³C-NMR谱数据(表1, 2)δ: 180.21(C-28), 81.28(C-3)显示C-28位无取代基, 糖链仅连在C-3位。综合各数据及与文献对比^[4], 鉴定化合物V为3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-3)-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元。

化合物VI: 白色粉末(冻干), C₅₃H₈₆O₂₁, 相对分子质量为1 058, mp 219~221 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。TLC 浓硫酸-香草醛试液加热显粉红色。¹H-NMR(C₆D₅N, 500 MHz)δ: 0.89, 0.89, 1.04, 1.08, 1.14, 1.23(3H, s, ×6CH₃), 1.60(3H, d, J=6.1 Hz, Rha-Me)。¹³C-NMR谱数据(表1, 2)δ: 176.53(C-28), 88.81(C-3), 55.94(C-5)显示非常春藤皂苷元母核, 且糖链连接在C-3、C-28两个位

置。综合各光谱数据及与文献对比^[5], 鉴定化合物VI为3-O-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-齐墩果酸-28-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-6)-β-D-吡喃葡萄糖苷。

References:

- [1] Shi J Z, Liu G T. Protective effect of the fulrotomentosides on paracetamol-induced hepato-toxicity in mice [J]. *Acta Pharm Sin* (药理学报), 1995, 30(4): 311-314.
- [2] Mao Q, Cao D, Jia X S. Studies on the chemical constituents of *Lonicera macranthoides* Hand. -Mazz. [J]. *Acta Pharm Sin* (药理学报), 1993, 28(4): 273-281.
- [3] Yang S J, Wu Z X, Zhou S H, et al. Triterpenoid glycosides from *Dipsacus asperoides* (L.) [J]. *J Chin Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1993, 24(5): 278-280.
- [4] Chen C X, Wang W W, Ni W. Triterpenoid glycosides from *Lonicera japonica* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2000, 22(2): 201-208.
- [5] Hideaki K, Masenoti K, Kanru U, et al. Studies on the saponins of *Lonicera japonica* Thunb. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(12): 4769-4775.

南蛇藤茎的化学成分研究

管珂, 陈筱清, 王强*, 曹莉

(中国药科大学 中药分析教研室, 江苏 南京 210038)

摘要:目的 研究南蛇藤 *Celastrus orbiculatus* 茎的化学成分。方法 采用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇分别对南蛇藤茎的乙醇提取物进行萃取, 对萃取物运用硅胶、凝胶等分离手段进行反复分离纯化, 经理化常数测定, 结合 UV、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR、MS 方法鉴定结构。结果 分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为山海棠二萜内酯 A(1)、

收稿日期: 2007-03-13

作者简介: 管珂(1981-), 男, 江苏徐州人, 硕士研究生, 主要从事天然药物化学及中药质量控制研究。

Tel: 13913958799 E-mail: zanketee@126.com

* 通讯作者 王强 Tel: (025)85391253; 13951719010 E-mail: qwang49@sohu.com