

## 那藤化学成分研究

陈晓东<sup>1</sup>, 田伟<sup>1</sup>, 邓仁华<sup>2</sup>, 刘勇<sup>1\*</sup>, 邓会云<sup>2</sup>

1. 江西中医学院药学院, 江西 南昌 330004

2. 江西南昌济生制药厂, 江西 南昌 330115

**摘要:** 目的 研究那藤 *Stauntonia obovatifoliola* subsp. *urophylla* 的化学成分。方法 采用溶剂法及多种色谱技术进行化学成分的分离纯化, 利用现代波谱技术进行结构鉴定。结果 从那藤茎 95%乙醇提取物中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为软木三萜酮 (1)、二十烷酸 (2)、羽扇豆醇 (3)、 $\beta$ -谷甾醇 (4)、豆甾醇 (5)、齐墩果酸 (6)、常春藤皂苷元 3-*O*- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖苷 (7)、 $\beta$ -胡萝卜苷 (8)、蔗糖 (9)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 那藤; 野木瓜属; 软木三萜酮; 羽扇豆醇; 蔗糖

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2013)06-0671-03

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.06.007

## Chemical constituents from *Stauntonia obovatifoliola* subsp. *urophylla*

CHEN Xiao-dong<sup>1</sup>, TIAN Wei<sup>1</sup>, DENG Ren-hua<sup>2</sup>, LIU Yong<sup>1</sup>, DENG Hui-yun<sup>2</sup>

1. Institute of Pharmacy, Jiangxi University of traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. Nanchang Jisheng Pharmaceutical Factory, Nanchang 330115, China

**Key words:** *Stauntonia obovatifoliola* subsp. *urophylla* (Hand. -Mazz.) H. N. Qin; *Stauntonia* DC; friedelin; lupeol; sucrose

那藤 *Stauntonia obovatifoliola* subsp. *urophylla* (Hand. -Mazz.) H. N. Qin 为木通科 (Lardizabalaceae) 野木瓜属 (*Stauntonia* DC.) 植物, 又名牛藤、尾叶那藤、七姐妹藤, 为常绿木质藤本<sup>[1]</sup>。我国的那藤资源十分丰富<sup>[2]</sup>, 主要分布于江苏南部、安徽南部、浙江、福建、江西、湖北、湖南、广东、广西及贵州, 生于海拔 350~1 500 m 山谷、溪边或山坡林内阴湿处。那藤藤茎祛风散瘀、止痛、利尿消肿, 用于风湿痹痛、跌打损伤、各种神经性疼痛、小便不利、水肿<sup>[3]</sup>。果实解毒消肿、杀虫止痛, 主治疮痍、疝气疼痛、蛔虫等。国内外尚未见对该植物化学成分的研究<sup>[4-5]</sup>, 为进一步深入研究那藤, 本实验对其化学成分进行了研究, 从那藤乙醇提取物中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为软木三萜酮 (friedelin, 1)、二十烷酸 (eicosanoic acid, 2)、羽扇豆醇 (lupeol, 3)、 $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, 4)、豆甾醇 (stigmasterol, 5)、齐墩果酸 (oleanolic acid, 6)、常春藤皂苷元 3-*O*- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1, 2)- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖苷 [hederagenin 3-*O*- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1, 2)- $\alpha$ -L-

arabinopyranoside, 7]、 $\beta$ -胡萝卜苷 ( $\beta$ -daucosterol, 8)、蔗糖 (sucrose, 9)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

X—4 型显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司), Perkin Elmer 241 型旋光仪, 2550 型紫外-可见分光光度仪 (日本津岛公司), ZH—I 型紫外灯 (上海故村光电仪器厂), Agilent1200 RRC—6410 三重四级杆液质联用质谱仪, Bruker AV—400 型核磁共振仪, QYC—200 全温空气摇床 (上海福玛实验设备有限公司), HPLC (日本岛津 Shimadzu LC-20A, 安捷伦 Agilent 1200LC, 制备柱: YMC-Pack ODS-A (250 mm $\times$ 20 mm, 10  $\mu$ m), S-8、H-107 树脂为南开大学化工厂产品, ZTC (黄酮专用) 树脂为天津正天成澄清技术有限公司产品, AB-8、HPD-100 和 HPD-600 树脂为河北沧州宝恩生化制剂厂产品, 柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品。

那藤药材于 2005 年 9 月采自江西省井冈山, 经江西中医学院中药资源学科组刘勇副教授鉴定为野

收稿日期: 2012-08-18

作者简介: 陈晓东 (1963—), 男, 副教授, 研究方向为新药设计与合成。E-mail: apple\_chen\_xd@163.com

\*通信作者 刘勇 (1963—), 男, 副教授, 硕士研究生导师。E-mail: liuyyoonn@sina.com

木瓜属植物那藤 *Stauntonia obovatifoliola* subsp. *urophylla* (Hand. -Mazz.) H. N. Qin 的藤茎。

## 2 提取与分离<sup>[3,6]</sup>

18 kg 那藤藤茎粉碎成粗粉, 用 95%乙醇加热回流提取 2 次, 每次 1 h, 合并提取液, 回收乙醇至无醇味后得乙醇浸膏, 加水适量, 依次以石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取。回收溶剂后得石油醚萃取物 40.6 g, 氯仿萃取物 94.5 g, 醋酸乙酯萃取物 49.7 g, 正丁醇萃取物 275.8 g 和水部分 4 500 mL。

氯仿萃取部分浸膏 94.5 g, 经硅胶 (100~200 目) 柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (100:1~1:1) 梯度洗脱, 利用 TLC 检测合并相同流分, 得到组分 Fr. 1~8; 分别经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化, Fr. 1 用氯仿溶解重结晶得化合物 **1**; Fr. 2 经醋酸乙酯纯化, 再用制备液相色谱纯化得到化合物 **2**; Fr. 3 组分经氯仿纯化, 经薄层鉴别为 1 个明显斑点, 用制备液相色谱纯化得到化合物 **3**。Fr. 4 在氯仿溶液中有浅黄色结晶, 经薄层鉴别有 2 个明显的斑点, 通过制备液相得到化合物 **4** 和 **5**。Fr. 5 经硅胶色谱柱, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 再经甲醇重结晶得到化合物 **6**。Fr. 6 经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇为洗脱剂得化合物 **7**。Fr. 7 经凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱纯化, 用丙酮反复结晶得化合物 **8**。Fr. 8 经凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱纯化, 用水结晶, 化合物 **9**。

## 3 结构鉴定

化合物**1**: 白色针晶 (氯仿), mp 261~262 °C, Lieberman-Burchard 反应呈阳性, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-EtOH 显灰黄色。EI-MS  $m/z$ : 426 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.18 (3H, s, H-28), 1.06 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-30), 0.96 (3H, s, H-29), 0.88 (3H, s, H-23), 0.73 (3H, s, H-24), 0.89 (3H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-25); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 23.0 (C-1), 14.7 (C-2), 213.5 (C-3), 59.2 (C-4), 41.2 (C-5), 41.6 (C-6), 18.1 (C-7), 42.6 (C-8), 37.5 (C-9), 59.2 (C-10), 35.9 (C-11), 32.1 (C-12), 38.6 (C-13), 39.2 (C-14), 33.3 (C-15), 35.2 (C-16), 29.8 (C-17), 52.9 (C-18), 34.9 (C-19), 28.0 (C-20), 31.7 (C-21), 39.2 (C-22), 36.7 (C-23), 15.3 (C-24), 17.8 (C-25), 30.7 (C-26), 19.1 (C-27), 33.3 (C-28), 34.4 (C-29), 20.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为软木三萜酮。

化合物 **2**: 白色粉末状结晶 (醋酸乙酯), mp 75~76 °C, 溴酚兰反应呈黄色。EI-MS  $m/z$ : 312

[M]<sup>+</sup>。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 显示分子中含有 1 个羧酸羰基 ( $\delta$  180.0), 其余碳原子化学位移均处于较高场 ( $\delta$  0~40), 为烷烃类饱和碳原子, 提示化合物为一长链脂肪酸。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 2.34 (2H, t,  $J$  = 7.5 Hz), 0.87 (3H, t,  $J$  = 7.0 Hz), 1.26 (32H, brs), 1.62 (2H, q,  $J$  = 7.5 Hz)。以上数据与文献报道一致<sup>[8-9]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为二十烷酸。

化合物 **3**: 白色粉末 (氯仿), mp 211~213 °C。EI-MS  $m/z$ : 427 [M+H]<sup>+</sup>, 426 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.68, 1.03, 0.98, 0.94, 0.82, 0.78, 0.76 (各 3H, s, -CH<sub>3</sub>), 其中  $\delta$  1.68 为宽单峰, 是羽扇豆烷型三萜的 30-CH<sub>3</sub> 与双键相连的特征峰; <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.1 (C-1), 28.0 (C-2), 79.0 (C-3), 38.1 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 34.3 (C-7), 40.0 (C-8), 50.4 (C-9), 35.6 (C-10), 20.9 (C-11), 25.1 (C-12), 35.6 (C-13), 43.0 (C-14), 34.3 (C-16), 40.0 (C-17), 48.3 (C-18), 48.0 (C-19), 151.0 (C-20), 28.0 (C-21), 38.9 (C-22), 27.4 (C-23), 15.4 (C-24), 16.1 (C-25), 16.0 (C-26), 14.6 (C-27) 8.2 (C-28), 109.3 (C-29), 19.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为羽扇豆醇。

化合物 **4**: 无色针晶 (氯仿), mp 139~140 °C, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 醋酐-浓硫酸反应显紫红色后褪色, 提示为甾醇或三萜类化合物。10% 硫酸-乙醇溶液显紫色。EI-MS  $m/z$ : 414 [M]<sup>+</sup>。质谱数据及 TLC 检验与  $\beta$ -谷甾醇对照品一致<sup>[11-12]</sup>, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **4** 为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 **5**: 浅黄色针晶 (乙醇), mp 147~149 °C。EI-MS  $m/z$ : 412 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 0.67, 0.77, 0.82, 0.79, 1.00, 共 6 个甲基, 5.00 和 5.10 处的 2 组双重峰表明该支链中含有 -CH-CH-CH=CH-CH- 的结构。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 37.3 (C-1), 31.7 (C-2), 71.8 (C-3), 40.5 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.2 (C-9), 36.2 (C-10), 21.2 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.9 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.1 (C-17), 12.0 (C-18), 19.4 (C-19), 40.5 (C-20), 21.2 (C-21), 138.2 (C-22), 129.3 (C-23), 50.2 (C-24), 19.8 (C-26), 29.1 (C-25), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为豆甾醇。

化合物**6**: 白色粉末, mp 305~308 °C, Lieberman-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性。EI-MS  $m/z$ : 456 [M]<sup>+</sup>, 438 [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ :

0.89, 0.94, 1.00, 1.03, 1.02, 1.23, 1.28 (各3H, s, -CH<sub>3</sub>), 3.31(1H, dd,  $J$  = 14.0, 4.5 Hz, H-18), 3.44 (1H, dd,  $J$  = 10.8, 5.0 Hz, H-3 $\alpha$ ), 5.25 (1H, brs, H-12); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 38.4 (C-1), 27.1 (C-2), 79.2 (C-3), 38.7 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 33.1 (C-7), 39.3 (C-8), 47.6 (C-9), 37.0 (C-10), 23.3 (C-11), 122.8 (C-12), 143.6 (C-13), 41.7 (C-14), 27.1 (C-15), 23.2 (C-16), 46.0 (C-17), 40.9 (C-18), 46.0 (C-19), 30.7 (C-20), 33.1 (C-21), 32.1 (C-22), 30.1 (C-23), 15.6 (C-24), 15.2 (C-25), 17.1 (C-26), 25.9 (C-27), 183.0 (C-28), 33.1 (C-29), 23.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物6为齐墩果酸。

化合物7: 白色针晶(MeOH), mp 217~219 °C。Liebermann-Burchard和Molish反应均呈阳性, 提示为三萜皂苷。酸水解得皂苷元, 与常春藤皂苷元对照品共薄层检验Rf值一致, 酸水解检出鼠李糖和阿拉伯糖。ES-MS  $m/z$ : 773 [M+Na]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 0.57, 0.71, 0.87, 0.87, 0.87, 1.07 (各3H, s, -CH<sub>3</sub>), 1.10 (3H, d,  $J$  = 6.0 Hz, Rha-CH<sub>3</sub>), 4.32 (1H, d,  $J$  = 6.0 Hz, Ara-H-1), 5.16 (1H, brs, Rha-H-1), 5.07 (1H, s, H-12); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 39.9 (C-1), 27.4 (C-2), 74.1 (C-3), 42.3 (C-4), 47.8 (C-5), 8.3 (C-6), 31.1 (C-7), 39.9 (C-8), 48.3 (C-9), 37.1 (C-10), 24.0 (C-11), 123.6 (C-12), 145.1 (C-13), 42.2 (C-14), 28.5 (C-15), 24.0 (C-16), 46.8 (C-17), 42.2 (C-18), 47.8 (C-19), 31.1 (C-20), 34.4 (C-21), 30.4 (C-22), 67.1 (C-23), 15.7 (C-24), 16.3 (C-25), 17.7 (C-26), 24.0 (C-27), 182.6 (C-28), 30.0 (C-29), 24.0 (C-30), 106.8 (Ara-C-1), 74.9 (Ara-C-2), 74.1 (Ara-C-3), 69.7 (Ara-C-4), 65.0 (Ara-C-5), 101.5 (Rha-C-1), 72.3 (Rha-C-2), 74.1 (Rha-C-3), 74.9 (Rha-C-4), 69.7 (Rha-C-5), 18.3 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物7为常春藤皂苷元 3-*O*- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖苷。

化合物8: 白色无定形粉末(丙酮), mp 256~258 °C, Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳

性。EI-MS  $m/z$ : 414 [M-Glc]<sup>+</sup>, 396 [M-Glc-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 399 [M-Glc-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>。与胡萝卜苷对照品共薄层, 其 Rf 值和显色行为一致, 混合熔点不变, 故鉴定化合物8为胡萝卜苷。

化合物9: 白色方晶(水), mp 169~171 °C。薄层色谱展开后喷雾 10%浓硫酸-乙醇溶液, 105 °C下加热呈红色。与蔗糖对照品在 3 种溶剂系统(氯仿-甲醇-水、正丁醇-醋酸-水、醋酸乙酯-甲醇-水)下共薄层, Rf 值和显色行为一致, 故鉴定化合物9为蔗糖。

#### 参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [2] 刘勇, 刘贤旺, 范崔生. 野木瓜属药用植物资源及开发价值 [J]. 江西中医学院学报, 2006, 18(6): 41-42.
- [3] 中国药材公司. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [4] 陈国栋, 杨磊, 陈少丹, 等. 野木瓜属植物化学成分和生物活性研究概况 [J]. 中药材, 2008(2): 309-314.
- [5] 杨磊, 高昊, 王乃利, 等. 野木瓜酚性成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2007(8): 242-245.
- [6] 谢平, 罗永明. 天然药物化学实验技术 [M]. 南昌: 江西科学技术出版社, 1993.
- [7] 马云翔, 田福利, 王静媛, 等. 蒙椴树叶及木质部成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(20): 1533-1534.
- [8] 陈佩东, 丁安伟. 蒲黄的化学成分研究 [J]. 海峡药学, 2007, 19(7): 66-67.
- [9] 申向荣, 张德志. 枳椇子石油醚部位化学成分的研究 [J]. 广东药学院学报, 2006, 22(6), 594-595.
- [10] 刘金磊, 潘争红, 苏涛, 等. 壮药干花豆枝叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(6): 1071-1074.
- [11] 郑巍, 郭良君, 谭兴起. 拟黑多刺蚁化学成分的研究 [J]. 中南药学, 2012, 10(3): 178-180.
- [12] 王灵杰, 高晓忠. 嵎刺果毛茛的化学成分研究 [J]. 中国现代应用药学杂志, 2009, 26(6): 460-462.
- [13] 鞠建华, 周亮, 林耕, 等. 枇杷叶中三萜酸类成分及其抗炎、镇咳活性研究 [J]. 中国药学杂志, 2003, 38(10): 752-757.
- [14] 倪君君, 吴兆华, 高慧媛, 等. 瘤果黑种草子的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(4): 215-219.