

粉背南蛇藤醋酸乙酯部位中黄酮类成分的研究

胡新玲¹, 王奎武^{2*}

1. 山东省新泰市第一人民医院 药剂科, 山东 新泰 271200

2. 浙江工商大学 食品与生物工程学院, 浙江 杭州 310035

摘要: 目的 研究粉背南蛇藤醋酸乙酯部位黄酮类化合物。方法 利用正相、反相硅胶和凝胶色谱柱分离技术分离制备, 通过理化性质和核磁共振、质谱等波谱数据鉴定化合物的结构。结果 分离鉴定了4个化合物, 分别为大豆素(1)、表没食子儿茶素(2)、没食子儿茶素(3)、大豆素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(4)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 粉背南蛇藤; 醋酸乙酯部位; 黄酮类化合物; 大豆素; 表没食子儿茶素; 没食子儿茶素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-5515(2011)03-0219-02

Flavonoids in acetic ether extract fraction from *Celastrus hypoleucus*

HU Xin-ling¹, WANG Kui-wu²

1. Department of Pharmacy, Xintai Municipal NO. 1 People's Hospital, Xintai 271200, China

2. School of Food Science and Biotechnology Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou, 310035, China

Abstract: Objective To determine the flavonoids in acetic ether extract fraction from *Celastrus hypoleucus*. **Methods** Chemical constituents were isolated and purified by silic gel and Sephadex LH-20 column chromatography, and their structures were elucidated by chemical and spectroscopic methods. **Results** Four compounds were identified as daidzein (1), epigallocatechin (2), gallocatechin (3), and 4'-hydroxyflavone 7-O-β-D-glucopyranoside (4). **Conclusion** All compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Celastrus hypoleucus* (Oliv.) Warb. ex Loes.; acetic ether extract fraction; flavonoids; daidzein; pigallocatechin; epigallocatechin

卫矛科 (Celastraceae) 南蛇藤属 *Celastrus* L. 植物全世界有 50 种, 分布于热带和亚热带地区, 我国约 30 种, 各省均有分布, 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。该属植物主要含有生物碱、萜类、强心苷和黄酮类化合物^[1]。研究表明其中一些化学成分具有昆虫拒食和抗肿瘤活性^[2-4]。近 10 年来该属植物的化学成分及其活性研究取得较大进展^[5-6]。粉背南蛇藤 *Celastrus hypoleucus* (Oliv.) Warb. ex Loes. 为卫矛科南蛇藤属植物, 分布于我国陕西、浙江、福建、湖北、湖南、广东、广西、四川、贵州、云南等地。有关该植物的化学成分研究的文献报道较少^[7-10], 因此本实验对该植物醋酸乙酯部位中的黄酮类化合物进行了研究。

1 仪器与材料

X—4 数字显示显微熔点测定仪; Nicolet NEXUS—470 型红外光谱仪 (溴化钾压片); Bruker

500 AVANCE III 型核磁共振仪, 内标为 TMS (实验所测 ¹H-NMR、¹³C-NMR 分别为 500、125 MHz); Thermo LCQ FLEET 型电喷雾质谱仪 (ESI-MS); 柱色谱用硅胶 (青岛海洋化工厂), Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司), GF254 高效薄层板 (烟台汇友硅胶开发有限公司)。

实验所用试剂均为分析纯; 粉背南蛇藤 *Celastrus hypoleucus* (Oliv.) Warb. ex Loes. 采集于江西省九江市, 由浙江大学孙红祥博士鉴定。

2 提取与分离

粉背南蛇藤 10 kg, 阴干后机械粉碎, 用 95% 乙醇水溶液回流提取 3 次, 减压蒸馏回收溶剂后得到浸膏 1.1 kg, 上述浸膏加入 2.5 L 水成悬浮液, 分别用醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压蒸馏回收溶剂, 得到醋酸乙酯部位浸膏 312 g、正丁醇部位浸膏 402 g。醋酸乙酯部位浸膏经多次硅胶柱色谱分离, Sephadex LH-20 纯化, 甲醇洗脱得到化合物

收稿日期: 2011-03-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30973624); 浙江省自然科学基金资助项目 (Y4090121)

*通讯作者 王奎武 (1972—), 男, 山东新泰人, 副教授, 博士, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: wkw220@yahoo.com.cn

1 (120 mg)、2 (46 mg)、3 (66 mg)、4 (227 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色针状结晶, mp 315 °C; ESI-MS m/z : (负离子模式) 253 $[M-H]^-$; UV ($\lambda_{\max}$ MeOH): 204, 265, 349 nm; 1H -NMR (DMSO- d_6) δ : 8.27(1H, d, $J=1.20$ Hz, H-8), 7.96(1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5), 7.37(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.93(1H, dd, $J=1.2$, 8.8 Hz, H-6), 6.85(1H, d, $J=1.3$ Hz, H-2), 6.80(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'); ^{13}C -NMR δ : 153.5(C-2), 124.2(C-3), 175.4(C-4), 128.0(C-5), 115.6(C-6), 163.2(C-7), 102.9(C-8), 158.1(C-9), 117.3(C-10), 123.2(C-1'), 130.8(C-2'), 115.8(C-3'), 157.9(C-4'), 115.6(C-5'), 130.8(C-6')。与文献报道的大豆素的数据^[11]基本一致, 故鉴定为大豆素。

化合物 2: 淡黄色粉末, mp 219~221 °C, ESI-MS m/z : (负离子模式) 305 $[M-H]^-$, 611 $[2M-H]^-$; UV ($\lambda_{\max}$ MeOH): 211, 231, 280 nm, IR (KBr) cm^{-1} : 3 405, 1 611. 1H -NMR (DMSO- d_6) δ : 6.40(2H, s, H-2', 6'), 5.92(1H, d, $J=2.3$ Hz, H-8), 5.86(1H, d, $J=1.3$ Hz, H-6), 4.53(1H, d, $J=7.1$ Hz, H-2), 3.97(1H, m, H-3), 2.83(1H, dd, $J=5.3$, 16.1 Hz, H-4a), 2.52(1H, dd, $J=5.3$, 16.1 Hz, H-4b); ^{13}C -NMR δ : 81.7(C-2), 67.6(C-3), 26.9(C-4), 99.6(C-5), 156.7(C-6), 95.1(C-7), 156.4(C-8), 94.3(C-9), 155.7(C-10), 130.5(C-1'), 106.1(C-2'), 145.7(C-3'), 133.8(C-4'), 146.7(C-5'), 106.1(C-6')。与文献报道的(2*R*,3*R*) 3,3',4',5',5',7-六羟基黄烷醇数据^[12]基本一致。

化合物 3: 淡黄色粉末, mp 189~191 °C; ESI-MS m/z : (负离子模式) 305 $[M-H]^-$, 611 $[2M-H]^-$; UV ($\lambda_{\max}$ MeOH): 211, 231, 279 nm; IR (KBr) cm^{-1} : 3 406, 1 612; 1H -NMR(DMSO- d_6) δ : 6.41 (2H, s, H-2', 6'), 5.91(1H, d, $J=2.3$ Hz, H-8), 5.88(1H, d, $J=1.3$ Hz, H-6), 4.53(1H, d, $J=7.1$ Hz, H-2), 3.96 (1H, m, H-3), 2.83(1H, dd, $J=5.3$, 16.1 Hz, H-4a), 2.51(1H, dd, $J=5.3$, 16.1 Hz, H-4b); ^{13}C -NMR δ : 78.7 (C-2), 66.3(C-3), 28.0(C-4), 99.0(C-5), 156.8(C-6), 95.2(C-7), 156.5(C-8), 94.7(C-9), 156.1(C-10), 130.4 (C-1'), 105.8(C-2'), 145.5 (C-3'), 132.4(C-4'), 145.5 (C-5'), 105.8 (C-6')。与文献报道的(2*R*,3*S*)-3,3',4',5',5',7-六羟基黄烷醇数据^[13]基本一致。

化合物 4: 淡黄色粉末, mp 245~247 °C, ESI-MS m/z : (负离子模式) 415 $[M-H]^-$; UV ($\lambda_{\max}$ MeOH): 205, 263, 350 nm; 1H -NMR (DMSO- d_6) δ : 8.35(1H,

s, H-2), 8.05(1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5), 7.41(2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.22(1H, d, $J=2.5$ Hz, H-8), 7.14(1H, dd, $J=8.6$, 2.5 Hz, H-6), 6.82 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H-3', 5'); ^{13}C -NMR δ : 153.2(C-2), 123.8 (C-3), 174.4(C-4), 127.2(C-5), 115.4(C-6), 161.2 (C-7), 103.3(C-8), 157.2 (C-9), 118.3(C-10), 122.2(C-1'), 130.4(C-2'), 115.2 (C-3'), 157.3(C-4'), 115.6 (C-5'), 130.4(C-6'), 100.1 (C-1''), 73.1(C-2''), 76.4 (C-3''), 69.6(C-4''), 77.2(C-5''), 60.6(C-6'')。与文献报道的大豆素-7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷数据^[14]基本一致。

4 结论

从粉背南蛇藤中分离得到了 4 个黄酮类化合物, 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

参考文献

- [1] 咎珂, 陈筱清, 王强, 等. 南蛇藤茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(10): 1455-1457.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 第45卷. 第3分册. 北京: 科学出版社, 1999: 107.
- [3] 冯卫生, 郝志友, 郑晓珂. 南蛇藤属植物化学成分研究进展 [J]. 中国新药杂志, 2007, 16(9): 672-677.
- [4] 陈佩东, 梁敬钰. 南蛇藤属植物化学成分及活性研究进展 [J]. 海峡药学, 1999, 11(4): 3-6.
- [5] 杨庆伟, 刘延庆, 刘丽, 等. 南蛇藤总萜提取物对肝癌 7721 细胞侵袭转移能力的影响 [J]. 中草药, 2009, 40(3): 434-437.
- [6] Qian Y Y, Liu Y Q. Inhibition of *Celastrus orbiculatus* extracts on VEGF expression in hepatoma cells of mice [J]. *Chin Herb Med*, 2010, 2(1):72-76.
- [7] Wang K W, Sun H X, Wu B, *et al.* Two novel olean triterpenoids from *Celastrus hypoleucus* [J]. *Helv Chim Acta*, 2005, 88(5): 990-995.
- [8] Wang K W, Mao J S, Tai Y P, *et al.* Novel skeleton terpenes from *Celastrus hypoleucus* with anti-tumor activities [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2006, 16(8): 2274-2277.
- [9] Xiong Y, Wang K W, Pan Y J, *et al.* Isolation, synthesis, and anti-tumor activities of a novel class of podocarpic diterpenes [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2006, 16(4): 786-789.
- [10] 李琳. 粉背南蛇藤化学成分研究 [D]. 大连: 大连轻工学院, 2007.
- [11] 文瑞芝, 李水芳, 曾栋. 染料木素和大豆素的结构分析 [J]. 大豆科学, 2008, 27(1): 128.
- [12] Hussein G, Nakamura N, Meselhy M R, *et al.* Phenolics from *Maytenus senegalensis* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(4): 689-694.
- [13] Hirakura K, Morita M, Nakajima K, *et al.* Phenolic glucosides from the root of *Pueraria lobata* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(5): 921-928.