

榼藤藤茎醋酸乙酯部位化学成分的研究

赵钟祥¹, 金晶², 林朝展¹, 祝晨陈^{1*}, 曾瑞鑫¹, 范真¹

1. 广州中医药大学 中药学院, 广东 广州 510006

2. 中山大学 药学院, 广东 广州 510006

摘要: 目的 对榼藤 *Entada phaseoloide* 藤茎醋酸乙酯部位的化学成分进行研究。方法 综合运用硅胶、反相硅胶 RP C₁₈、Sephadex LH-20 等色谱法进行分离, NMR、MS 等波谱学方法进行结构鉴定。结果 从榼藤藤茎甲醇提取物的醋酸乙酯萃取部位中分离得到了 11 个化合物, 通过波谱分析鉴定为表没食子儿茶素没食子酸酯 (1)、表儿茶素没食子酸酯 (2)、落新妇苷 (3)、木犀草素 (4)、(-)-表儿茶素 (5)、甘草苷 (6)、β-香树脂醇 (7) 和日耳曼醇 (8) 的混合物、没食子酸 (9)、β-谷甾醇 (10)、胡萝卜苷 (11)。结论 所有化合物均为首次从榼藤中分离得到, 其中化合物 1~9 在榼藤子属植物首次报道。

关键词: 榼藤; 藤茎; 表没食子儿茶素没食子酸酯; 表儿茶素没食子酸酯; 落新妇苷; 木犀草素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-5515(2012)03-0200-04

Constituents from ethyl acetate extract from canes of *Entada phaseoloides*

ZHAO Zhong-xiang¹, JIN Jing², LIN Chao-zhan¹, ZHU Chen-chen¹, ZENG Rui-xin¹, FAN Zhen¹

1. School of Chinese Materia Medica, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

2. School of Pharmaceutical Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from ethyl acetate extract from canes of *Entada phaseoloides*. **Methods** The compounds were separated and purified by column chromatography on silica gel, RP C₁₈, and Sephadex LH-20, and were identified by MS and NMR. **Results** Eleven compounds were isolated from the ethyl acetate fraction in methanol extract from canes of *E. phaseoloide*, and their structures were elucidated as *epi*-gallocatechin gallate (1), epicatechin gallate (2), astilbin (3), luteolin (4), (-)-epicatechin (5), liquiritin (6), mixture of β-amyryn (7) and germanicol (8), gallic acid (9), β-sitosterol (10) and daucosterol (11). **Conclusion** Compounds 1—11 are isolated from this plant for the first time. Compounds 1—9 are firstly reported in the plants of *Entada* Adans.

Key words: *Entada phaseoloides* (L.) Merr.; canes; *epi*-gallocatechin gallate; epicatechin gallate; astilbin; luteolin

榼藤 *Entada phaseoloides* (L.) Merr. 为豆科榼藤子属植物, 其藤茎和种子均可入药。榼藤茎入药俗称过岗龙, 收载于《广东省药材标准》, 为岭南地区常用中草药, 味微苦、涩, 性平, 具有祛风除湿、活血通络之功效, 临床上主要用来治疗风湿性关节炎、腰腿痛、四肢痹痛、大骨节病等疾病^[1], 但其发挥治疗作用的物质基础尚未明确。现有研究表明榼藤种子和树皮中主要含有三萜皂苷、硫酸胺、酚酸类成分^[2]。本课题组已从该植物的甲醇提取物中分离得到了多甲氧基黄酮类化合物^[3]。为了进一步

探讨榼藤藤茎药理作用的物质基础, 本课题组继续进行了深入研究, 综合运用硅胶、反相硅胶 RP C₁₈、Sephadex LH-20 等色谱法从榼藤藤茎的甲醇提取物的醋酸乙酯部位中分离得到了 11 个化合物, 分别为表没食子儿茶素没食子酸酯 (1)、表儿茶素没食子酸酯 (2)、落新妇苷 (3)、木犀草素 (4)、(-)-表儿茶素 (5)、甘草苷 (6)、β-香树脂醇 (7) 和日耳曼醇 (8) 的混合物、没食子酸 (9)、β-谷甾醇 (10)、胡萝卜苷 (11), 均为首次从榼藤分离得到, 其中化合物 1~9 在榼藤子属植物首次报道。

收稿日期: 2012-02-22

基金项目: 广东省科技厅国际合作项目 (2008A050200005)

作者简介: 赵钟祥 (1979—), 男, 副教授, 中药学硕士生导师, 研究方向为中药及天然产物活性成分及其代谢转化。

Tel: (020)39358072 E-mail: zzx37@163.com

*通讯作者 祝晨陈, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 中药活性成分及质量评价。E-mail: zhuchenchen@vip.sina.com

1 仪器与试剂

质谱用 Finnigan LCQ Deca XP MAX 液-质联用仪 (Thermo Finnigan, CA, USA); 核磁用 Bruker AV 400 型核磁共振仪 (Bruker, Switzerland), TMS 为内标测定; 电子天平 (Sartorius BS 110 S); 柱色谱、薄层色谱用硅胶购自青岛海洋化工厂; 反相硅胶 RP C₁₈ 和 Sephadex LH-20 为 Fluka BioChemika 公司产品; 其他试剂均为分析纯。

榭藤药材由广东省罗浮山药业有限公司提供, 经广州中医药大学中药学院祝晨蓀研究员鉴定为豆科榭藤子属植物榭藤 *Entada phaseoloides* (L.) Merr. 的干燥藤茎, 标本存放于广州中医药大学中药学院 (编号 ZYXY-EP-2008-001)。

2 提取与分离

榭藤藤茎 (5.4 kg) 粉碎, 用甲醇 (50 L) 回流提取, 提取液减压浓缩。将浓缩液混悬于 3.0 L 蒸馏水中, 依次用石油醚 (3 L×3)、醋酸乙酯 (3 L×3) 进行萃取, 所得各部位萃取液进行减压浓缩, 得浸膏。取醋酸乙酯萃取部位 (172 g) 用硅胶柱色谱、反相硅胶 RP C₁₈ 柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱进行分离纯化, 分离得到化合物 **1** (168 mg)、**2** (80 mg)、**3** (170 mg)、化合物 **4** (18 mg)、**5** (35 mg)、**6** (18 mg)、**7** 和 **8** 的混合物 (35 mg)、**9** (26 mg)、**10** (37 mg)、**11** (52 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, 三氯化铁反应呈阳性; ESI-MS m/z : 457[M-H]⁻, 915[2M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 4.99 (1H, s, H-2), 5.40 (1H, brs, H-3), 2.69 (1H, brd, $J=16.5$ Hz, H-4b), 2.96 (1H, dd, $J=16.5, 4.5$ Hz, H-4a), 5.97 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.87 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.44 (2H, s, H-2', 6'), 6.85 (2H, s, H-2'', 6'')。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 77.0 (C-2), 68.5 (C-3), 26.2 (C-4), 157.0 (C-5), 96.0 (C-6), 157.0 (C-7), 94.8 (C-8), 156.1 (C-9), 97.9 (C-10), 129.1 (C-1'), 106.0 (C-2', 6'), 146.1 (C-3', 5'), 132.8 (C-4'), 119.8 (C-1''), 109.2 (C-2'', 6''), 145.9 (C-3'', 5''), 139.0 (C-4''), 165.7 (COO)。以上数据经与文献报道^[4]对照, 化合物 **1** 鉴定为表没食子儿茶素没食子酸酯。

化合物 **2**: 白色无定形粉末, 三氯化铁反应呈阳性; ESI-MS m/z : 441[M-H]⁻, 883[2M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.05 (1H, s,

H-2), 5.38 (1H, brs, H-3), 2.70 (1H, brd, $J=17.2$ Hz, H-4b), 2.96 (1H, dd, $J=17.2, 4.4$ Hz, H-4a), 5.96 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.85 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.88 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.67 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.84 (2H, s, H-2'', 6'')。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 76.5 (C-2), 68.2 (C-3), 25.7 (C-4), 155.7 (C-5), 95.6 (C-6), 156.6 (C-7), 94.4 (C-8), 156.5 (C-9), 97.4 (C-10), 129.5 (C-1'), 114.3 (C-2'), 144.8 (C-3'), 144.7 (C-4'), 115.1 (C-5'), 117.6 (C-6'), 119.3 (C-1''), 108.7 (C-2'', 6''), 145.5 (C-3'', 5''), 138.6 (C-4''), 165.2 (COO)。以上数据经与文献报道^[5]对照, 化合物 **2** 鉴定为表儿茶素没食子酸酯。

化合物 **3**: 白色粉末, 三氯化铁反应呈阳性; ESI-MS m/z : 449[M-H]⁻, 899[2M-H]⁻; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 5.25 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-2), 4.66 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-3), 5.92 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.90 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.91 (1H, s, H-2'), 6.758 (1H, s, H-5'), 6.760 (1H, s, H-6'), 4.07 (1H, s, H-1''), 3.37 (1H, m, H-2''), 3.43 (1H, dd, $J=9.2, 3.2$ Hz, H-3''), 3.16 (1H, dd, $J=9.6, 9.2$ Hz, H-4''), 3.89 (1H, m, H-5''), 1.07 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-6'')。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 81.6 (C-2), 75.7 (C-3), 194.6 (C-4), 163.5 (C-5), 96.1 (C-6), 167.0 (C-7), 95.1 (C-8), 162.2 (C-9), 101.1 (C-10), 127.0 (C-1'), 114.8 (C-2'), 146.0 (C-3'), 145.2 (C-4'), 115.4 (C-5'), 119.0 (C-6'), 100.1 (C-1''), 70.2 (C-2''), 70.5 (C-3''), 71.7 (C-4''), 69.1 (C-5''), 17.8 (C-6'')。以上数据经与文献报道^[6]对照, 化合物 **3** 鉴定为落新妇苷。

化合物 **4**: 黄色粉末, 三氯化铁反应呈阳性; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.41 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 7.40 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.67 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6)。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.8 (C-2), 102.7 (C-3), 181.5 (C-4), 157.1 (C-5), 98.7 (C-6), 164.0 (C-7), 93.7 (C-8), 161.3 (C-9), 103.6 (C-10), 118.9 (C-1'), 113.2 (C-2'), 145.6 (C-3'), 149.5 (C-4'), 115.9 (C-5'), 121.4 (C-6')。以上数据经与文献报道^[7]对照, 化合物 **4**

鉴定为木犀草素。

化合物 **5**: 淡棕色粉末, 三氯化铁反应呈阳性; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 4.63 (1H, d, $J=4.7$ Hz, H-2), 4.01 (1H, m, H-3), 2.69 (1H, dd, $J=16.3, 4.4$ Hz, H-4a), 2.48 (1H, dd, $J=16.3, 3.4$ Hz, H-4b), 5.72 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-6), 5.89 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-8), 6.90 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-2'), 6.65 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.67 (1H, dd, $J=8.0, 1.5$ Hz, H-6')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 78.1 (C-2), 64.9 (C-3), 28.2 (C-4), 156.5 (C-5), 95.1 (C-6), 155.8 (C-7), 94.1 (C-8), 156.2 (C-9), 98.5 (C-10), 130.6 (C-1'), 117.9 (C-2'), 144.5 (C-3'), 144.4 (C-4'), 114.8 (C-5'), 114.9 (C-6')。以上数据经与文献报道^[8]对照, 化合物 **5** 鉴定为 (-)-表儿茶素。

化合物 **6**: 白色粉末, 三氯化铁反应呈阳性; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{acetone-}d_6$) δ : 5.50 (1H, dd, $J=12.8, 2.8$ Hz, H-2), 3.11 (1H, d, $J=16.8, 12.8$ Hz, H-3a), 2.73 (1H, d, $J=16.8, 2.8$ Hz, H-3b), 7.79 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5), 6.76 (1H, dd, $J=8.8, 2.4$ Hz, H-6), 6.69 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 7.41 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 5.12 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1"), 3.46~3.62 (4H, m), 3.90 (1H, dd, $J=11.6, 2.0$ Hz, H-6"a), 3.73 (1H, dd, $J=11.6, 5.2$ Hz, H-6"b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{acetone-}d_6$) δ : 80.8 (C-2), 44.7 (C-3), 191.0 (C-4), 129.1 (C-5), 111.9 (C-6), 164.9 (C-7), 104.8 (C-8), 164.3 (C-9), 116.9 (C-10), 131.1 (C-1'), 129.1 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 158.8 (C-4'), 101.4 (C-1"), 74.6 (C-2"), 77.8 (C-3"), 71.3 (C-4"), 77.9 (C-5"), 62.6 (C-6")。以上数据经与文献报道^[9]对照, 化合物 **6** 鉴定为甘草苷。

化合物 **7** 和 **8**: 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 10%硫酸乙醇显紫红色。 $^{13}\text{C-NMR}$ 显示三萜类化合物碳谱特征, 但碳信号明显偏多, 共显示 60 个碳信号, 且部分成对出现。 $^1\text{H-NMR}$ 在 δ 5.18、4.86 处两个烯氢质子信号的积分面积比约为 0.8 : 1, 在 δ 0.74~1.14 显示 16 个甲基组成的 12 个甲基单峰信号, 结合积分面积可以将之分为两组。上述 NMR 数据特征提示该化合物可能为两个结构相似化合物 0.8 : 1 组成的混合物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.18 (1H, t, $J=3.6$ Hz, H-12),

0.79, 0.83, 0.87, 0.87, 0.94, 0.97, 1.00, 1.14 (各 3H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 39.0 (C-1), 27.3 (C-2), 79.1 (C-3), 38.8 (C-4), 55.2 (C-5), 18.4 (C-6), 32.7 (C-7), 39.8 (C-8), 47.9 (C-9), 37.3 (C-1), 23.6 (C-11), 121.8 (C-12), 145.2 (C-13), 41.8 (C-14), 26.2 (C-15), 27.0 (C-16), 32.5 (C-17), 47.3 (C-18), 46.9 (C-19), 31.1 (C-20), 34.8 (C-21), 37.2 (C-22), 28.1 (C-23), 15.5 (C-24), 15.6 (C-25), 16.9 (C-26), 26.0 (C-27), 28.4 (C-28), 33.6 (C-29), 23.7 (C-30), 以上数据与 β -香树脂醇的文献数据^[10]一致。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.86 (1H, s, H-19), 0.74, 0.77, 0.88, 0.94, 0.94, 0.97, 1.02, 1.08 (各 3H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.6 (C-1), 27.5 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.6 (C-5), 18.3 (C-6), 34.6 (C-7), 40.8 (C-8), 51.3 (C-9), 37.0 (C-1), 21.1 (C-11), 26.2 (C-12), 38.4 (C-13), 43.4 (C-14), 27.6 (C-15), 37.7 (C-16), 34.4 (C-17), 142.8 (C-18), 129.7 (C-19), 32.4 (C-20), 33.4 (C-21), 37.4 (C-22), 28.0 (C-23), 15.4 (C-24), 16.1 (C-25), 16.7 (C-26), 14.6 (C-27), 25.3 (C-28), 31.3 (C-29), 29.2 (C-30), 以上数据与日耳曼醇的文献数据^[11]一致。综合上述分析推测该化合物为 β -香树脂醇 (**7**) 和日耳曼醇 (**8**) 的混合物。

化合物 **9**: 白色针状结晶, 三氯化铁反应呈阳性; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.19 (1H, s, COOH), 9.15 (1H, s, OH-3, 5), 8.78 (1H, s, OH-4), 6.93 (2H, s, H-2, 6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 167.21 (COOH), 145.18 (C-3, 5), 137.76 (C-4), 120.24 (C-1), 108.52 (C-2, 6)。以上数据经与文献报道^[12]对照, 化合物 **7** 鉴定为没食子酸。

化合物 **10**: 白色针晶, mp 152~154 °C, 与 β -谷甾醇对照品混合熔点不降, 薄层色谱 Rf 值与 β -谷甾醇一致, 鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性, 与胡萝卜苷对照品混合熔点不降, 薄层色谱 Rf 值与胡萝卜苷一致, 由以上结果鉴定为胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 广东省食品药品监督管理局. 广东省中药材标准 [M]. 第 1 册. 广州: 广东科技出版社, 2004: 91.
- [2] 熊 慧, 肖 二, 赵应红, 等. 榼藤子含硫酰胺类化学

- 成分的研究(英文) [J]. 药学学报, 2010, 45(5): 624-626.
- [3] 赵钟祥, 金 晶, 祝晨蓁, 等. 过岗龙多甲氧基黄酮类成分的研究 [J]. 中药新药与临床药理, 2010, 21(5): 453-455.
- [4] 贾志胜, 周 波, 杨 立, 等. 绿茶中茶多酚的2DNMR研究 [J]. 波谱学杂志, 1998, 15(1): 25-32.
- [5] Braca A, Politi M, Sanogo R, *et al.* Chemical composition and antioxidant activity of phenolic compounds from wild and cultivated *Sclerocarya birrea* (Anacardiaceae) leaves [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(23): 6689-6695.
- [6] 袁久志, 窦德强, 陈英杰, 等. 土茯苓二氢黄酮醇类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(9): 867-870.
- [7] 卢张伟, 郑 军, 汪 豪, 等. 山牡荆树干心材的化学成分 [J]. 药学与临床研究, 2009, 17(4): 287-289.
- [8] 黄相中, 刘 悦, 庾石山, 等. 柳叶金叶子根的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(7): 599-603.
- [9] 潘春媛, 尤海丹, 贺 杰, 等. 火绒草正丁醇层化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(6): 436-439.
- [10] 韦建华, 陈 君, 蔡少芳, 等. 倒地铃化学成分研究(I) [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1509-1511.
- [11] 王忠昭, 李 俊, 唐旭利, 等. 半红树植物黄槿中的三萜和甾醇成分(英文) [J]. 中国天然药物, 2011, 9(3): 191-193.
- [12] 段文娟, 姜 艳, 靳 鑫, 等. 赤芍的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2009, 19(1): 55-58.

更 正

本刊2011年26卷第4期《阿扎胞苷的合成工艺研究》一文的第二作者“裴 虹”更正为“裴 红”，特此声明！

《现代药物与临床》杂志编辑部