

(s), 70.26 (d), 65.16 (t), 63.31 (t), 34.14 (t), 31.90 (t), 30—29 (t), 14.08 (q). Comparing to the reference^[7], V was identified as hexadecanoic acid 2, 3-dihydroxypropyl ester.

Compound II, mp 139—140 °C, was isolated as colorless needle, and compound VI, mp 292—295 °C, was isolated as colorless powder. They were identified as β -sitosterol and daucosterol, respectively after the determination of the mixed melting point and Rf vs authentic samples.

Acknowledgement: Authors are grateful for the support of Tianjin Zhongxin Pharmaceuticals.

References:

- [1] Yoshikawa M, Murakami T, Ikebata A, et al. Biocative saponins and glycosides X. on the constituents of *Zizyphi Spinosi Semen*, the seeds of *Zizyphus jujuba* Mill var. *spinosa* Hu; structures and histamine release-inhibitory effect of jujubosides A₁ and C and acetyljujuboside B [J]. *Chem Pharm Bull*, 1997, 45(7): 1186-1189.
- [2] Matsuda H, Murakami T, Ikebata A, et al. Bioactive saponins and glycosides XN. structure elucidation and immunological adjuvant activity of novel protojubenin type triterpene bisdesmosides, protojubenosides A, B, and B₁, from the seeds of *Zizyphus jujuba* Mill var. *spinosa* (*Zizyphi Spinosi Semen*) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47(12): 1744-1748.
- [3] Cheng G, Bai Y J, Zao Y Y, et al. Flavonoids from *Zizyphus jujuba* Mill var. *spinosa* [J]. *Tetrahedron*, 2000, 56(45): 8915-8920.
- [4] Han B H, Park M H, Han Y N. Cyclic peptide and peptide alkaloids from seeds of *Zizyphus vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(10): 3315-3319.
- [5] Park M H, Sun D Y, Han B H. Absolute configuration of a cyclopeptide alkaloid, sanjoinine-G₁, from *Zizyphus vulgaris* var. *spinosa* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(3): 701-704.
- [6] Mochammad S, Kazuo Y, Ryoji K. ¹³C nuclear magnetic resonance of lupine-type triterpenes, lupeol, betulin and betulinic acid [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(3): 1006-1008.
- [7] Yuan J, Hu W Y. Studies on ¹³C-NMR and ¹H-NMR spectra of 3'-long straight-chain saturated carboxylic acid [J]. *J Yunnan Univ; Nat Sci*, 1992, 14(4): 370-372.

络石藤中的三萜类化合物

谭兴起^{1,2}, 陈海生², 周密², 张岳²

(1. 解放军第九八医院, 浙江 湖州 313000; 2. 第二军医大学药学院, 上海 200433)

摘要:目的 对络石藤中的三萜类化合物进行分离鉴定。方法 采用硅胶、反相硅胶、Sephadex LH-20 等柱色谱方法进行分离, NMR 等波谱学方法进行结构鉴定。结果 从络石藤中分离鉴定 8 个三萜类化合物: 络石苷 F (trachelosperoside F, I), 络石苷 B-1 (trachelosperoside B-1, II), 络石苷 D-1 (trachelosperoside D-1, III), 络石苷 E-1 (trachelosperoside E-1, IV), 3 β -O-D-glucopyranoside quinovic acid (V), 3 β -O- β -D-glucopyranoside 'quinovic acid 27-O- β -D-glucopyranosyl ester (VI), 3 β -O- β -D-glucopyranoside cincholic acid 27-O- β -D-glucopyranosyl ester (VII), 络石苷元 B (trachelosperogenin B, VIII)。结论 I 为新化合物, 其余均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 络石藤; 三萜; trachelosperoside F

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)02-0171-04

Triterpenoids from canes with leaves of *Trachelospermum jasminoides*

TAN Xing-qi^{1,2}, CHEN Hai-sheng², ZHOU Mi², ZHANG Yue²

(1. No. 98 Hospital of PLA, Huzhou 313000, China; 2. College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

Abstract: **Objective** To study the triterpenoids from the canes with leaves of *Trachelospermum jasminoides*. **Methods** The compounds were separated and purified by column chromatography with silica gel, RP-C₁₈, Sephadex LH-20 and identified by IR, MS, NMR, and 2D-NMR. **Results** Eight triterpenoids were identified as: trachelosperoside F (I), trachelosperoside B-1 (II), trachelosperoside D-1 (III), trachelosperoside E-1 (IV), 3 β -O-D-glucopyranoside quinovic acid (V), 3 β -O- β -D-glucopyranoside 'quinovic acid 27-O- β -D-glucopyranosyl ester (VI), 3 β -O- β -D-glucopyranoside cincholic acid 27-O- β -D-glucopyranosyl ester (VII), trachelosperogenin B (VIII). **Conclusion** I was a new compound, the others were first isolated from this plant.

收稿日期: 2005-05-20

基金项目: 湖州市自然科学基金资助项目 (2004-20)

作者简介: 谭兴起 (1972-), 男, 土家族, 医学博士, 湖北省巴东县人, 2004 年毕业于第二军医大学, 主要从事天然药物化学研究工作。

Tel: (0572) 7223107 E-mail: Tanxq@sohu.com

quinovic acid 27-*O*- β -*D*-glucopyranosyl ester (VI), 3 β -*O*- β -*D*-glucopyranoside cincholic acid 27-*O*- β -*D*-glucopyranosyl ester (VII), trachelosperogenin B (VIII), respectively. **Conclusion** Compound 1 is a new compound and compounds II—VIII are isolated from this plant for the first time.

Key words: the canes with leaves of *Trachelospermum jasminoides* (Lindl.) Lem.; triterpene; trachelosperoside F

络石藤为夹竹桃科植物络石 *Trachelospermum jasminoides* (Lindl.) Lem. 的带叶藤茎,具有祛风通络、凉血消肿的功效,用于风湿热痹、筋脉拘挛、腰膝酸痛等的治疗^[1]。主要成分为黄酮、木脂素类化合物^[2],未见三萜类化合物的研究报道。为了寻找络石藤的抗炎活性成分,本课题对络石藤的化学成分进行了系统的研究。本研究从中获得的 8 个三萜类化合物,分别是:络石苷 F (trachelosperoside F, I)、络石苷 B-1 (trachelosperoside B-1, II)、络石苷 D-1 (trachelosperoside D-1, III)、络石苷 E-1 (trachelosperoside E-1, IV)、3 β -*O*-*D*-glucopyranoside quinovic acid (V)、3 β -*O*- β -*D*-glucopyranoside quinovic acid 27-*O*- β -*D*-glucopyranosyl ester (VI)、3 β -*O*- β -*D*-glucopyranoside cincholic acid 27-*O*- β -*D*-glucopyranosyl ester (VII)、络石苷元 B (trachelosperogenin B, VIII)。其中 I 为新化合物,其余均为首次从该植物中分离得到。

化合物 I: 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均为阳性。提示该化合物可能为三萜皂苷类化合物。ESI 给出其相对分子质量为 696, 结合 ¹³C-NMR、¹H-NMR 推测其分子式为 C₃₆H₅₆O₁₃。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 中 3 412 cm⁻¹ 为羟基吸收峰, 1 714 cm⁻¹ 为羰基吸收峰。

¹³C-NMR (CD₃OD) 中显示共有 36 个碳信号, 其中包括 1 个六碳糖的信号, 表明苷元结构中有 30 个碳原子; ¹H-NMR (CD₃OD) 中显示有 5 个角甲基单峰质子 δ 0.73, 0.94, 0.95, 1.08, 1.29, 提示化合物为三萜皂苷类化合物。根据 ¹³C-NMR 中 δ 124.5 和 144.4 的烯碳信号, ¹H-NMR 中有 δ 5.33 (br, s) 信号, 推测化合物为具有 olean-12-en 基本骨架的三萜皂苷。 δ 178.5 和 178.6 为两个羰基碳信号, δ 95.8, 78.7, 78.4, 74.0, 71.1, 62.4 为一组六碳糖的信号。¹H-NMR 中只有 5 个角甲基单峰信号, 提示 2 个角甲基被羰基取代, 还有 1 个角甲基被 CH₂OH 取代。

HMBC 谱中六碳糖的端基质子信号 δ 5.37 (d, $J=8.2$ Hz) 与其中的一个羰基相关, 提示该六碳糖与其中一个羰基以酯键相连。将化合物进行薄层水解, 与标准品对照确定为葡萄糖。

将化合物与已知化合物 trachelosperoside D-1 23-甲酯^[3]碳谱数据对照, 基本一致, 故该化合物的苷元确定为络石苷元 D (trachelosperogenin D), 而葡萄糖与苷元的连接位置则由该类化合物 EI-MS (图 1) 裂解规律确定, C 环 RDA 开裂产生的 a 系列的强信号 264 (68%, a)、246 (96%, a-18) 确定葡萄糖连接在 23 位上。

根据以上数据, 确定其化学结构为: 2 α , 3 β , 19 α ,

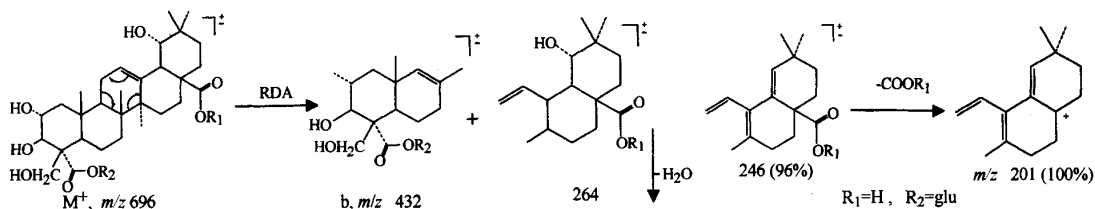


图 1 化合物 I 的 EI-MS 裂解图

Fig. 1 EI-MS Fragmentation pathway of compound I

24-tetrahydroxyolean-12-ene-23, 28-dioic acid-23-*O*- β -glucopyranoside。经文献检索为新化合物, 命名为络石苷 F (trachelosperoside F)。结构式见图 2。

1 仪器、试剂与材料

Varian INOVA-400 型核磁共振仪 (¹H-NMR, ¹³C-NMR 均为 500 MHz); Mat-212 磁式质谱仪 (EI); Q-Tof micro 质谱仪 (ESI); Bruker

Vector 22 型红外光谱仪。硅胶 (200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品; Sephadex-LH 20 为 Pharmacia 公司产品; 反相硅胶 C₁₈ 为 Merck 公司产品; 其余试剂均为分析纯, 购自上海化学试剂公司。络石藤药材采自浙江湖州, 经第二军医大学药学院郑汉臣教授鉴定为夹竹桃科植物络石藤 *T. jasminoides* (Lindl.) Lem.。

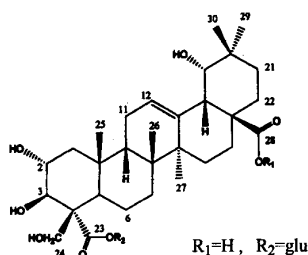


图 2 化合物 I 结构

Fig. 2 Structure of compound I

2 提取与分离

络石藤药材粗粉经 85%乙醇加热回流后回收乙醇至无醇味,溶液加水溶解,滤过,上大孔吸附树脂,分别用水,20%、40%、60%、95%乙醇洗脱得各部位。经正相和反相硅胶柱层色谱分离、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离,从 40%乙醇洗脱部位得到了化合物 I~VII,从 60%的乙醇洗脱部位得到了化合物 VIII。

3 结构鉴定

化合物 I:白色粉末,Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均为阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 412, 2 940, 1 714, 1 363, 1 223, 1 072。ESI-MS m/z : 719 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。EI-MS m/z : 472 (10), 264 (68), 246 (96), 201 (100), 185 (32), 131 (42)。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 1 和表 2。

化合物 II:白色粉末,Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均为阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 400, 2 934, 1 731, 1 454, 1 368, 1 261, 1 074。ESI-MS m/z : 543 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 1 和表 2,以上数据与文献对照^[4],鉴定为络石苷 B-1

(trachelosperoside B-1)。

化合物 III:白色粉末,Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均为阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 385, 2 940, 1 732, 1 576, 1 376, 1 234, 1 070。ESI-MS m/z : 719 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。EI-MS m/z : 410 (100), 408 (19), 395 (16), 215 (13), 202 (34), 189 (57), 131 (25)。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 1 和表 2。经与文献对照^[3]鉴定为络石苷 D-1(trachelosperoside D-1)。

化合物 IV:白色粉末,Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均为阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 417, 2 940, 1 731, 1 578, 1 455, 1 381, 1 234, 1 070。ESI-MS m/z : 719 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 1 和表 2。以上数据与文献对照^[3],鉴定为络石苷 E-1(trachelosperoside E-1)。

化合物 V:白色粉末,Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均为阳性。ESI-MS m/z : 671 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 687 $[\text{M}+\text{K}]^+$ 和 1 319 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 3。以上数据与文献对照^[5],鉴定为 3 β -O-D-glucopyranoside quinovic acid。

化合物 VI:白色粉末,Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均为阳性。ESI-MS m/z : 833 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 3。以上数据与文献对照^[6],鉴定为 3 β -O- β -D-glucopyranoside quinovic acid 27-O- β -D-glucopyranosyl ester。

化合物 VII:白色粉末,Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均为阳性。ESI-MS m/z : 833 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 3。以上数据与文献对照^[7],鉴定为 3 β -O- β -D-glucopyranoside cincholic acid 27-O- β -D-glucopyranosyl ester。

表 1 化合物 I~IV 和 VII 的 $^1\text{H-NMR}$ 数据

Table 1 $^1\text{H-NMR}$ Data for compounds I—IV and VII (500 MHz)

位置	I ^c	II ^a	III ^b	IV ^c	VII ^a
3					4.39,d,9.4
12	5.33,m	5.53,br s	5.23,m	5.33,m	5.66,br s
18	3.02,br s	2.91,br s	3.00,br s	3.02,br s	3.11,br s
19	3.28,d,3.8			3.27,d,3.5	
23	3.97,d,12.1	3.99,d,11.3		3.97,d,12.1	4.06,d,11.3
	4.23,d,12.1	4.61,d,11.3		4.23,d,12.1	4.68,d,11.3
24		4.25,d,11.0			4.34,d,11.0
		4.84,d,11.0			4.92,d,11.0
25	1.08,s	1.21,s	0.87	1.01,s	1.21,s
26	0.73,s	1.17,s	0.59,s	0.72,s	1.20,s
27	1.29,s	1.61,s	1.21,s	1.29,s	1.74,s
29	0.94,s	1.37,s	0.83,s	0.94,s	1.47,s
30	0.95,s	1.06,d,6.7	0.85,s	0.95,s	1.18,d,5.2
Glc-1	5.37,d,8.2	6.27,d,8.2	5.25,d,8.3	5.37,d,8.1	
Glc-6	3.68,m,3.82,m	4.36,m,4.48,m		3.67,m,3.80,m	

a-in pyridine-d₅ b-in DMSO-d₆ c-in CD₃OD

表 2 化合物 I ~ IV 和 VII 的 ^{13}C -NMR 数据Table 2 ^{13}C -NMR Data for compounds I — IV and VII (DMSO- d_6 , 125 MHz)

位置	I ^c	I ^a	II ^b	IV ^c	VII ^a	位置	I ^c	I ^a	II ^b	IV ^c	VII ^a
1	48.1	47.73	47.01	48.03	48.05	19	82.43	72.33	80.07	82.97	72.89
2	69.22	68.76	67.87	70.07	69.23	20	35.95	41.77	34.84	35.92	42.50
3	82.11	79.49	81.32	82.43	80.04	21	29.51	26.36 ^e	28.41	29.51	27.09 ^b
4	58.60	47.55	56.60	59.12	48.04	22	33.95	37.37	32.62	33.80	38.61
5	53.40	47.95 ^d	51.57	53.17	48.57 ^e	23	62.90	64.02	62.47	64.13	65.48
6	22.60	19.08	20.86	22.41	19.49	24	178.51 ^f	62.63	179.74	62.44	63.20
7	33.26	33.23	31.91	33.27	33.77	25	17.45	17.05	16.32	17.43	16.89 ^g
8	40.92	40.33	39.83	40.92	40.64	26	17.48	17.05	16.41	17.57	17.30 ⁱ
9	49.70	47.73 ^d	47.56	49.38	48.18 ^e	27	24.87	24.17	24.18	24.96	24.77
10	39.41	37.85	41.17	39.21	38.34	28	178.60 ^f	176.63	175.88	178.64	180.74
11	25.08	24.10	23.58	25.10	24.54	29	29.40	26.66	28.09	28.59	27.26
12	124.52	127.98	122.30	124.63	128.09	30	25.16	16.35	24.55	25.17	17.41 ⁱ
13	144.43	138.96	143.24	144.45	140.12	Glc-1	95.81	95.48	94.33	95.83	
14	42.57	41.77	41.17	42.64	42.28	Glc-2	73.95	73.71	72.69	73.91	
15	29.40	28.87	27.77	29.41	29.42	Glc-3	78.36	78.59	75.90	78.26	
16	28.40	25.76 ^e	27.11	28.41	26.54 ^h	Glc-4	71.12	70.93	69.35	71.10	
17	47.11	48.28	45.24	47.12	48.57	Glc-5	78.73	78.86	77.97	78.66	
18	45.05	54.07	47.56	45.03	54.74	Glc-6	62.42	62.05	60.80	62.44	

a—in pyridine- d_5 b—in DMSO- d_6 c—in CD_3OD d—i—may be reversed表 3 化合物 V ~ VII 的 ^{13}C -NMR 数据 (pyridine- d_5 , 125 MHz)Table 3 ^{13}C -NMR Data for compounds V — VII (pyridine- d_5 , 125 MHz)

编号	V	VI	VII	编号	V	VI	VII	编号	V	VI	VII
1	39.11	39.10	39.23	15	26.88	26.33	26.90	29	19.04	16.66	33.21
2	26.52	26.37	26.33	16	25.66	25.48	25.65	30	21.50	21.33	23.89
3	88.81	88.86	88.92	17	47.90	49.12	48.15	Glc-1	107.00	106.98	106.88
4	39.58	39.59	39.59	18	55.06	54.88	44.22	2	75.89	75.90	75.90
5	55.86	55.99	56.03	19	39.50	39.25	44.00	3	78.88	79.34	79.45
6	18.72	18.74	18.74	20	37.88	37.68	30.91	4	72.02	72.03	72.09
7	37.25	37.67	37.43	21	30.71	30.46	34.05	5	78.30	78.88	78.88
8	40.17	39.59	40.25	22	37.66	36.58	36.58	6	63.23	63.21	63.28
9	47.29	47.42	47.75	23	28.14	28.20	28.20	1'		95.85	95.88
10	37.12	37.17	37.28	24	16.67	16.66	16.74 [*]	2'		74.32	74.37
11	23.45	23.56	23.69	25	17.24	17.23	17.25 [*]	3'		79.06	79.10
12	129.10	126.68	124.17	26	18.39	16.74	19.10	4'		71.46	71.52
13	134.25	129.77	137.53	27	178.16	176.61	176.71	5'		78.19	78.26
14	56.93	56.80	56.94	28	180.24	178.14	178.65	6'		62.60	62.64

化合物 VII: 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS m/z : 543 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 和 1063 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据见表 1 和表 2。以上数据与文献对照^[4], 鉴定为络石苷元 B (trachelosperogenin B)。

References:

- [1] *Ch P* (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.
- [2] Tan X, Chen H, Liu R, *et al.* Lignans from *Trachelospermum jasminoides* [J]. *Planta Med.* 2005, 71(1): 93-95.
- [3] Abe F, Yamauchi T. Glycosides of 19 α -hydroxyoleanane-type triterpenoids from *Trachelospermum asiaticum* (*Trachelospermum* N) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(5): 1833-1838.
- [4] Abe F, Yamauchi T. Trachelosperosides, glycosides of 19 α -hydroxy-ursane-type triterpenoids from *Trachelospermum asiaticum* (*Trachelospermum* N) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(5): 1748-1754.
- [5] Miana G A, Al-Hazimi M G. Assignment of the ^{13}C -NMR spectrum of quinovic acid [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(1): 225-227.
- [6] Fatima N, Tapondjou L A, Lontsi D, *et al.* Quinovic acid glycosides from *Mitragyna stipulosa*-first examples of natural inhibitors of snake venom phosphodiesterase I [J]. *Nat Prod Lett*, 2002, 16(6): 389-393.
- [7] Kang W Y, Wang J S, Yang X S, *et al.* Triterpenoid saponins from *Lunculia pincia* Hook [J]. *Chin J Chem* (中国化学, 英文版), 2003, 21: 1501-1505.