

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 I~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(C₅D₅N, 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 fulotomentosides 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

(5 β , 8 α , 9 β , 10 α , 16 β)-16-hydroxykaurane-18-oic acid (I)、水杨酸(II)、2,4,6-三甲氧基苯酚-1-O- β -D-葡萄糖苷(IV)、异槲皮苷(V)、槲皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷(VI)、(+)-儿茶素(VII)、香草酸(VIII)、 β -胡萝卜苷(IX)、 β -谷甾醇(X)。结论 以上化合物均为首次从该植物的藤茎中分离得到,化合物I~III为本属植物中首次分离得到,化合物IV~VIII为本植物中首次分离得到。

关键词:南蛇藤;二萜;茎

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)10-1455-03

Chemical constituents in stem of *Celastrus orbiculatus*

ZAN Ke, CHEN Xiao-qing, WANG Qiang, CAO Li

(Department of Chinese Materia Medica Analysis, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China)

Key words: *Celastrus orbiculatus* Thunb.; diterpenoids; stem

南蛇藤 *Celastrus orbiculatus* Thunb. 系卫矛科南蛇藤属植物,分布于我国大部分地区,其根、藤茎、果实等均可入药。藤茎可治疗类风湿性关节炎、跌打损伤、腰腿痛等疾病。目前有文献报道该植物藤茎的乙醇提取物在体内具有明显的抗肿瘤活性^[1],为开发利用该植物,本实验对其藤茎进行了化学成分研究,从该植物藤茎的乙醇提取物中分离得到10个化合物。经UV、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR、MS及相关化学方法鉴定,分别鉴定为山海棠二萜内酯A(I)、(5 β , 8 α , 9 β , 10 α , 16 β)-16-hydroxykaurane-18-oic acid(II)、水杨酸(III)、2,4,6-三甲氧基苯酚-1-O- β -D-葡萄糖苷(IV)、异槲皮苷(V)、槲皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷(VI)、(+)-儿茶素(VII)、香草酸(VIII)、 β -胡萝卜苷(IX)、 β -谷甾醇(X)。以上化合物均为首次从该植物的藤茎中分离得到,化合物I~III为本属植物中首次分离得到,化合物IV~VIII为本植物中首次分离得到。

1 实验材料、药品与仪器

南蛇藤药材产于广西桂林,购自广州致信药业有限公司,由本校中药分析教研室王强教授鉴定为南蛇藤 *C. orbiculatus* Thunb. 的藤茎,标本存放于中国药科大学中药分析教研室。Perkin-Elmer Polarimeter 341 旋光仪;XT-4 双目体视显微熔点仪;日本岛津 FTIR-8400S 型红外光谱仪(KBr 压片);Bruker AV500 MHz 核磁共振谱仪,Agilent 1100 LC/ESI-MSD,英国 Micromass GCT EI-MS。Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司生产,柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。色谱用试剂均为上海沪试化工厂生产,AR 级。

2 提取和分离

南蛇藤茎药材饮片 15 kg,用 10 倍量 95%乙醇回流提取 3 次,每次 3 h,合并提取液后,回收溶剂,得浸膏 900 g。将浸膏加适量水分散,依次用石油醚、

醋酸乙酯、水饱和的正丁醇萃取,合并萃取液,回收溶剂至干,得石油醚萃取物 65 g、醋酸乙酯萃取物 250 g、正丁醇萃取物 220 g。石油醚萃取物经硅胶(200~300 目)柱色谱分离,石油醚-丙酮(10:1)洗脱得化合物 X(150 mg)。醋酸乙酯萃取物经硅胶(200~300 目)柱色谱分离,氯仿-甲醇梯度洗脱,19:1 流份用石油醚-丙酮梯度洗脱,8:1 流份得化合物 I(150 mg)、II(18 mg),5:1 流份得化合物 III(15 mg);氯仿-甲醇(9:1)流份用石油醚-丙酮梯度洗脱,5:1 流份得化合物 IX(120 mg)、VIII(8 mg),3:1 流份得化合物 IV(20 mg);氯仿-甲醇(8:2)流份,经 Sephadex LH-20 柱色谱甲醇洗脱得化合物 V(15 mg)、VI(10 mg)和 VII(25 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:白色松软晶体(petroleum ether/acetone),mp 253~255 °C。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 328, 1 727, 1 462, 1 442, 1 134, 1 035。EI-MS m/z : 318 (M⁺), 300, 272, 260(100), 228, 215, 202, 159, 145。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ : 1.23(3H, s), 1.55(3H, s), 4.11(1H, d, $J=11.9$ Hz), 5.20(1H, dd, $J=2.3, 11.9$ Hz)。¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) δ : 40.8(C-1), 19.5(C-2), 26.3(C-3), 33.8(C-4), 50.5(C-5), 17.7(C-6), 40.2(C-7), 43.2(C-8), 51.0(C-9), 38.9(C-10), 21.4(C-11), 26.3(C-12), 48.6(C-13), 38.2(C-14), 58.6(C-15), 77.8(C-16), 24.9(C-17), 23.5(C-18), 176.0(C-19), 74.0(C-20)。与文献数据一致^[2],故鉴定化合物 I 为山海棠二萜内酯 A。

化合物 II:白色颗粒状结晶(petroleum ether/acetone),mp 281~282 °C。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ : 1.18(3H, s), 1.32(3H, s), 1.54(3H, s)。¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) δ : 40.1(C-1), 19.9(C-2), 38.8(C-3), 43.9(C-4), 56.4(C-5), 23.0(C-6),

42.7 (C-7), 45.6 (C-8), 57.1 (C-9), 40.1 (C-10), 18.7 (C-11), 27.3 (C-12), 49.2 (C-13), 38.1 (C-14), 58.7 (C-15), 77.9 (C-16), 29.4 (C-17), 180.1 (C-18), 16.1 (C-19), 25.1 (C-20)。与文献数据一致^[3],故鉴定化合物Ⅰ为(5 β , 8 α , 9 β , 10 α , 16 β)-16-hydroxykaurane-18-oic acid。

化合物Ⅱ:无色针晶(MeOH), mp 155~157 °C。FeCl₃反应呈阳性,溴钾酚绿反应阳性。¹H-NMR、¹³C-NMR光谱数据与文献数据一致^[4],故鉴定化合物Ⅱ为水杨酸。

化合物Ⅲ:无色针晶(MeOH), mp 210~212 °C。[α]_D²⁰-86.2°(c 0.1, H₂O)。ESI-MS m/z : 691 [2M-H]⁻, 345 [M-H]⁻, 183, 161。¹H-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 6.48 (1H, s, H-3, 5), 3.77 (3H, s), 3.45 (3H, s)。¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 134.5 (C-1), 154.8 (C-2, 6), 96.2 (C-3, 5), 156.0 (C-4), 56.6 (C-7, 9), 61.2 (C-8), 103.2 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.8 (C-6')。与文献数据一致^[5],故鉴定化合物Ⅲ为2,4,6-三甲氧基苯酚-1-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物Ⅳ:黄色颗粒状结晶(CHCl₃-CH₃OH), mp 232~234 °C。¹H-NMR、¹³C-NMR光谱数据与文献数据一致^[6],故鉴定化合物Ⅳ为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷,即异槲皮苷。

化合物Ⅴ:黄色粉末(CHCl₃-CH₃OH), mp 221~223 °C。¹H-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz) δ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 9.60 (1H, s, 3-OH), 9.46 (1H, s, 3'-OH), 9.26 (1H, s, 4'-OH), 7.71 (1H, d, J =2.2 Hz, H-2'), 7.55 (1H, dd, J =2.2, 8.5 Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, J =8.5 Hz, H-5'), 6.75 (1H, d, J =2.1 Hz, H-8), 6.42 (1H, d, J =2.1 Hz, H-6), 5.08 (1H, d, J =7.5 Hz, H-1''), 3.6~3.1 (glu H-2~6)。¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz) δ : 147.6 (C-2), 136.1 (C-3), 176.0 (C-4), 160.4 (C-5), 98.8 (C-6), 162.7 (C-7), 94.2 (C-8), 155.8 (C-9), 104.7 (C-10), 121.8 (C-1'), 115.4 (C-2'), 145.1 (C-3'), 147.6 (C-4'), 115.6 (C-5'), 120.0 (C-6'), 99.9 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.6 (C-4''), 77.1 (C-

5''), 60.6 (C-6'')。与文献数据一致^[7],故鉴定化合物Ⅴ为槲皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物Ⅵ:白色粉末(MeOH), mp 154~156 °C。UV、IR、¹H-NMR和¹³C-NMR与文献数据一致^[8],故鉴定化合物Ⅵ为(+)-儿茶素。

化合物Ⅶ:白色针晶(CH₃OH), mp 208~210 °C, FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆](1:1)显蓝色。IR、¹H-NMR数据与文献一致^[9],故鉴定化合物Ⅶ为香草酸。

化合物Ⅷ:白色粉末(MeOH), mp 298~300 °C。光谱数据与文献报道一致^[10],与对照品的混合熔点不下降,鉴定化合物Ⅷ为 β -胡萝卜素。

化合物Ⅸ:白色针晶(petroleum ether), mp 134~136 °C。Libermann-Burchard反应阳性,10%硫酸乙醇溶液显紫色。与对照品 β -谷甾醇共薄层, R_f值一致,鉴定化合物Ⅸ为 β -谷甾醇。

References:

- [1] Zhang J, Xu Y M, Wang W M, et al. Experimental study on anti-tumor effect of extractive from *Celastrus orbiculatus* in vivo [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2006, 31(18): 1514-1516.
- [2] Li C Y, Li Y C. The chemical constituents of *Tripterygium wilfordii* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1999, 34(8): 605-607.
- [3] Duan H Q, Yoshihisa T, Hiroshi M, et al. Immunosuppressive diterpenoids from *Tripterygium wilfordii* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(11): 1522-1525.
- [4] Liu M Q, Han Z C, Zhang Z, et al. Study on the chemical constituents of *Gentiana scabra* Bge. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2005, 22(2): 81-83.
- [5] Gen N, Hiroaki N, Itsuo N. Tannis and related compounds N. Seven new phenol glucoside gallates from *Quercus stenophylla* Makino [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(6): 2061-2067.
- [6] Tan C Y, Hu J E, Wang H D, et al. Study on chemical constituents of *Smallanthus sonchifolius* [J]. *Chin Pharm J* (中国药杂志), 2005, 40(24): 1859-1861.
- [7] Wang M Y, Wei Y F, Li X B. Chemical constituents of antirheumatism fraction from *Urtica fissa* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2006, 37(9): 1300-1303.
- [8] Foo L Y, Lu Y, McNabb W C, et al. Proanthocyanidins from *Lotus pedunculatus* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(8): 1689-1696.
- [9] Yuan Y G, Wang L Q, Wu L J, et al. Study on chemical constituents of *Acanthopanax senticosus* Harms. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2002, 19(5): 325-328.
- [10] Su L, Lou F C, Zheng W P, et al. Studies on the constituents from the branch bark of *Ginkgo biloba* L. [J]. *Pharm Biotech* (药物生物技术), 1999, 6(4): 245-248.