

HCT-15(结肠)肿瘤细胞增殖有不同程度的抑制作用^[8,9]。本课题组对SK-N-SH,TJ-905和BEL-7402实验结果显示化合物Ⅰ~Ⅵ对SK-N-SH的抑制作用较其他二种细胞更强。综上所述,说明这些二萜化合物对不同种肿瘤细胞具有细胞毒选择性,其抗癌作用机制和构效关系需要更深一步进行研究。本实验研究从化合物单体水平进一步证明了药用植物轮叶婆婆纳具有抗癌活性,为合理开发利用该植物奠定了理论基础。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.
- [2] 周伯旭, 孟宪纾. 轮叶婆婆纳化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 1992, 17(1): 35-36.
- [3] 张富庚, 胡人杰, 张韶瑜, 等. 轮叶婆婆纳中二萜类化学成分的体外抗癌活性研究[J]. 中草药, 2005, 36(10): 1520-1523.
- [4] 唐忠志, 唐 瑛, 付立波. 丹参酮ⅠA对人肝癌BEL-7402细胞生长的影响及其机制[J]. 第一军医大学学报, 2003, 23(6): 595-601.
- [5] Ikeshiro Y. Abietane type diterpenoids from *Salvia miltiorrhiza* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(11): 3139-3141.
- [6] 宋 毅, 唐 尧, 潘晓欧. 丹参酮抗肿瘤作用研究进展[J]. 中国医院药学杂志, 2004, 24(10): 637-638.
- [7] 郑国灿, 李智英. 丹参酮Ⅰ抗肿瘤作用及作用机制的实验研究[J]. 实用肿瘤杂志, 2005, 20(1): 33-35.
- [8] 罗厚蔚, 韦苞洋, 刘全海, 等. 丹参二萜醌的细胞毒活性及构效关系研究[J]. 中国药科大学学报, 2002, 33(1): 6-12.
- [9] Ryu S Y, Lee C O, Choi S U. *In vitro* cytotoxicity of tanshinones from *Salvia miltiorrhiza* [J]. *Planta Med*, 1997, 63(4): 339-342.

通光藤的化学成分研究

石 慧¹, 崔炯谟¹, 关 健², 赵余庆^{3*}

(1. 延边大学药学院, 吉林 延吉 133000; 2. 辽宁省医药工业研究院, 辽宁 沈阳 110015;
3. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要:目的 研究通光藤 *Marsdenia tenacissima* 的化学成分。方法 利用硅胶、Dephadex LH-20 等各种色谱技术进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和光谱数据进行结构鉴定。结果 从通光藤的正丁醇层提取物中分离得到6个化合物, 分别鉴定为二氢肉珊瑚苷元(I)、胡萝卜苷(Ⅰ)、3-O-乙酰基-齐墩果烷-18-烯-3 β -羟基(3-O-acetyl-oleanane-18-ene-3 β -ol, Ⅲ)、牛奶菜醇(N)、 β -谷甾醇(V)、豆甾醇(VI)。结论 化合物I为首次从自然界中分离得到的新天然产物, 化合物Ⅰ为首次从该植物中分得。

关键词: 通光藤; 二氢肉珊瑚苷元; 胡萝卜苷

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2008)07-0970-03

Chemical constituents of *Marsdenia tenacissima*

SHI Hui¹, CUI Jiong-mo¹, GUAN Jian², ZHAO Yu-qing³

(1. College of Pharmaceutical Science, Yanbian University, Yanji 133000, China; 2. Institute of Pharmaceutical Industry, Shenyang 110015, China; 3. Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Marsdenia tenacissima*. **Methods** Various chromatographic techniques were employed for the isolation and purification of the constituents, such as silica gel and Sephadex LH-20, etc. **Results** Six compounds were isolated from *n*-butyl alcohol layer of *M. tenacissima* and their structures were identified as dihydrosarcostin (I), daucosterol (Ⅰ), 3-O-acetyl-oleanane-18-ene-3 β -ol (Ⅲ), condutirol (N), β -sitosterol (V), and stigmasterol (VI). **Conclusion** For the first time, compound I is found as a natural product in this plant and compounds I-Ⅰ are isolated from this plant.

Key words: *Marsdenia tenacissima* (Roxb.) Wight et. Arn.; dihydrosarcostin; daucosterol

通光藤系萝藦科牛奶菜属植物通光散 *Marsdenia tenacissima* (Roxb.) Wight, et. Arn.

的干燥茎、藤、根、叶,主要分布于云南、贵州、福建、广东、广西、台湾等地。据《中药大辞典》^[1]记载:“性味苦,微甘、凉,入肺、胃、膀胱经,具止咳平喘,消炎镇痛,通乳利尿等功效,治疗慢性支气管炎。”现代药理研究表明,通光藤具有抗肿瘤、抗炎、平喘、降压、免疫调节等作用^[2]。

国内外对通光藤的研究较早,始于1976年,现已报道的化学成分有C₂₁甾体苷(元)类、甾醇及其苷、多糖类、脂肪酸等。为进一步研究其化学成分,本实验采用硅胶、Sephadex LH-20等方法,从通光藤的正丁醇层提取物中分得6个化合物,通过理化性质及光谱数据鉴定为3个甾醇类化合物:胡萝卜苷(Ⅰ)、β-谷甾醇(V)、豆甾醇(VI);一个C₂₁甾体苷元类化合物:二氢肉珊瑚苷元(Ⅱ),一个环醇类化合物:牛奶菜醇(Ⅳ),一个三萜类化合物:3-O-乙酰基齐墩果烷-18-烯-3β-羟基(Ⅲ)。化合物Ⅰ为首次从自然界中分离得到的新天然产物,化合物Ⅱ为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

Yanaco MP-S3 显微熔点测定仪(日本岛津公司),核磁共振波谱仪(Bruker-ARX-300, TMS 作内标),三用紫外灯 UV-8(无锡科达仪器厂),硅胶 G(300~400 目, 200~300 目)(青岛海洋化工厂),硅胶 H(中国医药上海化学试剂公司),所用液体试剂均为分析纯,市售。核磁共振谱由沈阳药科大学测试中心代测,ESI-MS 谱由沈阳药科大学代测,通光藤药材为云南产,经辽宁中医药大学植物教研室王冰教授鉴定。

2 提取与分离

通光藤干燥药材 8 kg 经适当破碎,70%乙醇回流提取 3 次,分别加入 10、8、6 倍乙醇,提取时间分别为 2、1.5、1 h,合并提取液,回收乙醇,所得浸膏用适量水悬浮,分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取。取正丁醇层提取物 30 g 进行硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇梯度洗脱,得组分 A~G。组分 A 用石油醚-丙酮梯度洗脱得化合物 Ⅲ、V,组分 B 用氯仿-丙酮梯度洗脱得流份 B1~B100,其中 B(15~17)经硅胶干柱色谱分离,氯仿-甲醇(15:1)洗脱,得化合物 Ⅰ, B(90~92)经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 Ⅱ,组分 C 进行硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(10:1)洗脱,得流份 C1~C30,其中 C(10~11)经制备薄层石油醚-丙酮(1:1)展开,刮板后重结晶得化合物 VI,组分 D 在氯仿-甲醇中重结晶得化合物 IV。

3 结构鉴定

化合物 Ⅰ:无色棱晶(氯仿),mp 238~240 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性。Molish 反应呈阴性。ESI⁺-MS 可见 407.5[M+Na]⁺峰,ESI-MS 可见 383.5[M-H]⁻峰,421.5[M+Cl]⁻峰,443.5[M+HCOO]⁻峰。¹H-NMR(300 MHz, Pyr)中无烯氢信号,这与在¹³C-NMR(300 MHz, Pyr)中无烯碳信号相吻合,说明该化合物中无双键。¹H-NMR(300 MHz, Pyr)中,0.91(3H, s), 1.17(3H, s)示有角甲基,分别归属于 H-19 和 H-18; 1.02(3H, d)示与叔碳相连,归属为 H-21; 3.89(2H, m, H-3 和 H-12); 4.45(1H, q, J=6.4 Hz)示与季碳相连,归属为 H-20; 3.77(1H, t)示与强吸电子基团相连,归属为 H-12。¹³C-NMR(300 MHz, Pyr)给出 21 个碳信号,可推测为 C₂₁甾体苷元类化合物。在高场区给出 6 个连氧碳信号:δ 89.1, 88.8, 75.9, 73.1, 71.1, 70.5 分别归属于 C-14, C-17, C-8, C-12, C-20 和 C-3 的羟基碳信号; 3 个甲基碳信号 δ 12.0, 13.4, 17.8 分别归属于 C-18, C-19 和 C-21; 2 个季碳信号 δ 36.6, 59.0 分别归属于 C-10 和 C-13; 其他碳信号分别归属于 38.6 (C-1), 32.1 (C-2), 39.0 (C-4), 45.9 (C-5), 28.2 (C-6), 25.4 (C-7), 47.5 (C-9), 34.9 (C-11), 34.1 (C-15), 34.3 (C-16)。与文献报道^[3,4]的二氢肉珊瑚苷元的¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据基本一致,故鉴定该化合物为二氢肉珊瑚苷元,为首次从自然界中分离得到的新天然产物。

化合物 Ⅱ:白色粉末(甲醇),mp 296~298 °C。TLC 上 10%硫酸-乙醇溶液显紫红色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性,与胡萝卜苷对照品共薄层 R_f 值一致,测混合熔点不下降,故鉴定化合物 Ⅱ 为胡萝卜苷。

化合物 Ⅲ:白色针晶(氯仿),mp 216~218 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应呈阴性,¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃)中,高场区给出 8 个甲基质子信号:δ 0.73, 0.78, 0.84, 0.87, 0.90, 0.93, 0.94, 1.01(8×3H, s), 分别归属于 H-29, H-23 和 H-24, H-25, H-27, H-28, H-26, H-30; δ 2.05(3H, s)示该甲基与 C=O 相连,归属为 H-3, 2'; δ 4.51(1H, t)为烯氢信号,归属为 H-9; δ 4.48(1H, dd, J=9.6 Hz)归属为 H-3。¹³C-NMR(300 MHz, CDCl₃)中, δ 170.7 归为 C-3-1' 羰基碳信号, δ 142.5 和 129.6 归为 C-18 和 C-19 的烯碳信号; δ 14.4, 16.0, 16.4, 16.6, 21.1, 25.1, 27.8, 29.1, 31.2 的 9 个甲基碳信号分别归属为 C-27, C-25, C-26, C-24, C-3-2', C-28, C-23, C-30, C-29; δ 32.3, 34.2, 37.0, 37.7,

40.7和43.3的季碳信号分别归为C-20,C-17,C-10,C-4,C-8和C-14; δ 80.6为C-3的连氧碳信号;其他碳信号分别归为: δ 38.7(C-1),23.6(C-2),55.5(C-5),18.0(C-6),33.3(C-7),51.0(C-9),21.1(C-11),26.2(C-12),38.3(C-13),27.5(C-15),37.3(C-16),34.5(C-21),37.6(C-22)。其 ^{13}C -NMR与 ^1H -NMR数据与文献报道^[5]对照基本一致,故鉴定化合物Ⅲ为3-O-乙酰基-齐墩果烷-18-烯-3 β -羟基(3-O-acetyl-oleanane-18-ene-3 β -ol),又名日耳曼醇乙酸酯(germanicol acetate)。

化合物Ⅳ:白色针晶(氯仿-甲醇),mp 150~152℃, ^{13}C -NMR(300 Hz,Pyr)中74.9,70.8,71.0,75.3,131.2和131.2分别归为C-1,C-2,C-3,C-4,C-5和C-6信号,其 ^{13}C -NMR数据与文献报道^[6]的牛奶菜醇基本一致,故鉴定化合物Ⅳ为牛奶菜醇,即5-烯-1,2,3,4-环己四醇。

化合物Ⅴ:白色针晶(丙酮),mp 136~137℃,Liebermann-Burchard反应阳性,Molish反应呈阴

性,与 β -谷甾醇对照品共薄层比较,二者R_f值相同,测混合熔点不下降,故鉴定化合物Ⅴ为 β -谷甾醇。

化合物Ⅵ:白色针晶(醋酸乙酯),mp 140~142℃,Liebermann-Burchard反应阳性,Molish反应呈阴性。其 ^{13}C -NMR数据与文献报道^[7]对照基本一致,故鉴定该化合物为豆甾醇。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海:上海科学技术出版社,1977.
- [2] 邢旺兴,陈斌,宓鹤鸣,等. 通光藤中两个新C₂₁甾体苷类成分[J]. 药学报,2004,39(4):272-275.
- [3] Shobha S, Maheshwari P K, Anakshi K. Cissogenin, a pregnane genin from *Marsdenia tenacissima* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19: 2427-2430.
- [4] 阮金兰,万耀文. 大叶牛奶菜甾丙的结构测定[J]. 药学报,1991,26(9):667-671.
- [5] Mahato S B, Sahu N P, Pal B C. Constituents of *Euphorbia pulcherrima* Willd. [J]. *J Indian Chem Soc*, 1977, 54(4): 388-390.
- [6] 王菊英,阮金兰. 大叶牛奶菜环醇成分的研究[J]. 中草药,1996,27(9):41-42.
- [7] 田静,肖志艳,陈雅研,等. 夏枯草皂苷A的结构鉴定[J]. 药学报,2000,35(1):29-31.

牛大力的化学成分研究

王春华¹,王英²,王国才¹,轧秉¹,张晓琦²,叶文才^{1,2*}

(1. 中国药科大学天然药物化学教研室,江苏南京 210009; 2. 暨南大学中药及天然药物研究所,广东广州 510632)

摘要:目的 研究牛大力 *Millettia speciosa* 的化学成分。方法 应用多种色谱技术对牛大力进行分离纯化,并通过光谱方法鉴定化合物的结构。结果 从牛大力乙醇提取物的醋酸乙酯部位中分离得到13个化合物,分别鉴定为(一)-高丽槐素(I)、芒柄花素(II)、3,4,2',4'-四羟基查尔酮(III)、圆齿火棘酸(pyracrenic acid, IV)、(一)-丁香脂素(V)、dihydrodehydrodiconiferyl alcohol(VI)、5-羟甲基糠醛(VII)、 α -甲氧基-2,5-呋喃二甲醇(VIII)、2,5-二羟基苯甲酸(IX)、豆甾醇(X)、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷(XI)、 β -谷甾醇(XII)及胡萝卜苷(XIII)。结论 化合物I~XIII均为首次从该植物中分离得到。

关键词:牛大力;美丽崖豆藤;高丽槐素

中图分类号:R284.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-2670(2008)07-0972-04

Chemical constituents from roots of *Millettia speciosa*

WANG Chun-hua¹, WANG Ying², WANG Guo-cai¹, YA Ji¹, ZHANG Xiao-qi², YE Wen-cai^{1,2}

(1. Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China; 2. Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the roots of *Millettia speciosa*. **Methods** Some chromatographic methods were used to isolate the chemical constituents of this plant. Their structures were elucidated on the basis of spectral data. **Results** Thirteen compounds were isolated from the EtOAc extract in the roots of *M. speciosa*. Their structures were identified as (一)-maackiain (I),

收稿日期:2007-09-27

作者简介:王春华(1982-),男,河北唐山人,在读硕士,研究方向为天然药物化学。

Tel: (020)85223553 E-mail: wch_861@sohu.com

* 通讯作者 叶文才 Tel: (020)85228369 E-mail: chywc@yahoo.com.cn

通光藤的化学成分研究

作者：[石慧](#), [崔炯谟](#), [关健](#), [赵余庆](#), [SHI Hui](#), [CUI Jiong-mo](#), [GUAN Jian](#), [ZHAO Yu-qing](#)
作者单位：[石慧, 崔炯谟, SHI Hui, CUI Jiong-mo\(延边大学药学院, 吉林, 延吉, 133000\)](#), [关健, GUAN Jian\(辽宁省医药工业研究院, 辽宁, 沈阳, 110015\)](#), [赵余庆, ZHAO Yu-qing\(沈阳药科大学, 辽宁, 沈阳, 110016\)](#)
刊名：[中草药](#) **ISTIC** **PKU**
英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年, 卷(期): 2008, 39(7)
被引用次数: 3次

参考文献(7条)

1. [江苏新医学院 中药大辞典](#) 1977
2. [邢旺兴;陈斌;宓鹤鸣](#) [通光藤中两个新C21甾体苷类成分](#)[期刊论文]-[药学报](#) 2004(04)
3. [Shobha S;Maheshwari P K;Anakshi K](#) [Cissogenin, a pregnane genin from Marsdenia tenacissima](#)[外文期刊] 1980
4. [阮金兰;万耀文](#) [大叶牛奶菜甙丙的结构测定](#) 1991(09)
5. [Mahato S B;Sahu N P;Pal B C](#) [Constituents of Euphorbia pulcherrima Willid](#) 1977(04)
6. [王菊英;阮金兰](#) [大叶牛奶菜环醇成分的研究](#) 1996(09)
7. [田静;肖志艳;陈雅研](#) [夏枯草皂苷A的结构鉴定](#)[期刊论文]-[药学报](#) 2000(01)

本文读者也读过(4条)

1. [刘劲松](#). [王刚](#). [金家宏](#). [王飞](#). [刘吉开](#) [花生茎叶化学成分研究\(II\)](#)[期刊论文]-[中草药](#)2008, 39(5)
2. [海力茜·陶尔大洪](#). [徐建军](#). [凯赛尔·阿不都克热木](#). [张烜](#). [玛丽亚木](#). [HAI Li-qian](#). [XU Jian-jun](#). [KAI Saier·abudukeremu](#). [ZHANG Xuan](#). [MA Li-ya](#) [新疆红芪的化学成分](#)[期刊论文]-[华西药学杂志](#)2006, 21(1)
3. [李红岩](#). [王威](#). [董方言](#). [LI Hong-yan](#). [WANG Wei](#). [DONG Fang-yan](#) [通光藤化学成分和药理作用研究进展](#)[期刊论文]-[中草药](#)2007, 38(7)
4. [张正付](#). [边宝林](#). [杨健](#). [田秀峰](#) [茉莉根化学成分的研究](#)[期刊论文]-[中国中药杂志](#)2004, 29(3)

引证文献(3条)

1. [邢旺兴](#). [唐婷](#). [谷娜](#). [郭胜才](#). [吴玉田](#) [抗肿瘤中药通光藤的药理作用及其作用机理初步研究](#)[期刊论文]-[健康研究](#) 2011(1)
2. [于绍帅](#). [陈明苍](#). [李志雄](#). [季宇彬](#). [吴斌](#) [通光藤的化学成分与药理活性研究进展](#)[期刊论文]-[中国实验方剂学杂志](#) 2011(21)
3. [成冠蓝](#). [孔令义](#). [张仓](#) [通光藤化学成分和药理作用研究进展](#)[期刊论文]-[药学与临床研究](#) 2009(2)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200807004.aspx