

3', 5'), 6.81 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.73 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.15 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 3.93 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.50 ~ 3.77 (m-sugar-H); ¹³C-NMR (125 Hz, DMSO) δ : 56.3 (OCH₃), 163.2 (C-2), 104.5 (C-3), 182.8 (C-4), 157.7 (C-5), 100.6 (C-6), 163.7 (C-7), 95.6 (C-8), 161.8 (C-9), 106.1 (C-10), 123.4 (C-1'), 129.2 (C-2', 6'), 115.3 (C-3', 5'), 164.5 (C-4'), 100.3 (C-1''), 73.8 (C-2''), 77.1 (C-3''), 70.2 (C-4''), 77.9 (C-5''), 61.3 (C-6''). 参考文献报道^[6,7]确定该化合物为刺槐素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物IV: 白色固体; mp 213 °C; ESI-MS m/z 137[M-1]⁻, 161[M+Na]⁺; ¹H-NMR数据参考文献报道^[8]确定该化合物为对羟基苯甲酸。

化合物V: 无色棱状晶体, 溴甲酚绿原位薄层反应阳性, 提示该化合物为有机酸。与一枝蒿酮酸标准品对照, 薄层色谱Rf值相同, 氢谱和质谱数据均相

同, 故确定该化合物为一枝蒿酮酸。

化合物VI: 淡黄色固体粉末; 与胡萝卜苷的对照品对照, 薄层色谱Rf值相同, 氢谱、碳谱和质谱数据均相同, 故确定该化合物为胡萝卜苷。

参考文献:

- [1] 刘勇民, 刘伟新, 伊吾提·依克木, 等. 维吾尔药志 [M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1985.
- [2] 刘勇民, 于德泉. 新疆一枝蒿化学成分研究 [J]. 药学报, 1985, 20(7): 514-518.
- [3] 徐广顺, 陈希元, 于德泉. 新疆一枝蒿新倍半萜成分一枝蒿酮酸的结构 [J]. 药学报, 1988, 23(2): 122-125.
- [4] 阿吉艾克拜尔·艾萨, 赵芸, 宿珍, 等. 2-苯氧基色原酮苷类新化合物及其制备方法和用途 [P]. 中国专利: CN1944452, 2007-04-11.
- [5] 林生, 肖永庆, 张启伟, 等. 滨蒿化学成分的研究 (I) [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(5): 429-431.
- [6] 曾晞, 张前军, 卢玉振. 贵阳蜂胶黄酮成分研究 [J]. 化学研究与应用, 1999, 11(5): 517.
- [7] 龚复俊, 王国亮, 王有为. 神农香菊花的化学成分研究 (I) [J]. 武汉植物学研究, 2005, 23(6): 610-612.
- [8] 黄洪波, 包文芳, 杨芳芳, 等. 灯盏花的化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2001, 18(4): 266-268.

喙英云实中一个新二萜类化合物

吴兆华

(牡丹江医学院 药理学系, 黑龙江 牡丹江 157011)

摘要:目的 研究喙英云实 *Caesalpinia minax* 的化学成分。方法 采用多种色谱方法分离纯化, 依据理化性质、波谱数据分析进行结构鉴定。结果 从喙英云实的95%乙醇溶液回流提取物中分离鉴定了一个呋喃二萜类化合物 minaxin A, 并利用MTT法研究这个化合物对人肝癌细胞HepG2的生长抑制作用。结论 该化合物为新化合物, 药理活性实验结果表明 minaxin A 对人肝癌细胞HepG2具有一定的生长抑制作用。

关键词: 喙英云实; minaxin A; 人肝癌细胞; 抑制活性

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)08-1127-03

A novel diterpene from *Caesalpinia minax*

WU Zhao-hua

(Department of Pharmacy, Mudanjiang Medical University, Mudanjiang 157011, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Caesalpinia minax*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by various chromatographic methods and their structures were elucidated by the analysis of spectral data and physicochemical properties. **Results** One diterpene compound was isolated from the 95% alcohol extract of *C. minax*, which was named minaxin A, and the inhibitory activities of the compound on HepG2 cell were studied by use of MTT method. **Conclusion** Minaxin A is a new compound and shows the significant inhibitory activities on HepG2 cell.

Key words: *Caesalpinia minax* Hance; minaxin A; HepG2 cell; inhibitory activities

喙荚云实为豆科云实属喙荚云实 *Caesalpinia minax* Hance 植物的种子,生于低海拔的旷野草丛或缓坡林缘,分布于广西、云南等地。喙荚云实据古医药书籍记载有活血散瘀、止痛、清热、除湿的功效,民间用于治疗哮喘、痢疾、淋浊、尿血、跌打损伤等症^[1]。鉴于喙荚云实具有上述诸多药理活性,研究其中发挥药理活性的物质基础将具有深远意义,故本课题组对喙荚云实的化学成分进行了系统研究,前文已报道从该植物中分离得到了一系列已知化合物,本实验继续报道对喙荚云实的95%乙醇回流提取物的化学成分研究。通过硅胶柱色谱、凝胶柱色谱和重结晶等方法从中分离得到了1个化合物,根据其波谱数据并结合文献^[2],确定了该化合物的结构,为一个新的呋喃二萜类化合物,命名为喙荚云实星A(minaxin A),并采用MTT法研究该化合物对人肝癌细胞 HepG2 的生长抑制作用,结果表明 minaxin A 对 HepG2 细胞的生长表现出一定的生长抑制作用,且其作用呈明显剂量依赖性,其半数有效抑制浓度(IC₅₀)为(56.8±1.2) μmol/L。

1 仪器与材料

Bruker ARX-300 型核磁共振波谱仪(瑞士);紫外灯(上海顾村电光仪器厂)。薄层色谱用硅胶G、H、GF-254 和柱色谱用硅胶(青岛海洋化工有限公司);常规试剂均为分析纯(沈阳试剂厂);氘代试剂为中国科学院武汉波谱公司生产。RPMI-1640 培养基、MTT 均购于 Sigma 公司(美国),胎牛血清购于北京元亨圣马生物试剂公司。

喙荚云实药材购自广西,由沈阳药科大学中药鉴定教研室孙启时教授鉴定为喙荚云实 *Caesalpinia minax* Hance。

2 提取和分离

喙荚云实 5 kg 用 95% 乙醇回流提取,得提取物 1.5 kg,用水分散后,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取,萃取液减压浓缩,得 4 个萃取部分。取氯仿层样品 100 g 经硅胶柱色谱分离,采用氯仿-甲醇溶剂系统(100:1~1:1)进行梯度洗脱,所得流分经硅胶柱色谱、凝胶柱色谱和重结晶等方法分离纯化,得到一个新化合物 minaxin A (25 mg)。

3 结构鉴定

Minaxin A: 白色粉末(氯仿-甲醇), mp 177~179 °C, ESI-MS (*m/z*): 419.1 [*M*-1]⁻, 443.1 [*M*+Na]⁺, 分子式: C₂₃H₃₀O₁₁, IR ν_{max}^{KBr}(cm⁻¹): 3 412 (-OH), 1 807(C=O), 1 738(C=O); ¹H-NMR (300 MHz, DMSO) δ: 1.05, 1.07, 1.08 (9H, 3×CH₃),

2.07 (3H, s, OAc), 3.49 (1H, brs, H-3), 4.10 (1H, dt, *J*=10.4, 5.2 Hz, H-2), 4.78 (1H, dd, *J*=11.1, 9 Hz, H-7), 5.34 (1H, dd, *J*=9.5, 0.8 Hz, H-6), 6.50 (1H, d, *J*=1.9 Hz, H-15), 7.54 (1H, d, *J*=1.9 Hz, H-16)。结合 ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO) 谱以及 DEPT 谱,可知该化合物结构中有 22 个碳信号,其中 δ 173.9 为内酯羰基碳信号,δ 152.1, 113.7, 107.7, 142.0 为一呋喃环的碳信号,δ 63.4, 74.7, 83.0, 72.7, 82.3 为 5 个烷氧羰基信号。该化合物的氢、碳谱数据与文献报道的化合物喙荚云实素 A (caesalmin A)^[2] 的氢、碳谱数据相比较,发现除 A 环外,其余位置的数据基本一致,并结合此化合物的 HMQC, HMBC, COSY 谱,确定了该化合物的平面结构,在 HMBC 谱中,δ 1.14 (1H, dd, *J*=4.5, 13.4 Hz, H-1), 1.84 (1H, t like, *J*=13.4 Hz, H-1) 的质子分别与 40.7 (C-10), 63.4 (C-2), 74.7 (C-3) 的碳有远程相关,δ 3.49 (1H, brs, H-3) 的质子与 41.3 (C-1), 41.8 (C-4), 63.4 (C-2), 83.0 (C-5) 的碳原子有远程相关,δ 1.05 (3H, s, H-18) 的甲基质子与 25.1 (C-19), 41.8 (C-4), 74.7 (C-3) 的碳有远程相关,δ 1.08 (3H, s, H-19) 的甲基质子与 15.5 (C-20), 41.8 (C-4) 的碳有远程相关,δ 1.07 (3H, s, H-20) 的甲基质子与 32.1 (C-9), 40.7 (C-10), 83.0 (C-5) 的碳有远程相关,可确定 A 环的结构(图1)。此外,在该化合物的 NOESY 中,δ 1.07 (H-20) 的质子分别与 2.14 (H-8)、4.10 (H-2) 以及 1.08 (H-19) 的质子有 NOE 相关,δ 4.78 (H-7) 的质子分别与 2.99 (H-9) 和 3.63 (H-14) 的质子有 NOE 相关,在此基础上,结合 H-3 质子的峰型(宽单峰)可确定 H-2、H-3 的位置关系为顺式,由此可推断化合物的相对构型。结合上述信息,可将该化合物的结构鉴定为如图 1 所示的结构,命名为 minaxin A,此化合物为一新化合物,氢、碳谱数据见表 1。

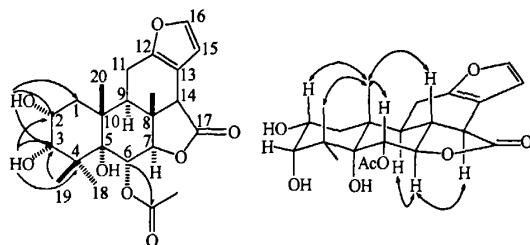


图1 化合物1的结构、HMBC、NOE相关谱

Fig. 1 Structure, key HMBC, and NOE correlations of compound 1

4 对人肝癌细胞 HepG2 的生长抑制作用

表1 Minaxin A 的¹H-NMR、¹³C-NMR、HMBC 数据
(DMSO-d₆, TMS 为内标)

Table 1 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and HMBC spectral
data of minaxin A (DMSO-d₆ with TMS
as an internal standard)

碳位	¹ H-NMR (J)	¹³ C-NMR	HMBC
1	1.14(1H, dd, J=4.5, 13.4 Hz) 1.81(1H, t like, J=13.4 Hz)	41.3	C-2, 3, 10
2	4.10(1H, dt, J=5.2, 10.4 Hz)	63.4	
3	3.49(1H, br. s)	74.7	C-1, 2, 4, 5
4		48.1	
5		83.0	
6	5.34(1H, d, J=9.5 Hz)	72.7	C-7, 169.6(COCH ₃)
7	4.78(1H, dd, J=9.5, 11.1 Hz)	82.3	C-6, 14
8	2.14(1H, dt, J=2.1, 13.5 Hz)	43.4	C-6, 7, 9, 11, 13, 14, 17
9	2.99(1H, dt, J=5.0, 13.5 Hz)	32.1	C-7, 8, 11, 14, 20
10		40.7	
11	2.70(1H, dd, J=8.1, 12.4 Hz) 2.51(1H, dd, J=9.0, 12.4 Hz)	20.7	C-12, 13
12		152.1	
13		113.7	
14	3.63(1H, d, J=13.5 Hz)	40.4	C-7, 8, 9, 12, 13, 17
15	6.50(1H, d, J=1.9 Hz)	107.7	C-12, 13, 16
16	7.54(1H, d, J=1.9 Hz)	142.0	C-12, 13, 15
17		173.9	
18	1.05 s	30.9	C-3, 4, 19
19	1.08 s	25.1	C-4, 20
20	1.07 s	15.5	C-5, 9, 10
COCH ₃		169.6	
COCH ₃	2.08 s	21.4	169.6(COCH ₃)
2-OH	4.52(d, J=4.2 Hz)		C-1, 2, 3
3-OH	6.08(d, J=6.5 Hz)		C-2, 3, 4
5-OH	5.18(d, J=0.5 Hz)		C-4, 5, 6

4.1 细胞培养:人肝癌细胞 HepG2 (HB-8065, American Type Culture Collection, Manassas, VA, 美国)。细胞单层接种在含 10% 胎牛血清, 2 mmol/L 谷氨酰胺的 RPMI-1640 培养液中, 在饱和湿度、37 ℃、5% CO₂ 的培养箱中培养。

4.2 细胞生长抑制:HepG2 细胞 5×10⁴ 个/mL, 接种于 96 孔培养板, 每孔 100 μL。培养 12 h, 分别加入不同浓度的 minaxin A。培养 24 h 后, MTT 法测定细胞生长抑制率。

细胞生长抑制率=[A₅₇₀(对照)-A₅₇₀(化合物)]/A₅₇₀(对照)×100%

4.3 Minaxin A 对人肝癌 HepG2 细胞的生长抑制作用:据文献报道^[3,4], 二萜类化合物对多种肿瘤细胞具有杀伤作用, 因此检测化合物对人肝癌 HepG2 细胞的生长抑制作用。不同浓度的化合物作用于细胞 24 h 后, 化合物对 HepG2 细胞的生长表现出一定的生长抑制作用, 且其作用呈明显剂量依赖性, 其半数有效抑制浓度(IC₅₀)为(56.8±1.2) μmol/L。

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, 2005.
- [2] Jiang R W, Paul P H B, Ma S C. Furanoditerpenoid lactones from the seeds of *Caesalpinia minax* Hance [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57: 517-521.
- [3] 李学汤, 林 晨, 李佩茵. 冬凌草甲素体外杀伤细胞作用的特点 [J]. 中国药理学报, 1986, 7(4): 361-363.
- [4] 冯长伟, 潘祥林, 邹俊晖, 等. 冬凌草甲素对人白血病系 K562 细胞生长抑制作用 [J]. 山东中医药大学学报, 2000, 24(3): 225-226.

五倍子化学成分研究

李春远¹, 丁唯嘉¹, 渠桂荣²

(1. 华南农业大学理学院 应用化学系, 广东 广州 510642; 2. 河南师范大学化学与环境科学学院, 河南 新乡 453002)

摘 要:目的 研究五倍子石油醚和氯仿部位化学成分。方法 利用硅胶柱色谱及薄层色谱等进行分离纯化, 并通过¹H-NMR、¹³C-NMR、ESI-MS 等波谱技术进行结构鉴定。用二倍稀释法测定了化合物 I 对尖孢镰刀菌的抗菌活性。结果 共分离得到 10 个化合物, 分别为 2-羟基-6-十五烷基苯甲酸(I)、白果酚(II)、棕榈酸-1,3-二甘油酯(III)、β-谷甾醇(IV)、正二十五烷(V)、4-羟基-3-甲氧基-苯甲酸(VI)、棕榈酸(VII)、月桂酸(VIII)、肉豆蔻酸(IX)及没食子酸(X)。结论 化合物 I~VI 为首次从五倍子中分离得到。化合物 I 对尖孢镰刀菌显示中等的抗菌活性。

关键词:五倍子; 化学成分; 抗菌活性

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2008)08-1129-04

收稿日期:2007-11-19

基金项目:华南农业大学新学科扶持及大型仪器使用基金(2006X013, 2007Y006)

作者简介:李春远,男,博士,讲师,主要从事天然产物化学研究。 E-mail:chunyuanni@scau.edu.cn

喙荚云实中一个新二萜类化合物

作者: [吴兆华](#)
作者单位: [牡丹江医学院药理学系, 黑龙江, 牡丹江, 157011](#)
刊名: [中草药](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名: [CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年, 卷(期): 2008, 39 (8)
被引用次数: 2次

参考文献(4条)

1. [江苏新医学院](#) [中药大辞典](#) 2005
2. [Jiang R W;Paul P H B;Ma S C](#) [Furanoditerpenoid lactones from the seeds of Caesalpinia minax Hance](#) [外文期刊] 2001(4)
3. [李学汤;林晨;李佩茵](#) [冬凌草甲素体外杀伤细胞作用的特点](#) 1986(04)
4. [冯长伟;潘祥林;邹俊晖](#) [冬凌草甲素对人白血病系K562细胞生长抑制作用](#) [期刊论文]-[山东中医药大学学报](#) 2000(03)

本文读者也读过(10条)

1. [陈晓北](#). [CHEN Xiaobei](#) [HPLC法测定珠子肝泰分散片中鞣云实精的含量](#) [期刊论文]-[辽宁医学院学报](#) 2008, 29 (1)
2. [张岚](#). [任丽娟](#). [李克明](#) [不同产地和采集季节叶下珠中鞣料云实精含量的比较](#) [期刊论文]-[中草药](#) 2002, 33 (2)
3. [吴兆华](#). [王立波](#). [高慧媛](#). [孙博航](#). [黄健](#). [吴立军](#) [喙荚云实中的一个新二萜类化合物](#) [期刊论文]-[中国中药杂志](#) 2008, 33 (10)
4. [杨芳芳](#). [徐剑](#). [杨佃志](#). [张永萍](#) [HPLC法测定云实感冒胶囊中马鞭草苷的含量](#) [期刊论文]-[中国医药导报](#) 2006, 3 (23)
5. [李茂星](#). [贾正平](#). [张承忠](#). [李冲](#). [张汝学](#). [王谨慧](#) [云实化学成分研究\(II\)](#) [期刊论文]-[中草药](#) 2004, 35 (7)
6. [黄明塔](#). [陈燕丹](#). [张福娣](#). [魏道智](#). [HUANG Ming-jie](#). [CHEN Yan-dan](#). [ZHANG Fu-di](#). [WEI Dao-zhi](#) [喙荚云实种皮总黄酮的提取及黄酮类型的初步鉴定](#) [期刊论文]-[江西农业大学学报](#) 2009, 31 (6)
7. [李茂星](#). [张承忠](#). [李冲](#) [云实化学成分研究](#) [期刊论文]-[中药材](#) 2002, 25 (11)
8. [王雪芹](#) [脱皮马勃次生代谢产物和抗肿瘤活性研究](#) [学位论文] 2007
9. [范秀华](#) [雌、孕激素受体在子宫内膜样腺癌中的表达及疏肝益肾方对其体内外抑瘤作用的研究](#) [学位论文] 2010
10. [张琼](#). [刘雪婷](#). [梁敬钰](#). [闵知大](#). [ZHANG Qiong](#). [LIU Xue-Ting](#). [LIANG Jing-Yu](#). [MIN Zhi-Da](#) [云实的化学成分](#) [期刊论文]-[中国天然药物](#) 2008, 6 (3)

引证文献(2条)

1. [魏小华](#) [云实化学成分研究进展](#) [期刊论文]-[广州化工](#) 2012(6)
2. [黄明塔](#). [陈燕丹](#). [魏道智](#) [苦石莲化学成分及药理活性研究进展](#) [期刊论文]-[中国现代中药](#) 2010(1)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200808003.aspx