

通关藤的化学成分

马明芳¹, 丁克毅¹, 丁立生², 王晓玲^{1*}

(1. 西南民族大学少数民族药物研究所, 四川 成都 610041; 2. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

摘要:目的 研究了通关藤 *Marsdenia tenacissima* 的化学成分。方法 利用正、反相硅胶柱色谱分离提纯, 经理化常数测定, 结合 MS、IR、UV、¹H-NMR、¹³C-NMR 等现代波谱学技术确定了其结构。结果 从通关藤水提取物中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为美国商陆脑苷 (poke-weed cerebroside, I)、β-D-黄夹吡喃糖苷-(1→4)-β-D-磁麻吡喃糖甲苷 (II)、11α, 12β-丙酮缩二羟基-通关藤苷元 B (III)、牛奶菜醇 A (IV)、1-(4-羟基-3-甲氧基-苯基)-2-{2-甲氧基-4-[1-(E)-丙烯-3-醇]-苯氧基}-丙烷-1, 3-二醇 (赤式) (V)、半乳糖醇 (VI)、东莨菪素 (VII)、直立牛奶菜双糖 (marsectobiose, VIII)、胡萝卜苷 (IX)、丁二酸 (X)。结论 化合物 I、V 是首次从该属植物中分离得到; 化合物 II、VI~VIII、X 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 通关藤; 萝藦科; 牛奶菜属

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)02-0183-04

Chemical constituents of *Marsdenia tenacissima*

MA Ming-fang¹, DING Ke-yi¹, DING Li-sheng², WANG Xiao-ling¹

(1. Institute of Ethnic Pharmaceutic, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China;

2. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract : Objective To study the chemical constituents in the stems of *Marsdenia tenacissima*.

Methods Ten compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography and Sephadex LH-20. The chemical structures of the compounds were elucidated by their physicochemical properties and spectral data, such as MS, IR, UV, ¹H-NMR, and ¹³C-NMR. **Results** The compounds were obtained from the water extract of the plant. They were poke-weed cerebroside (I), methyl β-D-theveropyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranoside (II), 11α, 12β-acetonide-tenacigenin B (III), conduritol A (IV), 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-{2-methoxy-4-[1-(E)-propen-3-ol]-phenoxy}-propan-1, 3-diol (V), D-galactitol (VI), scopoletin (VII), marsectobiose (VIII), daucosterol (IX), and amber acid (X). **Conclusion** Compounds I and V are isolated from the plants of *Marsdenia* R. Br. for the first time; Compounds II, VI~VIII, and X are isolated from the title plant for the first time.

Key words : *Marsdenia tenacissima* (Roxb.) Wight et Arn.; Asclepiadaceae; *Marsdenia* R. Brown

通关藤 *Marsdenia tenacissima* (Roxb.) Wight et Arn. 系萝藦科 (Asclepiadaceae) 牛奶菜属 (*Marsdenia* R. Brown) 植物, 又名通光藤、通光散、乌骨藤和下奶藤等。主产云南, 始载于《滇南本草》, 兰茂谓: “奶浆藤又名通光藤, 茎心有白奶浆流出, 味苦、涩, 性寒。主治通乳、利尿、清火”。药理研究表明, 通关藤除了具有平喘、免疫调节、戒毒等作用, 还具有良好的抗癌活性, 其水提取物制剂消癌平片及注射液已在临床中应用, 是一种很有前途的抗癌药物。其化学成分曾有一些报道^[1], 为了进一步研究

该药用植物的活性成分, 本实验从通关藤的水提取物中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为美国商陆脑苷 (poke-weed cerebroside, I)、β-D-黄夹吡喃糖苷-(1→4)-β-D-磁麻吡喃糖甲苷 (II)、11α, 12β-丙酮缩二羟基-通关藤苷元 B (III)、牛奶菜醇 A (IV)、1-(4-羟基-3-甲氧基-苯基)-2-{2-甲氧基-4-[1-(E)-丙烯-3-醇]-苯氧基}-丙烷-1, 3-二醇 (赤式) (V)、半乳糖醇 (VI)、东莨菪素 (VII)、直立牛奶菜双糖 (marsectobiose, VIII)、胡萝卜苷 (IX)、丁二酸 (X)。其中化合物 I、V 是首次从该属植物中分离得到; 化合物 II、

* 收稿日期: 2008-04-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30572254)

* 通讯作者 王晓玲 (1969—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为天然药物化学。 Tel: (028) 85522315 13258159190

E-mail: wx13232@sina.com

VI~ VIII X为首次从该植物中分离得到。

1 材料和仪器

通关藤茎购于云南省中药材市场,由中国科学院成都生物研究所赵佐成研究员鉴定为通关藤 *Marsdenia tenacissima* (Roxb.) Wight et Arn.。

熔点用 XRC-1 型熔点仪测定;质谱用 Finnigan LCQ^{DECA} 型质谱仪测定,核磁共振用 Bruker Avance-600 型核磁共振仪测定,TMS 为内标;IR 用 Perkin-Elmer FT-IR 型红外光谱仪(KBr)测定;正相薄层色谱(GF₂₅₄)和柱色谱硅胶(160~200,200~300目)均为青岛海洋化工厂产品;薄层色谱(Rp-18F₂₅₄)和柱色谱硅胶 Lobar LiChroprep Rp-8 为 Merck 公司产品;ODS (Cosmosil 75 C₁₈-OPN) 为 Nacalai Tesque 公司产品;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 产品,大孔吸附树脂 HPD100 为宝恩化工公司产品。

2 提取与分离

通关藤茎 10 kg,粉碎,加水煎煮 2 h,收集煎煮液,减压浓缩至 2 L,用等量醋酸乙酯萃取 4 次,回收溶剂,得醋酸乙酯萃取物 260 g;水相用等量正丁醇萃取 4 次,回收溶剂,得正丁醇萃取物 280 g。醋酸乙酯提取物上硅胶柱色谱分离,以石油醚-丙酮(50:1)开始梯度洗脱,共得到 A~L 12 个部分。C 段重结晶得到化合物 VII(15 mg);E 段上硅胶柱(200~300 目),分 EA~EC 3 部分,EA 重结晶得化合物 II(12 mg),EB 继续上硅胶柱(CHCl₃-Me₂CO),分两部分,EBA 上 Sephadex LH-20 得化合物 I(20 mg)和 V(18 mg);D 段上 ODS 柱用 80%甲醇洗脱得到化合物 III(10 mg);G 段上硅胶柱(CHCl₃-MeOH)得化合物 IV(10 mg);H 段得化合物 IX(200 mg)。正丁醇提取物上硅胶柱色谱分离,以 CHCl₃-MeOH(50:1)开始梯度洗脱,共得到 M~Q 共 6 个部分。第一段重结晶得化合物 X(45 mg),第二段上硅胶柱 CHCl₃-MeOH(50:1),得化合物 VI(18 mg)、VIII(12 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:白色无定形粉末(丙酮),mp 188~190 °C,ESI-MS m/z :878.7[M+Cl]⁻,842.8[M-H]⁻,确定其相对分子质量为 843,由 MS 和 DEPT 确定其分子式为 C₄₈H₉₃O₁₀N,¹H-NMR 显示有两个甲基存在:δ_H 0.83(6H,d,J=6.12 Hz);一个 NH:δ_H 7.52(1H,s);一组长链-(CH₂)_n-信号:δ_H 1.23[28H,s,-(CH₂)_n];一个糖端基质子:δ_H 4.85(1H,d,J=7.8 Hz);以及两个烯基质子:δ_H 5.85

(1H,m),5.46(1H,m)。在¹³C-NMR中有一个羰基信号:δ_C 173.8;一个双键信号:δ_C 131.2,129.5;一个糖端基信号:δ_C 103.8。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ:0.83(6H,t,J=6.8 Hz,H-CH₃),7.52(1H,d,J=9.1 Hz,H-NH),1.23[28H,s,-(CH₂)_n],4.85(1H,d,J=7.8 Hz,H-1'),5.85(1H,m,H-8),5.46(1H,m,H-9);¹³C-NMR(DMSO-d₆) δ:69.5(t,C-1),50.4(d,C-2),76.3(d,C-3),71.1(t,C-4),22.6~32.0(t),14.3(-CH₃),N-acyl moiety:174.2(s,C-1'),71.4(d,C-2'),34.8(t,C-3');sugar moiety:103.9(d,C-1'),73.8(d,C-2'),77.3(d,C-3'),70.5(d,C-4'),77.0(d,C-5'),61.5(d,C-6')。¹³C-NMR数据与文献报道^[1~3]基本吻合,因此其结构鉴定为美国商陆脑苷。

化合物 II:无色针晶(丙酮),mp 197.5~198.5 °C,ESI-MS m/z :359.2[M+Na]⁺,335.2[M-H]⁻,由 MS 和 DEPT 确定其分子式为 C₁₅H₂₈O₈。¹H-NMR(CDCl₃) δ:4.81(1H,d,J=8.4 Hz,H-1'),4.35(1H,dd,J=9.5,1.5 Hz,H-1'),3.80(1H,t,J=2.64 Hz,H-3),2.39(1H,dq,J=12.4,3.2 Hz,H-2),1.26(3H,d,J=6.1 Hz,H-6),1.39(3H,d,J=5.3 Hz,H-6'),3.39(3H,s,3-OMe),3.49(3H,s,3'-OMe),3.67(3H,s,1-OMe);¹³C-NMR(CDCl₃) δ:99.3(d,C-1),35.4(t,C-2),78.7(d,C-3),79.3(d,C-4),71.4(d,C-5),18.5(q,C-6),56.5(q,1-OMe),55.8(q,3-OMe),100.4(d,C-1'),71.8(d,C-2'),81.0(d,C-3'),72.8(d,C-4'),71.3(d,C-5),17.9(d,C-6'),62.0(q,3'-OMe)。上述 NMR 数据与文献报道基本一致^[4],因此该化合物鉴定为β-D-黄夹吡喃糖苷-(1→4)-β-D-磁麻吡喃糖甲苷。

化合物 III:针状晶体(丙酮),mp 198~200.5 °C,ESI-MS m/z :427.5[M+Na]⁺,403.5[M-H]⁻,由 MS 和 DEPT 确定其分子式为 C₂₄H₃₆O₅。¹H-NMR(CDCl₃) δ:3.62(1H,m,H-3),3.02(1H,t,J=9.0 Hz,H-11),3.20(1H,d,J=9.0 Hz,H-12),2.09(1H,dd,J=14.2,7.6 Hz,H-17),1.00,1.21(各 3H,s,Me-18,19),2.25(3H,s,Me-21),1.29,1.31(各 3H,s,Me-23,24);¹³C-NMR(CDCl₃) δ:37.6(t,C-1),32.2(t,C-2),71.0(d,C-3),37.7(t,C-4),44.0(t,C-5),26.6(t,C-6),25.0(t,C-7),67.7(s,C-8),52.5(d,C-9),337.7(s,C-10),72.4(d,C-11),80.2(d,C-12),45.5(s,C-13),71.0(s,C-14),31.8(t,C-15),27.7(t,C-16),59.9

(d, C-17), 12.8 (q, C-18), 17.2 (q, C-19), 211.5 (s, C-20), 32.5 (q, C-21), 109.4 (s, C-22), 27.1 (q, C-23), 26.0 (q, C-24)。与文献报道基本一致^[5], 因此该化合物鉴定为 11 α , 12 β -丙酮缩二羟基-通关藤苷元 B。

化合物 IV: 块状晶体 (甲醇), mp 142~143 °C; ES+MS m/z : 169.0 [M + Na]⁺, 145.0 [M - H]⁻, 由 MS 和 DEPT 确定其分子式为 C₆H₁₀O₄; ¹H-NMR (D₂O) δ : 5.65 (2H, d, J = 1.14 Hz, H-5, 6), 4.05 (2H, d, J = 4.56 Hz, H-1, 4), 3.70 (2H, d, J = 4.92 Hz, H-2, 3); ¹³C-NMR (D₂O) δ : 129.2 (d, C-5, 6), 72.0 (d, C-1, 4), 68.7 (d, C-2, 3)。¹H-NMR 数据与文献比较基本一致^[6], 故确定为牛奶菜醇 A。

化合物 V: 无色油状物, ES+MS m/z : 399.3 [M + Na]⁺; 375.4 [M - H]⁻, 由 MS 和 DEPT 确定其分子式为 C₂₀H₂₄O₇。¹H-NMR (CD₃OD) δ : 3.56, 3.62 (各 3H, s, 3, 3'-OMe), 6.52 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 6.20 (1H, dt, J = 15.8, 4.8 Hz, H-8), 4.12 (2H, dd, J = 4.6, 1.2 Hz, H-9), 7.20 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2), 6.83 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5), 6.95 (1H, dd, J = 7.8, 1.2 Hz, H-6), 7.06 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-2), 6.78 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5), 7.00 (1H, dd, J = 7.8, 1.0 Hz, H-6), 4.75 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-7), 4.32 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (CD₃OD) δ : 133.7 (s, C-1), 111.9 (d, C-2), 149.2 (s, C-3), 147.2 (s, C-4), 115.8 (d, C-5), 120.8 (d, C-6), 74.1 (d, C-7), 87.1 (d, C-8), 62.2 (t, C-9), 56.5 (q, C-3-OCH₃), 133.1 (s, C-1), 111.3 (d, C-2), 151.7 (s, C-3), 148.8 (s, C-4), 111.8 (d, C-5), 121.0 (d, C-6), 131.4 (d, C-7), 128.6 (d, C-8), 63.7 (t, C-9), 56.3 (q, C-3'-OCH₃)。上述 NMR 数据及理化数据与已知化合物 1-(4-羟基-3-甲氧基-苯基)-2-{2-甲氧基-4-[1-(E)-丙稀-3-醇]-苯氧基}-丙烷-1, 3-二醇 (赤式) 比较两者基本一致^[7]。

化合物 VI: 针状晶体 (甲醇), mp 170 °C, ES+MS m/z : 205.1 [M + Na]⁺, 387.0 [2M + Na]⁺, 推测其相对分子质量为 182。¹H-NMR (D₂O) δ : 3.81 (2H, dd, J = 2.8, 11.8 Hz, H-3, 4), 3.73 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-1), 3.70 (2H, dd, J = 6.2, 2.8 Hz, H-6), 3.62 (2H, dd, J = 11.8, 6.2 Hz, H-2, 5); ¹³C-NMR (D₂O) δ : 70.9 (d, C-3, 4), 69.3 (d, C-2, 5), 63.2 (t, C-1, 6)。与文献对照基本一致^[8], 故鉴定为半乳糖醇。

化合物 VII: 黄色针晶 (丙酮), mp 204~

204.5 °C, ES+MS m/z : 191 [M - H]⁻, 由 MS 和 DEPT 确定其分子式为 C₁₀H₈O₄。¹H-NMR (CDCl₃) δ : 3.35 (3H, s, OMe), 6.53 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 6.92 (1H, s, H-8), 7.08 (1H, s, H-5), 7.34 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), ¹H-NMR 数据与文献报道一致^[9], 因此鉴定为东莨菪素。

化合物 VIII: 白色粉末 (甲醇), mp 204~204.5 °C, ES+MS m/z : 343.2 [M + Na]⁺, 319.3 [M - H]⁻, 由 MS 和 DEPT 确定其分子式为 C₁₄H₂₄O₈。¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 1.18 (3H, d, J = 5.8 Hz, H-6), 1.22 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-6'), 4.83 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-3), 3.43 (3H, s, 3-OMe), 3.53 (3H, s, 3'-OMe); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 172.0 (s, C-1), 36.5 (t, C-2), 78.3 (d, C-3), 80.0 (d, C-4), 70.8 (d, C-5), 18.2 (q, C-6), 55.6 (q, 3-OMe), 101.2 (d, C-1), 71.9 (d, C-2), 81.2 (d, C-3), 73.0 (d, C-4), 71.2 (d, C-5), 18.0 (d, C-6), 62.2 (q, 3'-OMe)。与文献报道基本一致^[10, 11], 因此鉴定为直立牛奶菜双糖。

化合物 IX: 白色粉末, 喷 10% 硫酸-乙醇显色剂呈现红色, 与胡萝卜苷对照品作多种溶剂系统的 TLC 对照, 其 R_f 值均相同, 因此将其鉴定为胡萝卜苷。

化合物 X: 棱柱状晶体 (丙酮), mp 181~182 °C, 薄层色谱 R_f 值与标准品一致且混合后熔点不下降, ¹H-NMR 数据 δ : 2.43 (4H, br s, H-2, 2'), 12.4 (1H, br s, COOH), 与文献报道基本一致^[12], 故鉴定为丁二酸。

参考文献:

- [1] Deng S Z, Tian C L, Xiao D J, et al. Iotroridoside-A, a novel cytotoxic glycosphingid from the marine sponge *Iotrochota ridley* [J]. *Chin J Chem*, 2001, 19(4): 362-364.
- [2] Kang S S, Kim J S, Son K H, et al. Cyclooxygenase-2 inhibitory cerebroside from *Phytolacca Radix* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(3): 321-323.
- [3] Babu U V, Bhandari S P S, Garg H S. Temnosides A and B, two new glycosphingolipids from the Sea Urchin *Temnopleurus toreumaticus* of the Indian coast [J]. *J Nat Prod*, 1997, 60(7): 732-734.
- [4] 沈小玲, 木全章. 苦绳的寡糖成分 [J]. *化学学报*, 1990, 48: 709-718.
- [5] Deng J, Liao Z X, Chen D F. Marsdenosides A-H, polyoxypregnane glycosides from *Marsdenia tenacissima* [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66: 1040-1051.
- [6] 邢旺兴, 陈斌, 宓鹤鸣, 等. 通光藤的化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2004, 29(12): 1148-1151.
- [7] 王瑛, 潘竞先, 高建军, 等. 关木通中的苯丙素成分研究 [J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2000, 36(1): 71-77.
- [8] 龚淮运, 丁立生. 天然产物核磁共振碳谱分析 [M]. 云南:

- 云南科技出版社, 2004, 884.
- [9] 杨秀伟, 严钟铠, 刘大有. 四种长白山产当归属药用植物的香豆精成分研究 [J]. 中药材, 1994, 17(4): 30-32.
- [10] Saner A, Allgeie H, Deoxy S. Struktur der marsectobiose [J]. *Helv Chim Acta*, 1969, 52(6): 1655-1661.
- [11] Allgeie H, Deoxy S. Structure of drebyssobiose, Lilacinobiose, and viminose [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 1968, 51(4): 668-682.
- [12] 周燕生, 倪慕云. 鲜地黄叶化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1994, 19(3): 162-163.

黄连木食用部位化学成分研究

柳建军^{1,2}, 刘锡葵^{1*}

(1. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:目的 研究黄连木食用部位的化学成分。方法 采用乙醇提取, 硅胶以及 RP-18 和 Sephadex L H-20 柱色谱分离纯化, 通过理化性质和光谱分析鉴定结构。结果 从黄连木食用部位醋酸乙酯提取物中分离得到 16 个化合物, 经理化性质和光谱分析鉴定为 β -谷甾醇 (I)、对羟基苯乙酸 (II)、没食子酸乙酯 (III)、赤杨二醇 (IV)、穗花杉双黄酮 (V)、对羟基苯甲酸 (VI)、原儿茶素 (VII)、没食子酸 (VIII)、槲皮素-3-O- β -D-木糖苷 (IX)、芦丁 (X)、胡萝卜苷 (XI)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷 (XII)、槲皮素 (XIII)、山柰酚-3,7-O- α -L-二鼠李糖苷 (XIV)、柚皮素 (XV) 和 4-羟基肉桂酸 (XVI)。结论 除化合物 I、III、VIII、XII 和 XIII 外, 其他均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 黄连木; 黄酮类化合物; 酚性成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)02-0186-04

Chemical constituents from edible part of *Pistacia chinensis*

LIU Jian-jun^{1,2}, LIU Xi-kui¹

(1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China; Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract : Objective To study the chemical constituents in the edible part of *Pistacia chinensis*.

Methods The alcohol extract was isolated by silica gel, RP-18 and Sephadex L H-20, and the compound structures were identified by physicochemical methods and spectroscopic analyses. **Results** Sixteen compounds were isolated from EtOAc extract of the edible part of *P. chinensis*. Their structures were identified as β -sitosterol (I), 4-hydroxyphenylacetic acid (II), ethyl gallate (III), alnusidiol (IV), amentoflavone (V), *p*-hydroxybenzoic acid (VI), protocatechuic acid (VII), gallic acid (VIII), quercetin-3-O- β -D-xylopyranoside (IX), rutin (X), daucostenol (XI), quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside (XII), quercetin (XIII), kaempferol-3,7-O- α -L-dirhamnoside (XIV), naringenin (XV), and 4-hydroxycinnamic acid (XVI). **Conclusion** Compounds, except I, III, VIII, XII, and XIII, are isolated from this plant for the first time.

Key words : *Pistacia chinensis* Bunge; flavonoids; phenolic components

黄连木 *Pistacia chinensis* Bunge 属漆树科 (Anacardiaceae) 植物, 中国黄连木, 又称黄楝、楷木、鸡冠木、烂心木、崖楝等, 广泛分布于我国华北、华南及华中地区, 其种子是重要的油料植物资源, 树

皮及叶民间入药, 味苦性寒, 可清热解毒、消暑止渴, 用于治疗痧症、痢疾、咽喉肿痛、口舌糜烂、风湿疮、漆疮等症。嫩芽叶清香, 民间用来制成茶叶, 俗称“黄连茶”; 嫩芽叶和花序部分用作野生食用蔬菜, 炒

* 收稿日期: 2008-04-10

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目 (2005B0049M)

作者简介: 柳建军 (1982 →), 男, 湖南沅江人, 硕士研究生, 研究方向为野生蔬菜化学。 E-mail: liujianjun@mail.kib.ac.cn

* 通讯作者 刘锡葵 Tel: (0871) 5215967 E-mail: liuxikui@mail.kib.ac.cn