

273 ~ 274 ; HR-ESI-MS: $C_{53}H_{88}O_{22}$ 。 1H -NMR (pyridine- d_5) 和 ^{13}C -NMR 数据见表 2; 以上数据与文献报道一致^[14], 该化合物鉴定为红毛紫钟苣 E。

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, 1986.
- [2] 邹海艳, 屠鹏飞. 珍珠菜黄酮类化合物的研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(1): 59-61.
- [3] 舒任庚, 徐昌瑞, 刘庆华, 等. 青钱柳化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1995, 20(11): 703-704.
- [4] 王雪松, 车庆明, 李艳梅, 等. 山楂核化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1999, 24(12): 739-741.
- [5] 乔博灵, 王长岱, 石惠丽, 等. 羊红膻根化学成分的研究 [J]. 中草药, 1996, 27(3): 136-138.
- [6] 邢俊波, 李会军, 李 萍, 等. 忍冬花蕾化学成分的研究 [J]. 中国新药杂志, 2002, 11(11): 856-859.
- [7] 唐于平, 王 颖, 楼凤昌, 等. 银杏叶中的黄酮醇苷类成分

[J]. 药学报, 2000, 35(5): 363-366.

- [8] Cheng J T, Hsu F L, Chen H F. Antihypertensive principles from the leaves of *Melastoma candidum* [J]. *Planta Med*, 1993, 59: 405-407.
- [9] 隆长锋, 王 璇, 杨宇新, 等. 大叶马蹄香根中的黄酮类成分 [J]. 北京医科大学学报, 2000, 32(3): 229-231.
- [10] Liu Q, Liu M, Mabry T J, et al. Flavonol glycosides from *Cephalocereus senilis* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(1): 229-231.
- [11] 杨秀伟, 蒋玉梅, 李君山, 等. 骆驼刺中一个新的黄酮葡萄糖甙化合物 [J]. 中草药, 1996, 27(12): 707-710.
- [12] 李教社, 赵玉英, 王 芬, 等. 密蒙花黄酮类化合物的分离和鉴定 [J]. 药学报, 1996, 31(11): 849-854.
- [13] Hegde V R, Silver J M G. Phospholipase D inhibitors from a *Myrsine* species [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(10): 1492-1497.
- [14] Huang J, Ogihara Y, Zhang H, et al. Ardisiamamillosides C-F, four new triterpenoid saponins from *Ardisia mamillata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(10): 1413-1417.

黑骨藤化学成分的研究

甘秀海^{1,2}, 周 欣^{1,3*}, 赵 超^{1,3}, 龚小见^{1,3}, 陈华国^{1,3}

(1. 贵州师范大学 天然药物质量控制研究中心, 贵州 贵阳 550001; 2. 贵州大学 精细化工研究开发中心, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州师范大学 贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室, 贵州 贵阳 550001)

摘 要:目的 研究黑骨藤 *Periploca forrestii* 的化学成分。方法 利用各种色谱技术反复分离纯化, 根据化合物的理化性质和光谱数据进行结构鉴定。结果 从黑骨藤中分离并鉴定了 9 个化合物, 分别鉴定为: β -乙酰基-乌苏-12-烯-11-酮()、 β -羟基-齐墩果-11,13(18)-二烯-28-羧酸()、齐墩果酸()、滇杠柳苷元 A()、正十六烷酸()、正十七烷()、东莨菪素()、山柰酚()、槲皮素()。结论 除化合物 外均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 、 、 为首次从杠柳属中分离得到。

关键词:黑骨藤; 三萜; 香豆素; 黄酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)05-0708-03

黑骨藤为萝藦科杠柳属植物黑龙骨 *Periploca forrestii* Schltr. 的干燥根或全株。黑骨藤全株入药, 具有通经、活血、解毒、祛风的功效, 主治风湿关节痛、跌打损伤、月经不调等症, 是民间广泛应用于治疗闭合性软组织损伤、风湿与类风湿等疾病的民族药^[1,2]。目前关于其化学成分有强心苷、 C_{21} 甾类和萜类的报道^[3,4], 但未见香豆素、黄酮类化合物的报道。笔者对黑骨藤的化学成分进行了系统的研究, 从乙醇提取物中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为 β -乙酰基-乌苏-12-烯-11-酮()、 β -羟基-齐墩果-11,13(18)-二烯-28-羧酸()、齐墩果酸()、滇杠柳苷元 A()、正十六烷酸()、正十七烷()、东莨菪素()、山柰酚()、槲皮素()。除化合物

外均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 , 为首次从杠柳属植物中发现。

1 仪器与材料

X-4 型双目镜显微熔点测定仪(未校正, 北京泰克仪器有限公司); ZF7 三用紫外分析仪(巩义市予华仪器有限责任公司); 核磁共振波谱仪 INOVO 400 MHz 型(美国 Varian 公司), JEOL ECX-500 MHz 型(日本电子株式会社), 以 TMS 为内标; 质谱仪 HP MS 5973(美国惠普公司); Waters 2545 制备高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); 柱色谱硅胶(200~300 目)和薄层用硅胶 GF₂₅₄(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20(Pharmacia Biotech); 溶剂均为工业纯。

* 收稿日期: 2008-08-12

基金项目: 贵州省中药现代化科技产业研究开发专项项目[黔科合农字(2006)5007 号]; 贵州省发展和改革委员会[黔发改高校(2008)1600 号]

作者简介: 甘秀海(1976—), 男, 侗族, 湖南人, 有机分析专业在读硕士研究生。 E-mail: gxh200719@163.com

*通讯作者 周 欣 Tel: (0851)6690018 E-mail: alice_9800@sina.com

药材于2006年11月采自贵州省贵阳市花溪区黔陶镇,原植物经贵阳中医学院靳凤云教授鉴定为黑骨藤 *P. forrestii* Schltr.,标本保存于贵州师范大学天然药物质量控制研究中心。

2 提取与分离

黑骨藤干燥药材 14 kg,粉碎,80%工业乙醇回流提取3次,合并提取液,减压浓缩得浸膏,以少量水分配,依次用氯仿、正丁醇萃取,得到相应萃取物。氯仿萃取物(172 g)经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇梯度洗脱,分为7个部分。第3部分(20 g)经反复柱色谱(用石油醚-醋酸乙酯洗脱)和重结晶纯化,得到化合物 (21 mg)和 (25 mg)。第4部分(71 g)经反复柱色谱(用石油醚-丙酮洗脱)、Sephadex LH-20 和重结晶纯化,得到化合物 (12 mg)、(46 mg)、(168 mg)、(16 mg)。第5部分(19 g)经反复柱色谱,用氯仿-甲醇和石油醚-丙酮洗脱,得到化合物 (24 mg)。所得正丁醇萃取物(380 g)经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇梯度洗脱,得到 A-F 6个部分。A部分(1 g)经反复柱色谱,用石油醚-丙酮洗脱,得到化合物 (31 mg);B部分(25 g)经反复柱色谱(以氯仿-甲醇洗脱)和 Sephadex LH-20 纯化,得到化合物 (26 mg);C部分(30 g)经反复柱色谱(用氯仿-甲醇洗脱)和 Sephadex LH-20、HPLC 纯化,得到化合物 (15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 :无色棱状晶体(石油醚-醋酸乙酯),mp 286~288,分子式 $C_{32}H_{50}O_3$,相对分子质量:482。EFMS m/z :482 $[M]^+$,273(100),232,175,135,43。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :5.54(1H, s, H-12),4.50(1H, dd, J =11.8,4.6 Hz, H-3),2.75(1H, d, J =13.2 Hz, H-1 β),2.35(1H, s, H-9),2.05(3H, s, $COCH_3$),1.29,1.19,1.17,0.95,0.87,0.87,0.81,0.79(8 $\times$ 3H), ^{13}C -NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :38.7(C-1),23.5(C-2),80.6(C-3),37.9(C-4),54.9(C-5),17.4(C-6),32.7(C-7),45.1(C-8),61.4(C-9),36.7(C-10),199.8(C-11),130.3(C-12),165.1(C-13),43.5(C-14),27.1(C-15),27.4(C-16),33.9(C-17),61.4(C-18),39.1(C-19),39.2(C-20),30.8(C-21),40.8(C-22),28.0(C-23),16.6(C-24),16.5(C-25),18.4(C-26),20.4(C-27),28.8(C-28),17.4(C-29),21.1(C-30),21.3(CH_3CO),171.0($COCH_3$)。以上数据与文献^[5]报道的基本一致,故鉴定为 3 β -乙酰基-12-烯-11-酮。

化合物 :无色针晶(氯仿-甲醇),mp 235~

237,分子式 $C_{30}H_{46}O_3$,相对分子质量:454。EFMS m/z :454 $[M]^+$ (100),409,301,255,234,203,189。 1H -NMR(400 MHz, pyridine- d_5) δ :6.67(1H, d, J =10.0 Hz, H-12),5.78(1H, d, J =10.0 Hz, H-11),3.48(1H, br. s, H-3),1.24,1.09,1.09,1.02,0.94,0.91,0.89(7 $\times$ 3H, s), ^{13}C -NMR(100 MHz, pyridine- d_5) δ :38.5(C-1),28.1(C-2),78.1(C-3),39.5(C-4),55.3(C-5),18.8(C-6),32.9(C-7),41.1(C-8),54.8(C-9),37.1(C-10),126.0(C-11),127.0(C-12),136.6(C-13),42.5(C-14),33.3(C-15),25.6(C-16),48.7(C-17),133.4(C-18),41.0(C-19),32.8(C-20),37.5(C-21),36.3(C-22),28.5(C-23),16.1(C-24),18.4(C-25),17.1(C-26),20.1(C-27),179.0(C-28),32.4(C-29),24.4(C-30)。以上数据与文献^[6]报道的基本一致,故鉴定为 3 β -羟基-齐墩果-11,13(18)-二烯-28-羧酸。

化合物 :白色粉末,mp 308~310,分子式 $C_{30}H_{48}O_3$,相对分子质量:456。EFMS m/z :456 $[M]^+$ 248(100)。 1H -NMR(400 MHz, pyridine- d_5) δ :5.49(1H, br. s, H-12),3.44(1H, m, H-3),1.27,1.21,1.02,1.02,0.99,0.94,0.88(各3H, s), ^{13}C -NMR(100 MHz, pyridine- d_5) δ :38.9(C-1),28.3(C-2),78.1(C-3),39.8(C-4),55.8(C-5),18.8(C-6),33.3(C-7),39.4(C-8),48.2(C-9),37.4(C-10),23.7(C-11),122.6(C-12),144.9(C-13),42.2(C-14),28.1(C-15),23.9(C-16),46.7(C-17),42.0(C-18),46.5(C-19),31.0(C-20),34.2(C-21),33.2(C-22),28.8(C-23),16.6(C-24),15.6(C-25),17.5(C-26),26.2(C-27),180.3(C-28),33.3(C-29),23.8(C-30)。与文献^[7]比较,数据基本一致,故鉴定为齐墩果酸。

化合物 :无色颗粒状晶体(氯仿-甲醇),mp 230~231,分子式 $C_{23}H_{32}O_5$,相对分子质量:388。EFMS m/z :38 $[M]^+$,316(100),370(40),107(37),91(43),79(48),55(62),43(60)。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :5.68(1H, s, H-22),4.68和4.57(各1H, d, J =17.8 Hz, H-21, AB 系统),4.15(1H, br. s, H-3),0.96(H-18),0.77(H-19), ^{13}C -NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :26.5(C-1),28.0(C-2),67.8(C-3),36.6(C-4),74.8(C-5),31.4(C-6),26.0(C-7),47.3(C-8),49.2(C-9),42.7(C-10),21.6(C-11),43.6(C-12),48.1(C-13),220.5(C-14),42.4(C-15),33.0(C-16),53.0(C-17),23.3(C-18),18.8(C-19),170.2(C-20),72.8(C-21),116.6(C-22),

173.6(C-23)。以上数据与文献^[3]报道的基本一致,故鉴定为滇杠柳苷元A。

化合物:白色粉末,mp 68~70,分子式 $C_{16}H_{32}O_2$,相对分子质量:256。EFMS m/z : 256 $[M]^+$, 43(100), 73(77), 60(74), 41(74), 129(25)。¹H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.35(2H, t, $J=7.5$ Hz, $-CH_2COOH$), 1.63(2H, t, $J=7.5$ Hz, $-CH_2CH_2COOH$), 1.25(24H, br. s, CH_2), 0.88(3H, t, $J=6.8$ Hz, $-CH_3$), ¹³C-NMR(125 MHz, $CDCl_3$) δ : 179.8(C-1, COOH), 34.2~22.8分别为2~15的 CH_2 , 14.0(C-16, CH_3)。以上数据与文献^[8]报道的基本一致,故鉴定为正十六烷酸。

化合物:白色粉末,mp 22~24,分子式 $C_{17}H_{36}$,相对分子质量:240。EFMS m/z : 240 $[M]^+$, 97, 85, 71, 57(100), 43。¹H-NMR(500 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.25(30H, br. s, CH_2), 0.88(6H, t, $J=6.8$ Hz, CH_3), ¹³C-NMR(125 MHz, $CDCl_3$) δ : 14.2(CH_3), 22.8~32.0(CH_2)。由以上数据分析可推断该化合物为正十七烷。

化合物:桔黄色针晶(甲醇),mp 207~208,分子式 $C_{10}H_8O_4$,相对分子质量:192。EFMS m/z : 192 $[M]^+$ (100), 177, 164, 149, 121, 79, 69, 51。¹H-NMR(400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.84(1H, s, OH), 7.85(1H, d, $J=9.4$ Hz, H-4), 7.20(1H, s, H-5), 6.80(1H, s, H-8), 6.18(1H, d, $J=9.4$ Hz, H-3), 3.90(3H, s, OCH_3), ¹³C-NMR(125 MHz, CD_3COCD_3) δ : 160.5(C-2), 112.5(C-3), 143.9(C-4), 109.1(C-5), 145.1(C-6), 151.0(C-7), 102.9(C-8), 150.3(C-9), 111.2(C-10)。以上数据与文献^[9]报道基本一致,故鉴定该化合物为东莨菪素。

化合物:黄色无定形粉末,mp 276~278, TLC展开后紫外灯(254 nm)下显紫红色荧光,喷洒 $AlCl_3$ 后荧光明显增强,硫酸显色呈黄色,分子式 $C_{15}H_{10}O_6$,相对分子质量:286。EFMS m/z : 286 $[M]^+$ (100), 257, 121, 93, 69, 43。¹H-NMR(400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 12.2, 9.73, 9.07, 8.05(各1H, s, 4 $\times$ OH), 8.16(2H, d, $J=8.0$ Hz, H-2', 6'),

7.02(2H, d, $J=8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.54(1H, s, H-8), 6.27(1H, s, H-6), ¹³C-NMR(125 MHz, CD_3COCD_3) δ : 146.2(C-2), 135.9(C-3), 175.8(C-4), 161.5(C-5), 98.3(C-6), 164.2(C-7), 93.7(C-8), 157.0(C-9), 103.3(C-10), 122.5(C-1'), 129.7(C-2', 6'), 115.5(C-3', 5'), 159.4(C-4')。以上数据与文献^[10]报道的基本一致,故鉴定该化合物为山柰酚。

化合物:黄色粉末,mp 313~314,盐酸-镁粉反应显红色, $FeCl_3$ 反应显乌绿色。分子式 $C_{15}H_{10}O_6$,相对分子质量:286。EFMS m/z : 302 $[M]^+$, 285, 273, 153, 137, 69。¹H-NMR(400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.51(1H, s, OH-5), 10.83(1H, s, OH-7), 9.64(1H, s, OH-3), 9.41(1H, s, OH-4), 9.34(1H, s, OH-3), 7.69(1H, s, H-2), 7.56(1H, dd, $J=2.0, 8.2$ Hz, H-6'), 6.89(1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5'), 6.42(1H, s, H-8), 6.20(1H, s, H-6)。以上数据与文献^[10]报道基本一致,故鉴定该化合物为槲皮素。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院编 中药大辞典[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1986.
- [2] 贵州省中药材、民族药材质量标准[S]. 贵州:贵州科技出版社, 2003.
- [3] 胡英杰, 木全章, 郑启泰, 等. 滇杠柳中的新强心甙内酯成分[J]. 化学学报, 1990, 48: 714-719.
- [4] 胡英杰, 木全章. 滇杠柳的化学成分[J]. 云南植物研究, 1989, 11(4): 465-470.
- [5] Zhang Q Y, Zhao Y Y, Cheng T M, et al. A new triterpenoid from *Stelmacrypton khasianum* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2000, 2: 81-86.
- [6] Ikuta Akira, Kamiya Kohei, Satake Toshiro, et al. Triterpenoids from callus tissue cultures of *Paeonia species* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(5): 1203-1207.
- [7] Zhang Z, Koike K, Jia Z, et al. Triterpenoidal saponins cyclized with two monoterpenic acids from *Gleditsia sinensis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47(3): 388.
- [8] 魏友霞, 陈立, 王军宪. 狭叶米口袋化学成分研究[J]. 中药材, 2007, 30(8): 954-956.
- [9] 陈佩东, 梁敬钰. 山杨的化学成分研究[J]. 中草药, 2006, 37(6): 816-818.
- [10] 郑瑞霞, 杨峻山. 中国沙棘果实化学成分的研究[J]. 中草药, 2006, 37(8): 1154-1155.