

络石藤化学成分的研究

袁珊琴,于能江,赵毅民*,徐斌,姚志伟
(军事医学科学院毒物药物研究所,北京 100850)

摘要:目的 研究络石藤 *Trachelospermum jasminoides* 的化学成分。方法 采用色谱技术进行分离纯化,根据波谱学数据鉴定结构。结果 从络石藤中分离得到 4 个单体化合物,分别鉴定为 4-二甲基庚二酸(1)、东莨菪素(2)、去甲络石苷元-8-O- β -D-葡萄糖苷(3)及芹菜素-7-O-新橙皮糖苷(4)。结论 化合物 1 为新化合物,化合物 2 为首次从该植物中分得。

关键词:络石藤;4-二甲基庚二酸;东莨菪素

中图分类号:R284.1;R284.2

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2010)02-0179-03

Chemical constituents from *Trachelospermum jasminoides*

YUAN Shan-qin, YU Neng-jiang, ZHAO Yi-min, XU Bin, YAO Zhi-wei

(Institute of Pharmacology and Toxicology, Academy of Military Medical Science, Beijing 100850, China)

Abstract : Objective To study the chemical constituents of *Trachelospermum jasminoides*. **Methods** Chromatographic methods were used for the isolation and purification. Structures were elucidated on the basis of spectroscopic data. **Results** Four compounds were isolated from *T. jasminoides* and identified as 4-dimethyl heptanedioic acid (1), scopoletin (2), nortrachegenin-8-O- β -D-glucopyranoside (3), and apigenin-7-O-neohesperidoside (4). **Conclusion** Compound 1 is a new compound and compound 2 is found in this plant for the first time.

Key words : *Trachelospermum jasminoides* (Lindl.) Lem.; 4-dimethyl heptanedioic acid; scopoletin

络石藤为夹竹桃科植物络石 *Trachelospermum jasminoides* (Lindl.) Lem. 的带叶藤茎,具有祛风通络、活血消肿的功效,用于治疗关节炎等疾病。文献曾报道从该植物中分离出多种木脂素及黄酮类化合物,并发现这两类成分具显著的抗癌、防癌活性^[1]。从该植物中还分得三萜类化合物^[2]。为进一步研究其化学成分,采用硅胶柱色谱技术,从络石藤中分离了 11 个单体化合物,本实验报道其中 4 个化合物,分别为 4-二甲基庚二酸(1)、东莨菪素(2)、去甲络石苷元-8-O- β -D-葡萄糖苷(3)及芹菜素-7-O-新橙皮糖苷(4)。化合物 1 为对称结构的新的有机酸类成分,化合物 2 为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

熔点用 Ry-1 熔点仪测定,天津市天分分析仪器厂生产;核磁共振用 JNM-ECA-400 型核磁共振仪测定,Me₂CO-d₆ 为溶剂,TMS 为内标;质谱用 API-3000 及 Micromass ZabSpec 型质谱仪测定。柱色谱和薄层色谱所用硅胶均为青岛海洋化工厂生

产。HP20 大孔树脂为日本三菱化学株式会社产品。络石藤药材购于北京琪景饮片厂,经军事医学科学院毒物药物研究所马其云高级实验师鉴定为络石 *T. jasminoides* (Lindl.) Lem. 的藤茎。标本存放于军事医学科学院毒物药物研究所标本室。

2 提取与分离

络石藤 10 kg 用 80%乙醇热提,提取物用水混悬,离心,上清液用 HP20 大孔树脂吸附,70%乙醇洗脱,浓缩干燥,得黄色粉末 300 g。经硅胶柱色谱分离,以醋酸乙酯-甲醇-水(7:0.6:0.5)为洗脱剂,按色带接收并结合 TLC 定性合并成 4 组分。第 3 组分适度浓缩后析出一白色针晶,为化合物 1(20 mg)。第 2 组分再以上述硅胶柱色谱分离,以环己烷-醋酸乙酯(2:1)洗脱,得化合物 2(25 mg)。取第 3 组母液,继以上述硅胶柱色谱分离,以三氯甲烷-甲醇(5:1)进行洗脱,用 TLC 定性合并成 5 个亚组分,从第 2 亚组分中得化合物 3(30 mg),第 3 亚组分再以硅胶柱色谱分离,以醋酸乙酯-甲醇-水

* 收稿日期:2009-08-28

基金项目:国家重大新药创制重大专项(2009ZX0931-002)

*通讯作者 赵毅民 Tel:(010)66931648 Fax:(010)68211656 E-mail:zhaoyim@nic.bmi.ac.cn

(7 0.9 0.5)洗脱,得化合物4(80 mg)。

3 结构鉴定

化合物1:白色针晶(丙酮),mp 205~207。 (+) ES+MS m/z : 189.1 [M + H]⁺, 211.1 [M + Na]⁺, 227.1 [M + K]⁺。HRMS测得相对分子质量188.10468(计算值188.10486),相应的分子式为C₉H₁₆O₄,不饱和度为2。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 11.98(1H, s, 1-OH), 2.19(2H, t, *J* = 7.0 Hz, H-2), 1.48(2H, br t, *J* = 7.0 Hz, H-3), 1.25(3H, br s, 4-CH₃)。 ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 174.07 (C-1), 33.45 (C-2), 28.15 (C-3), 28.12 (C-4), 24.21 (C-4-CH₃)。

化合物1的¹H-NMR提示有羧基质子(δ 11.98, 1H, s), 甲基(δ 1.25, 3H, br s)和2个相邻的次甲基(δ 2.19, 1.48, 各2H, t)信号。常规条件下测定化合物1的¹³C-NMR谱,只显示出4个碳信号,即一个甲基(δ 24.21), 2个次甲基(δ 33.45, 28.15)及一个羧基(δ 174.07)。化合物1的氢谱中低场质子信号(δ 11.98)和碳谱中羧基信号,提示分子可能含羧基,质谱数据提示分子不饱和度为2,而¹H-NMR和¹³C-NMR谱中未见烯质子和烯碳,推断分子中含有羧基。¹H-NMR和¹³C-NMR数据显示分子式为C₄H₈O₂,而HRMS测得的分子式为C₉H₁₆O₄,推测化合物1为对称结构,有一个对称取代的季碳重叠在其他碳信号中。将¹³C-NMR的信号放大可看到,在次甲基δ 28.15信号的下半部呈宽峰,可能为重叠的碳信号。升高测定温度重新测定¹³C-NMR谱,结果显示,在δ 28.15的次甲基信号旁出现了δ 28.12的季碳信号,综合上述光谱信息并根据HRMS给出的分子式C₉H₁₆O₄,推定化合物1的结构为4-二甲基庚二酸(图1),¹H-NMR和¹³C-NMR确定的C、H信号与推定的结构相符。

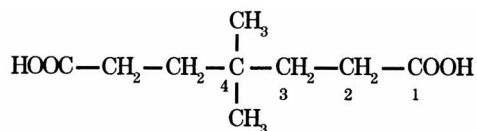


图1 化合物1的化学结构

Fig 1 Structure of compound 1

化合物2:白色针晶(丙酮),FeCl₃反应显阳性, (+) ES+MS m/z : 193.2 [M + H]⁺, 215.0 [M + Na]⁺。HRMS测得相对分子质量192.04216(计算值192.04226),相应分子式C₁₀H₈O₄,分子不饱和度07。¹H-NMR(400 MHz, Me₂CO-*d*₆)δ: 7.82(1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-4), 7.15(1H, s, H-5), 6.75

(1H, s, H-8), 6.13(1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-3), 3.84(1H, s, 6-OCH₃)。 ¹³C-NMR(100 MHz, Me₂CO-*d*₆)δ: 161.53 (2-C = O), 151.90 (C-7), 151.04 (C-10), 146.06 (C-6), 144.84 (C-4), 113.11 (C-3), 111.97 (C-9), 109.93 (C-5), 103.64 (C-8)。以上谱学数据与文献报道的东莨菪素^[3]相符,推定化合物2为东莨菪素。

化合物3:白色粉末,分子式C₂₆H₃₂O₁₂。FeCl₃反应阳性。(+) ES+MS m/z : 559.6 [M + Na]⁺, 575.6 [M + K]⁺; (-) ES+MS m/z : 535.6 [M - H]⁻, 373.3 [M - 162]⁻。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 8.86(1H, s, 4'-OH), 8.77(1H, s, 4-OH), 6.81(1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2'), 6.67(1H, d, *J* = 7.9 Hz, 5'-OH), 6.65(1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-5), 6.64(1H, s, H-2), 6.61(1H, dd, *J* = 5.6, 1.7 Hz, H-6'), 6.68(1H, dd, *J* = 8.0, 1.8 Hz, H-6), 4.57(1H, d, *J* = 8.0 Hz, glu-1), 4.20(1H, dd, *J* = 8.4 10.4 Hz, H-9), 3.88(1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-9), 3.74(1H, m, glu-6), 3.73(3H, s, 3-OCH₃), 3.69(3H, s, 3'-OCH₃), 3.45(1H, m, glu-6), 3.16(1H, d, *J* = 14.0 Hz, H-7'), 3.16(1H, m, glu-5), 3.06(1H, d, *J* = 14.0 Hz, H-7'), 2.62(dd, *J* = 13.7, 4.5 Hz, H-7), 2.51(m, H-7), 2.34(1H, m, H-8)。 ¹³C-NMR(100 MHz, Me₂CO-*d*₆)δ: 174.43(9'-C = O), 147.40 (C-4'), 147.23 (C-4), 145.28 (C-3'), 144.80 (C-3), 129.74 (C-1), 126.23 (C-1'), 122.72 (C-6'), 120.53 (C-6), 115.35 (C-5), 115.21 (C-5'), 114.56 (C-2'), 112.63 (C-2), 98.29 (glu-1), 81.30 (C-8'), 77.29 (glu-3), 76.43 (glu-5), 73.44 (glu-2), 70.16 (C-9), 70.06 (glu-4), 61.19 (glu-6), 55.46(3'-OCH₃), 55.99(3-OCH₃), 44.09 (C-8), 37.15 (C-7'), 29.78 (C-7)。根据以上光谱数据,推定化合物3为去甲络石苷元-8-O-β-D-葡萄糖苷^[4]。

化合物4:黄色粉末,分子式C₂₇H₃₀O₁₄, FeCl₃反应阳性。(+) ES+MS m/z : 601.3 [M + Na]⁺, 579.4 [M + H]⁺, 433.3 [M - 146]⁺; (-) ES+MS m/z : 577.4 [M - H]⁻。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 12.97(1H, s, 5-OH), 10.44(1H, s, 4'-OH), 7.95(2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.96(2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.87(1H, s, H-8), 6.79(1H, s, H-3), 6.45(1H, s, H-6), 5.35(1H, d, *J* = 4.8 Hz, glu-1), 4.73(1H, s, rha-1), 1.18(3H, d, *J* = 8.0 Hz, rha-CH₃)。根据上述数据确定化合物4

为芹菜素-7-*O*-新橙皮糖苷^[5]。

致谢:核磁由本所核磁室代测,高分辨质谱由本院仪器中心代测,ESI质谱由本室郭继芬、孟繁华、刘海培代测。

参考文献:

[1] 西部三省,韩英梅.络石藤化学成分及其抗癌活性[J].国

外医药:植物药分册,2002,17(2):57-58.

[2] 谭兴起,陈海生,周密,等.络石藤中的三萜类化合物[J].中草药,2006,37(2):171-174.

[3] 赵毅民.实用天然产物手册[M].北京:化工出版社,2005.

[4] Tan X Q, Chen H S, Lin R H, et al. Lignans from *Trachelospermum jasminoides* [J]. *Planta Med*, 2005, 71: 93-95.

[5] 王文蜀,周亚伟,叶蕴华,等.半枝莲中黄酮类化学成分研究[J].中国中药杂志,2004,29(10):957-958.

千金子化学成分的研究

焦威¹,鲁璐¹,邓美彩¹,邵华武¹,鲁润华^{1,2*}

(1. 中国科学院成都生物研究所,四川 成都 610041; 2. 中国农业大学理学院 应用化学系,北京 100094)

摘要:目的 对续随子 *Euphorbia lathyris* 的种子千金子进行化学成分的研究。方法 采用正反相硅胶柱色谱、凝胶柱色谱和重结晶方法进行分离和纯化,通过理化常数和波谱分析对化合物结构进行鉴定。结果 从千金子乙醇提取物中分离得到结构类型多样的22个化合物,分别是大戟因子 L₁[*euphorbia* L₁, 3-*O*-苯甲酰基-5,15-*O*-二乙酰基-6(17)-环氧续随子醇(1)、3,7-*O*-二苯甲酰基-5,15-*O*-二乙酰基-7-羟基续随子醇(2)、3-*O*-苯甲酰基-5,15-*O*-二乙酰基续随子醇(3)、3-*O*-十六碳酰基巨大戟醇(4)、20-*O*-十六碳酰基巨大戟醇(5)、3-*O*-肉桂酰基-15,17-*O*-二乙酰基-17-羟基交京大戟醇(6)、3-*O*-苯甲酰基-5,15,17-*O*-三乙酰基-17-羟基异续随子醇(7)、3-*O*-烟酰基-5,15-*O*-二乙酰基续随子醇(8)、3-*O*-苯甲酰基-5,15-*O*-二乙酰基-7-*O*-烟酰基-7-羟基续随子醇(9)、巨大戟醇(10)、续随子醇(11)、七叶树内酯(12)、 β -谷甾醇(13)、棕榈酸(14)、1,2,3-三羟基苯(15)、2,3-二羟丙基十九碳酸酯(16)、2,3-二羟丙基-9-烯十八碳酸酯(17)、2,3,4-三羟基丁基-十五碳-3-烯碳酸酯(18)、金色酰胺醇脂(19)、苯甲酸(20)、对羟基苯甲酸(21)、油酸(22)。结论 其中化合物10、11、14~19是首次从千金子中分离得到。化合物1~3是其主要的二萜成分。

关键词:大戟属;千金子;续随子;二萜

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2010)02-0181-07

Studies on Chemical constituents in seeds of *Euphorbia lathyris*

JIAO Wei¹, LU Lu¹, Deng Mei-cai¹, SHAO Hua-wu¹, LU Run-hua^{1,2}

(1. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 2. Department of Applied Chemistry, College of Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the seeds of *Euphorbia lathyris*. **Methods** Compounds were isolated by methods of column chromatography (silica gel, including reversed phase), Sephadex, and recrystallization. On the basis of spectroscopic methods including IR, MS, NMR, and X-ray, structures of compounds were confirmed. **Results** Twenty-two multi-type compounds were isolated from ethanol extract in the seeds of *E. lathyris*. Their structures were identified as 5, 15-*O*-diacetyl-3-*O*-phenyl-6(17)-epoxylathyrol (1), 5, 15-*O*-diacetyl-3, 7-*O*-dibenzoyl-7-hydroxylathyrol (2), 5, 15-*O*-diacetyl-3-*O*-benzoyl-lathyrol (3), 20-*O*-hexadecanoyl-ingenol (4), 3-*O*-hexadecanoyl-ingenol (5), 15, 17-*O*-diacetyl-3-*O*-cinnamoyl-17-hydroxyjolkinal (6), 5, 15, 17-*O*-triacyl-3-*O*-benzoyl-17-hydroxyisolatehyrol (7), 5, 15-*O*-diacetyl-3-*O*-nicotinoyl-lathyrol (8), 5, 15-*O*-diacetyl-3-*O*-benzoyl-7-*O*-nicotinoyl-7-hydroxylathyrol (9), ingenol (10), lathyrol (11), esculetin (12), β -sitosterol (13), benzene-1, 2, 3-triol (14), palmitic acid (15), 2, 3-dihydroxypropyl icosanoate (16), 2, 3-dihydroxypropyl oleate (17), 2, 3, 4-trihydroxybutyl hexadec-3-enoate (18), aurantianide acetate (19), benzoic acid (20), *p*-hydroxybenzoic acid (21), oleic acid (22). **Conclusion** Among these, compounds 10, 11, 14-19 are obtained from this plant

* 收稿日期:2009-09-10

作者简介:焦威(1980—),男,内蒙古包头市人,研究方向为天然产物化学。

基金项目:中国科学院成都生物研究所知识创新领域前沿项目(08B1041);国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(2009CB522800)

*通讯作者 鲁润华 Fax:(028)85222753 E-mail:rhlucn@gmail.com; rhlucn@cau.edu.cn