

• 化学成分 •

细柱五加茎中的一个新的贝壳杉烷型二萜苷

咸丽娜^{1,2}, 李振麟³, 钱士辉^{2*}

(1 南京中医药大学, 江苏 南京 210046; 2 江苏省中医药研究院, 江苏 南京 210028;

3 广西中医药研究院, 广西 南宁 530022)

摘要:目的 研究细柱五加 *Acanthopanax gracilistylus* 茎的化学成分。方法 应用色谱方法分离纯化, 通过波谱技术结合理化性质的方法鉴定化合物结构。结果 从正丁醇部位分离并鉴定了 1 个新的贝壳杉烷型二萜苷, 命名为贝壳杉烷酸苷 A (16 α , 17-dihydroxy-*ent*-kauran-19-oic 19-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranosyl] ester) (1)。结论 化合物 1 为新化合物。

关键词: 细柱五加; 五加科; 贝壳杉烷酸苷 A

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2010)11-1761-03

One new *ent*-kaurane glycoside from stems of *Acanthopanax gracilistylus*XIAN Lina^{1,2}, LI Zhenlin³, QIAN Shihui²

(1 Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210046, China; 2 Jiangsu Provincial Institute of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210028, China; 3 Guangxi Institute of Chinese Medicine and Pharmaceutical Science, Nanning 530022, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the stems of *Acanthopanax gracilistylus*. **Methods** The chemical constituents of the plant were isolated and purified by column chromatography and their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data. **Results** A new *ent*-kaurane glycoside, named kaurane acid glycoside A (16 α , 17-dihydroxy-*ent*-kauran-19-oic 19-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranosyl] ester) (1), was isolated from the *n*-butanol part. **Conclusion** Compound 1 is a new one.

Key words: *Acanthopanax gracilistylus* W. W. Smith; Araliaceae; kaurane acid glycoside A

细柱五加 *Acanthopanax gracilistylus* W. W. Smith 为五加科植物, 在我国分布广泛, 根皮入药, 称五加皮, 具有祛风湿、补肝肾、强筋骨的作用, 用于风湿痹痛、筋骨痠软、小儿行迟、体虚乏力、水肿、脚气等^[1]。在前期工作中, 已从细柱五加茎中分离出 16 个已知化合物^[2], 本实验报道在正丁醇部位分离得到的一个新的贝壳杉烷型二萜苷, 贝壳杉烷酸苷 A。

1 仪器与材料

核磁共振谱用 Bruker AV-300 型核磁共振仪 (TMS 内标) 测定, ES/MS 测定用 Micromass Quattro micro ES-CL 质谱仪, HR-TOF-MS 测定用 Synapt Q-TOF 质谱仪 (Waters 公司), 熔点测定用 XT 4A 型数字显示型熔点测定仪, Buchi 型旋转蒸

发仪 (瑞士 Buchi 公司), Sephadex LH-20 (江苏汉邦高科技有限公司), 柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂), 薄层硅胶 G、H (青岛海洋化工厂), F₂₅₄ 高效荧光薄层色谱板 (烟台市芝罘黄务硅胶开发试验厂), MDS-5 反相制备色谱填料 (北京麦迪生新技术开发中心), 所有试剂均为分析纯 (天津博迪化工有限公司)。

药材采集于江苏省盱眙县, 经江苏省中医药研究院钱士辉研究员鉴定为五加科植物细柱五加 *Acanthopanax gracilistylus* W. W. Smith 的茎, 凭证样品存放于江苏省中医药研究院。

2 提取与分离

细柱五加茎 4.0 kg, 以 90%、60% 乙醇 (10 倍量) 分别回流提取 2 次, 每次 2 h, 合并提取液减压浓缩至

①收稿日期: 2010-05-19

基金项目: 江苏省公益研究项目 (BM2006104)

作者简介: 咸丽娜 (1985-), 女, 江苏盐城人, 南京中医药大学硕士研究生, 从事中药品质评价。

Tel: 15850583509 E-mail: xln19850228@163.com

* 通讯作者 钱士辉 Tel: (025) 85639644 E-mail: njqsh2005@126.com

无醇味,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,其中正丁醇部位萃取物 55 g,经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇(98:2 $\rightarrow$ 60:40)进行梯度洗脱,每份收集 250 mL,得 134 个流份,TLC 检识,合并相同流份。流份 77~88 经 Sephadex LH-20 柱色谱、MDS 反相柱色谱等方法分离纯化,得化合物 **1**(75 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末(甲醇), $[\alpha]_D^{20} - 48.6^\circ$ (c 0.42, MeOH), ESI-MS m/z : 659 $[M-H]^-$ 。根据高分辨质谱(HR-TOF-MS) m/z : 659.3167 $[M-H]^-$ ($C_{32}H_{51}O_{14}$), 计算值 659.3279 确定化合物 **1**

表 1 化合物 **1** 的 NMR 数据(C_5D_5N)

Table 1 NMR Data of compound **1** (C_5D_5N)

碳位	δ_C (1)	δ_C (1a)	δ_H (HSQC) (1)	HMBC (C-H) (1)
1	α 40.7	41.1	0.75 (1H, m)	H-20
	β		1.72 (1H, m)	
2	α 20.0	19.8	1.41 (1H, m)	
	β		2.15 (1H, m)	
3	α 37.9	38.7	1.10 (1H, m)	H-18
	β		2.75 (1H, m)	
4		44.4		H-3 α , 5, 18
5		57.5		H-18, 20
6	α 22.4	22.9	1.95 (1H, m)	H-7 α
	β		2.16 (1H, m)	
7	α 42.7	42.7	1.42 (1H, m)	H-15 β
	β		1.72 (1H, m)	
8		44.8		H-9, 14 α , 15 α , β
9		56.1		H-15 α , β , 20
10		39.9		H-9, 11 α , β , 20
11	α 18.9	18.9	1.46 (1H, m)	H-9
	β		1.60 (1H, m)	
12	α 26.6	26.8	1.38 (1H, m)	H-9, 14 α
	β		1.77 (1H, m)	
13		45.8		H-14 α , 15 α , β , 17 α , β
14	α 37.9	37.8	2.0 (1H, m)	H-15 α
	β		2.70 (1H, m)	
15	α 53.8	53.9	1.71 (1H, d, $J=14.0$ Hz)	H-14 α
	β		1.78 (1H, d, $J=14.0$ Hz)	
16		81.6		H-14 α , 15 β , 17 α , β
17	α 66.5	66.4	4.04 (1H, d, $J=10.8$ Hz)	H-15 α
	β		4.10 (1H, d, $J=10.8$ Hz)	
18		29.3		
19		175.9		H-5, 18, 1'
20		16.7		H-5, 9
1'		93.5		H-2', 5'
2'		80.7		H-1''
3'		78.5		H-2'
4'		70.9		H-2', 3'
5'		79.1		
6 α , β		62.2		
1''		105.5		H-2', 2'', 5''
2''		76.3		
3''		78.5		
4''		72.0		
5''		78.2		
6 α , β		63.0		

的分子式为 $C_{32}H_{52}O_{14}$ 。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}) 谱提示结构中有羟基 ($3405\text{ }cm^{-1}$), 羰基 ($1729\text{ }cm^{-1}$)。 1H -NMR (300 MHz) 显示有 2 个甲基信号 δ 1.41 (3H, s)、1.04 (3H, s) 和 2 个连羟基氢信号 δ 4.04 (1H, d, $J=10.8$ Hz), 4.10 (1H, d, $J=10.8$ Hz), ^{13}C -NMR (75 MHz) 显示一个羰基信号 δ 175.90 和 2 个连氧碳信号 δ 81.64、66.47, DEPT 谱 δ 81.64 为季碳, δ 66.46 为亚甲基信号。这些数据与化合物 16 α -hydroxy-*ent*-kauran-19-oic acid^[3] (1a) 相关数据(表 1)对照,除 C-19 位的化学位移值向高场位移,其余 19 个碳信号基本一致;另在 1H -NMR 中 δ 5.2

($J = 7.7 \text{ Hz}$) 和 $6.26 (J = 7.9 \text{ Hz})$ 显示 2 个糖端基质子信号, 推断化合物 **1** 为 C-19 位取代的 16α -hydroxy-*ent*-kauran-19-oic acid 苷。

糖碳谱数据与葡萄糖数据对照一致^[4], 结合 HMBC 数据分析(表 1), 糖的端基氢 $\delta 6.26 (J = 7.9 \text{ Hz}, \text{H}-1')$ 与碳信号 $\delta 175.90, 80.74, 79.12$ 有远程相关, $\delta 5.52 (J = 7.7 \text{ Hz}, \text{H}-1'')$ 与碳信号 $\delta 80.74, 76.26, 78.18$ 有远程相关, 可以确定两个糖的连接方式为 $\beta\text{-D-Glu}(2 \rightarrow 1)\beta\text{-D-Glu}'$ 。依据 IDTOCSY 和 HSQC 谱归属糖上各碳、氢信号, IDTOCSY 谱中, $\delta 6.26, 4.41, 4.24 \sim 4.40, 3.94$ 为一个葡萄糖上的一组氢信号, 结合 HSQC 谱可得此糖各碳信号为: $93.5 (C-1')$, $80.7 (C-2')$, $78.5 (C-3')$, $70.9 (C-4')$, $79.1 (C-5')$, $62.2 (C-6')$; IDTOCSY 谱中, $\delta 5.52, 4.54 \sim 4.56, 4.21 \sim 4.26, 4.02$ 为另一个葡萄糖上的氢信号, HSQC 谱糖碳信号为: $105.5 (C-1'')$, $76.3 (C-2'')$, $78.5 (C-3'')$, $72.0 (C-4'')$, $78.2 (C-5'')$, $63.0 (C-6'')$ 。综上所述, 鉴定化合物 **1** 的结构为 $16\alpha, 17$ -dihydroxy-*ent*-kauran-19-oic-19- $[\beta\text{-D-glucopyranosyl}(1 \rightarrow 2)\beta\text{-D-glucopyranosyl}]$ ester, 命名为贝壳杉烷酸苷 A (kaurane acid glycoside A), 为新化合物, 结构见图 1。

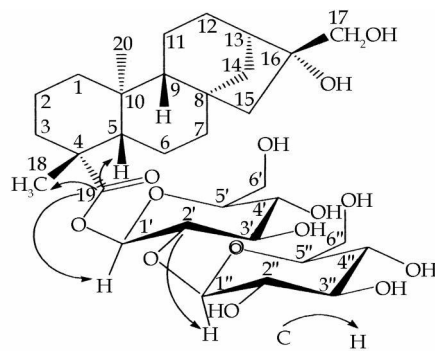


图 1 化合物 **1** 的结构式和主要的 HMBC 相关关系

Fig 1 Structure and key HMBC correlation of compound **1**

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2005
- [2] 咸丽娜, 钱士辉, 李振麟. 细柱五加茎的化学成分研究[J]. 中药材, 2010, 33(4): 538-542
- [3] 向仁德, 徐任生. 南五加皮化学成分的研究[J]. 植物学报, 1983, 25(4): 356-361
- [4] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册[M]. 第七分册. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1999

海芒果叶中有机酸类成分研究

张小坡^{1,3}, 裴月湖³, 刘明生^{1,2*}, 康胜利^{1,2}, 张俊清^{1,2}

(1 海南医学院 热带药用植物研究开发省重点实验室, 海南 海口 571101; 2 海南省南药黎药研究院, 海南 海口 571101; 3 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 目的 研究半红树植物海芒果 *Cerbera manghas* 叶中的有机酸类成分。方法 通过多种柱色谱进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 从海芒果叶中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为间羧基苯乙酸(1)、对羟基苯甲酸(2)、原儿茶酸(3)、对羟基桂皮酸(4)、间羧基苯甲酸(5)、香草酸(6)、丁二酸(7)。结论 化合物 **1** 为新天然产物, 化合物 2~6 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 海芒果; 有机酸; 间羧基苯乙酸

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)11-1763-03

Organic acids from leaves of *Cerbera manghas*

ZHANG Xiaopo^{1,3}, PEI Yue-hu³, LIU Ming-sheng^{1,2}, KANG Sheng-li^{1,2}, ZHANG Jurr-qing^{1,2}

(1 Hainan Provincial Key Laboratory of R & D of Tropical Herbs, Haikou 571101, China; 2 Hainan Provincial Institute of South China Medicine and Li Nationality Medicine, Haikou 571101, China; 3 School of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract: Objective To study the organic acids in the leaves of *Cerbera manghas*. **Methods** The constituents were isolated by repeated column chromatography and their structures were elucidated on basis of

①收稿日期: 2010-02-14

基金项目: 海南省重点学科项目

作者简介: 张小坡(1982—), 河北人, 博士研究生, 主要从事热带药用植物开发与研究。

Tel: (0898)31350773 E-mail: z_x_p1412@163.com

* 通讯作者 刘明生 Tel: (0898)66893826 E-mail: pharmacy1999@hotmail.com