

秦岭地区鸡屎藤中的化学成分

王珺¹, 马养民^{1*}, 李婷¹, 马聪聪¹, 田从丽²

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021;
2. 陕西国际商贸学院, 咸阳 712046)

[摘要] 目的:研究太白山地区鸡屎藤 *Paederia scandens* 全草的化学成分,为其药效成分及作用机制的深入研究奠定基础。方法:采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、重结晶等方法分离纯化化合物,并通过化合物的理化性质和波谱分析鉴定其结构。结果:从鸡屎藤中分离并鉴定了 13 个化合物,分别为 β -谷甾醇(1),3,7-二羟基-5-豆甾烯(2),熊果酸(3),3-氧代-12-烯-28-乌苏酸(4),齐墩果酸(5),正三十二烷(6),胡萝卜苷(7),蒲公英赛醇(8),水杨酸(9),3-O-乙酰齐墩果酸(10),琥珀酸(11),杜鹃花酸(12),鸡屎藤苷(13)。结论:化合物 2,4,6,8~10,12 均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 茜草科; 鸡屎藤; 化学成分; 三萜; 甾体

[中图分类号] R284.1;R284.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)24-0098-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014240098

Chemical Compositions Isolated from *Paederia scandens*

WANG Jun¹, MA Yang-min^{1*}, LI Ting¹, MA Cong-cong¹, TIAN Cong-Li²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2. Shaanxi Institute of International Trade & Commerce, Xianyang 712046, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the constituents of the whole herb of *Paederia scandens* in Taibai mountain. **Method:** The compounds were isolated by silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography and recrystallization. Their structures were identified by physicochemical properties and spectra analysis. **Result:** Thirteen compounds were obtained and identified as β -sitosterol (1), stigmast-5-ene-3, 7-diol (2), ursolic acid (3), 3-oxours-12-en-28-oic acid (4), oleanolic acid (5), dotriacotane (6), daucosterol (7), taraxerol (8), salicylic acid (9), 3-O-acetyloleanolic acid (10), succinic acid (11), azelaic acid (12), paederoside (13). **Conclusion:** Compounds 2, 4, 6, 8-10 and 12 were obtained from the *Paederia scandens* for the first time.

[Key words] rubiaceae; *Paederia scandens*; chemical constituent; triterpenoids; steroids

鸡屎藤为茜草科蔓生草本植物,为传统中草药,始载于《生草药性备要》,药食兼用,其又名鸡矢藤、牛皮冻、臭藤等,其味甘酸、性平^[1]。鸡屎藤作为传统的中草药,主要具有镇痛、抗惊、解毒、消炎和治疗无名肿痛等作用^[2],其根、叶、茎和果实的提取物具有治疗类风湿性关节炎、牙痛、胸痛、痔疮、脾脏感染、癌症等作用,并可作为利尿剂和催吐药使用,鸡

屎藤新鲜叶还被用于熬汤及其他食物加工^[3]。鸡屎藤主产于中国、印度、印度尼西亚、马来西亚、日本和朝鲜等地。我国鸡屎藤植物资源丰富,在陕西、甘肃、广西、云南等省均有分布^[3-4]。为了进一步研究该药用植物的活性成分以及为人工合成有价值的精细有机化学品提供目标产物和先导化合物,作者对采自太白山地区的鸡屎藤全草进行了系统的化学成分研究,从其中分离鉴定出 13 个化合物,分别为 β -

[收稿日期] 20140603(fj20140507025)

[基金项目] 国家公益性行业(林业)科研专项(200904004)

[第一作者] 王珺,从事天然产物化学工作,Tel:15891784331,E-mail:wangjun2261@126.com

[通讯作者] *马养民,博士后,教授,博导,从事天然产物化学和有机合成工作,Tel:029-86172822,E-mail:mym63@sina.com

谷甾醇(1),3,7-二羟基-5-豆甾烯(2),熊果酸(3),3-氧代-12-烯-28-乌苏酸(4),齐墩果酸(5),正三十二烷(6),胡萝卜苷(7),蒲公英赛醇(8),水杨酸(9),3-*O*-乙酰齐墩果酸(10),琥珀酸(11),杜鹃花酸(12),鸡屎藤苷(13)。结论:化合物2,4,6,8~10,12均为首次从该植物中分离得到。

1 材料

R502B型旋转薄膜蒸发器(上海申生科技有限公司),Bruker avance III-400 Hz 超导核磁共振仪(瑞士布鲁克公司),XT5显微熔点测定仪(未校准,北京市科仪电光仪器厂),柱色谱硅胶(200~300目,青岛海洋化工厂分厂),薄层色谱硅胶G(青岛海浪硅胶干燥剂厂),柱色谱凝胶 Sephadex LH-20(上海浩然生物技术有限公司)。

药材采自陕西省秦岭太白山地区,经西北农林科技大学林学院康永祥教授鉴定为鸡屎藤 *Paederia scandens*。

2 提取和分离

鸡屎藤全草粗粉(6 kg),用工业乙醇提取5次,合并提取液,减压浓缩得乙醇提取物680 g,将其混悬于适量的水中,分别用石油醚,乙酸乙酯,正丁醇进行萃取,减压回收溶剂,得到石油醚萃取物102 g,乙酸乙酯萃取物56 g,正丁醇萃取物92 g。

石油醚部分经硅胶柱色谱,用石油醚-乙酸乙酯(1:0,20:1,10:1,5:1,2:1,1:1)及乙酸乙酯-甲醇(1:0,0:1)梯度洗脱,得到8个组分(Fr A-Fr H),对所得组分反复用硅胶、凝胶柱色谱分离及多次重结晶后,从Fr C得到化合物1(20 mg),化合物2(50 mg)和化合物3(50 mg),从Fr D得到化合物4(40 mg),化合物5(50 mg)和化合物6(20 mg),从Fr F得到化合物7(50 mg)。

乙酸乙酯部分经硅胶柱色谱,用石油醚-乙酸乙酯(1:0,10:1,5:1,2:1,1:1)及乙酸乙酯-甲醇(1:0,2:1,1:1,0:1)梯度洗脱,得到9个组分(Fr a-Fr i),对所得组分反复用硅胶、凝胶柱色谱分离和多次重结晶后,从Fr C得到化合物8(20 mg),从Fr D得到化合物9(40 mg)和化合物10(50 mg)。

正丁醇部分经硅胶柱色谱,用乙酸乙酯-甲醇(1:0,20:1,10:1,5:1,2:1,1:1,1:2,0:1)梯度洗脱,得到8个组分(Fr 1-Fr 8),对所得组分反复用硅胶、凝胶柱色谱分离及多次重结晶后,从Fr C得到化合物11(100 mg)和化合物12(50 mg),从Fr D得到化合物13(100 mg)。

3 结构鉴定

化合物1 白色晶体(甲醇),mp 139~142 °C。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ:5.38(1H, br s, H-6),3.51(3H, d, *J*=4.5 Hz, H-3),1.03(3H, s, H-19),0.93(3H, s, H-21);¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ:36.75(C-1),31.40(C-2),71.34(C-3),41.79(C-4),140.26(C-5),121.25(C-6),31.40(C-7),31.16(C-8),49.62(C-9),36.75(C-10),20.59(C-11),39.70(C-12),41.79(C-13),56.27(C-14),23.81(C-15),28.63(C-16),56.27(C-17),11.49(C-18),19.34(C-19),36.01(C-20),18.53(C-21),33.44(C-22),25.54(C-23),45.33(C-24),28.63(C-25),19.34(C-26),18.91(C-27),23.8(C-28),11.37(C-29),以上数据与文献[5]基本一致,确定该化合物为β-谷甾醇。

化合物2 白色粉末(三氯甲烷),mp 201~203 °C。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ:0.68(3H, s),0.80(3H, s),0.82(3H, d, *J*=2.0 Hz),0.85(3H, d, *J*=7.6 Hz),0.92(3H, d, *J*=6.4 Hz),1.00(3H, s),3.57(1H, m),3.85(1H, s),5.58(1H, dd, *J*=5.2, 1.6 Hz);¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ:36.67(C-1),31.42(C-2),70.87(C-3),41.32(C-4),145.74(C-5),123.18(C-6),64.92(C-7),36.85(C-8),41.62(C-9),36.95(C-10),20.19(C-11),38.64(C-12),41.68(C-13),49.37(C-14),24.37(C-15),29.20(C-16),55.22(C-17),11.13(C-18),18.52(C-19),35.62(C-20),17.74(C-21),33.39(C-22),28.58(C-23),45.27(C-24),28.58(C-25),18.30(C-26),19.32(C-27),22.20(C-28),11.47(C-29),以上数据与文献[6]基本一致,确定该化合物为3,7-二羟基-5-豆甾烯。

化合物3 白色粉末(三氯甲烷),mp 283~285 °C。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ:5.12(1H, br s),1.04(3H, s),0.96(3H, d, *J*=7.8 Hz, H-30),0.87(3H, d, *J*=6.4 Hz, H-29),0.86(3H, s),0.81(3H, s),0.67(3H, s);¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ:38.16(C-1),26.94(C-2),76.76(C-3),40.06(C-4),54.71(C-5),17.95(C-6),32.64(C-7),38.26(C-8),46.89(C-9),36.41(C-10),23.68(C-11),124.52(C-12),138.15(C-13),41.52(C-14),27.49(C-15),22.73(C-16),46.77(C-17),52.3(C-18),38.39(C-19),38.33(C-20),30.08(C-21),36.48(C-22),28.22(C-23),16.07(C-24),15.2(C-25),17.00(C-26),23.20(C-27),178.29

(C-28), 16.87 (C-29), 21.06 (C-30), 以上数据与文献[7]基本一致, 确定该化合物为熊果酸。

化合物 4 白色粉末 (甲醇), mp 272 ~ 275 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5.28 (1H, t, *J* = 3.5 Hz, H-12), 1.11 (3H, s), 1.07 (3H, s), 1.05 (3H, s), 0.96 (3H, d, *J* = 7.8 Hz, H-30), 0.88 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-29), 0.84 (3H, s, H-25); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 38.79 (C-1), 33.70 (C-2), 217.48 (C-3), 46.93 (C-4), 54.73 (C-5), 20.69 (C-6), 31.94 (C-7), 38.96 (C-8), 46.25 (C-9), 36.20 (C-10), 23.03 (C-11), 125.09 (C-12), 137.50 (C-13), 41.57 (C-14), 27.49 (C-15), 23.03 (C-16), 47.50 (C-17), 52.10 (C-18), 38.54 (C-19), 38.31 (C-20), 30.10 (C-21), 36.20 (C-22), 26.04 (C-23), 16.52 (C-24), 14.75 (C-25), 16.48 (C-26), 22.93 (C-27), 182.90 (C-28), 20.98 (C-29), 20.69 (C-30), 以上数据与文献[8]报道基本一致, 确定该化合物为 3-氧代-12-烯-28-乌苏酸。

化合物 5 白色晶体 (甲醇), mp 308 ~ 310 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.28 (1H, br s, H-12), 3.66 (3H, d, *J* = 4.5 Hz, H-3), 1.16 (3H, s, CH₃), 1.01 (3H, s, CH₃), 1.00 (3H, s, CH₃), 0.94 (3H, s, CH₃), 0.90 (3H, s, CH₃), 0.81 (3H, s, CH₃), 0.80 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 38.23 (C-1), 27.19 (C-2), 78.56 (C-3), 38.72 (C-4), 54.48 (C-5), 17.81 (C-6), 32.58 (C-7), 38.72 (C-8), 47.10 (C-9), 37.89 (C-10), 23.07 (C-11), 121.85 (C-12), 143.31 (C-13), 41.19 (C-14), 27.56 (C-15), 23.07 (C-16), 36.52 (C-17), 40.56 (C-18), 45.92 (C-19), 30.19 (C-20), 33.34 (C-21), 31.78 (C-22), 29.20 (C-23), 15.06 (C-24), 16.39 (C-25), 17.81 (C-26), 25.38 (C-27), 180.52 (C-28), 32.58 (C-29), 22.52 (C-30), 以上数据与文献[9]基本一致, 确定该化合物为齐墩果酸。

化合物 6 白色片状结晶 (甲醇)。EI-MS *m/z* 450, 436, 422, 410, 397, 128, 113, 98, 85, 71, 57 显示出长链烷烃的典型质谱图。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 0.87 (6H, t, *J* = 6.2 Hz, 2 × CH₃), 1.25 (30 × CH₂); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.63, 22.19, 28.86, 29.20, 31.42, 以上数据与文献[10]基本一致, 确定该化合物为正三十二烷。

化合物 7 白色粉末 (甲醇), mp 286 ~ 287 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 5.28 (1H,

br s, H-12), 3.66 (3H, d, *J* = 4.5 Hz, H-3), 1.16 (3H, s, CH₃), 1.01 (3H, s, CH₃), 1.00 (3H, s, CH₃), 0.94 (3H, s, CH₃), 0.90 (3H, s, CH₃), 0.81 (3H, s, CH₃), 0.80 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 38.23 (C-1), 27.19 (C-2), 78.56 (C-3), 38.72 (C-4), 54.48 (C-5), 17.81 (C-6), 32.58 (C-7), 38.72 (C-8), 47.10 (C-9), 37.89 (C-10), 23.07 (C-11), 121.85 (C-12), 143.31 (C-13), 41.19 (C-14), 27.56 (C-15), 23.07 (C-16), 36.52 (C-17), 40.56 (C-18), 45.92 (C-19), 30.19 (C-20), 33.34 (C-21), 31.78 (C-22), 29.20 (C-23), 15.06 (C-24), 16.39 (C-25), 17.81 (C-26), 25.38 (C-27), 180.52 (C-28), 32.58 (C-29), 22.52 (C-30), 以上数据与文献[11]基本一致, 确定该化合物为胡萝卜苷。

化合物 8 白色针状结晶 (三氯甲烷), mp 248 ~ 249 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.55 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-15), 0.92 (3H, s), 0.94 (3H, s), 0.97 (3H, s), 1.00 (3H, s), 3.2 (1H, d, *J* = 11.2 Hz, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 38.26 (C-1), 26.62 (C-2), 78.59 (C-3), 38.47 (C-4), 55.00 (C-5), 18.29 (C-6), 34.60 (C-7), 38.26 (C-8), 48.76 (C-9), 37.05 (C-10), 17.00 (C-11), 36.16 (C-12), 38.26 (C-13), 157.57 (C-14), 116.38 (C-15), 36.16 (C-16), 38.26 (C-17), 48.20 (C-18), 40.79 (C-19), 29.32 (C-20), 33.18 (C-21), 32.86 (C-22), 27.50 (C-23), 14.94 (C-24), 14.97 (C-25), 29.32 (C-26), 25.42 (C-27), 28.43 (C-28), 32.58 (C-29), 20.82 (C-30), 以上数据与文献[12]基本一致, 故该化合物确定为蒲公英赛醇。

化合物 9 白色针状晶体 (甲醇), mp 157 ~ 159 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.96 (1H, dd, *J* = 6.1, 2.0 Hz, H-6), 7.56 (1H, m, H-4), 7.04 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-3), 6.97 (1H, m, H-5); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 110.80 (C-1), 161.71 (C-2), 117.36 (C-3), 136.55 (C-4), 119.14 (C-5), 130.49 (C-6), 174.53 (C-7), 以上数据与文献[13]基本一致, 确定该化合物为水杨酸。

化合物 10 白色粉末 (甲醇), mp 265 ~ 267 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.20 (1H, br s, H-12), 4.42 (1H, m, H-3), 2.16 (1H, d, *J* = 11.8 Hz, H-18), 2.00 (3H, s, CH₃CO), 0.80 (3H, d, *J* = 7.4 Hz, H-29), 0.90 (3H, d, *J* = 7.3 Hz, H-30), 0.73, 0.93, 1.00, 1.14, 1.20 (each 3H, s, H-23 ~ 27); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 37.9 (C-

1), 27.61 (C-2), 78.50 (C-3), 38.82 (C-4), 54.82 (C-5), 17.80 (C-6), 33.33 (C-7), 38.29 (C-8), 47.2 (C-9), 36.66 (C-10), 22.39 (C-11), 122.21 (C-12), 143.60 (C-13), 41.17 (C-14), 25.47 (C-15), 23.09 (C-16), 46.07 (C-17), 40.51 (C-18), 45.42 (C-19), 30.21 (C-20), 32.07 (C-21), 32.61 (C-22), 27.22 (C-23), 16.66 (C-24), 15.05 (C-25), 17.72 (C-26), 22.39 (C-27), 170.7 (C-28), 31.95 (C-29), 22.22 (C-30), 185.2 (COCH₃), 20.59 (CH₃CO), 以上数据与文献[14]报道基本一致,确定该化合物为3-O-乙酰齐墩果酸。

化合物 11 白色晶体(甲醇), mp 188 ~ 189 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.17 (2H, br s, -COOH), 2.41 (4H, m, H-2, 3); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 173.59 (C-1, 4), 28.70 (C-2, 3), 以上数据与文献[15]基本一致,确定该化合物为琥珀酸。

化合物 12 白色晶体(甲醇), mp 100 ~ 102 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 11.93 (2H, s, COOH), 2.18 (4H, br s, H-2, H-8), 1.48 (4H, br s, H-3, H-7), 1.25 (6H, br s, H-4, H-5, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 38.23 (C-1), 27.19 (C-2), 78.56 (C-3), 38.72 (C-4), 54.48 (C-5), 17.81 (C-6), 32.58 (C-7), 38.72 (C-8), 以上数据与文献[16]基本一致,确定该化合物为杜鹃花酸。

化合物 13 白色晶体(甲醇), mp 123 ~ 125 °C。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.32 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-3), 5.96 (1H, d, *J* = 0.9 Hz, H-1), 5.75 (1H, s, H-7), 5.59 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, H-6), 4.93 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-10), 4.87 (1H, d, *J* = 15.0 Hz, H-10), 4.71 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1'), 3.72 (1H, m, H-5), 3.21 (1H, dd, *J* = 8.0, 8.0 Hz, H-9), 2.36 (3H, s, -OSCH₃, H-13); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 91.1 (C-1), 148.2 (C-3), 104.0 (C-4), 35.4 (C-5), 84.1 (C-6), 127.36 (C-7), 141.69 (C-8), 43.12 (C-9), 62.25 (C-10), 170.43 (C-11), 170.56 (C-12), 11.46 (C-13), 97.9 (C-1'), 72.5 (C-2'), 75.76 (C-3'), 69.43 (C-4'), 76.25 (C-5'), 60.64 (C-6'), 以上数据与文献[17]基本一致,确定该化合物为鸡屎藤苷。

4 讨论

本研究从鸡屎藤中分离并鉴定了13个化合物,分别为β-谷甾醇(1),3,7-二羟基-5-豆甾烯(2),熊果酸(3),3-氧代-12-烯-28-乌苏酸(4),齐墩果酸

(5),正三十二烷(6),胡萝卜苷(7),蒲公英赛醇(8),水杨酸(9),3-O-乙酰齐墩果酸(10),琥珀酸(11),杜鹃花酸(12),鸡屎藤苷(13)。其中化合物2,4,6,8~10和12均为首次从该植物中分离得到,丰富了对鸡屎藤全草化学成分的研究,为充分开发和利用这一药用植物资源提供了物质基础。

[参考文献]

- [1] 赵汝能. 甘肃中草药资源志. 上册[M]. 兰州:甘肃科学技术出版社, 2004:1221.
- [2] 中国植物志编委会. 中国植物志. 第2册. 第71卷[M]. 北京:北京科学出版社, 1999:118.
- [3] 赵学敏. 本草纲目拾遗[M]. 影印本. 北京:人民卫生出版社, 1957:211.
- [4] 中国科学院西北植物研究所. 秦岭植物志. 第1卷. 第5册[M]. 北京:北京科学出版社, 1985:12.
- [5] 郑卫平, 唐于平, 楼凤昌, 等. 透鞘石解的化学成分研究[J]. 中国药科大学学报, 2000, 31(1):5.
- [6] Santana Omar, Reina Matias, Fraga Braulio M, et al. Antifeedant activity of fatty acid esters and phytosterols from *Echium wildpretii* [J]. Chem Bio, 2012, 9(3):567.
- [7] FAN Xiaon, LIN Sheng, ZHU Chenggen, et al. Terpenoids of *Heteroplexis micocephala* and their bioactivities[J]. Chi J Mat Med, 2010, 35(3):315.
- [8] Min B S, Kim Y H, Lee S M, et al. Cytotoxic triterpenes from *Crataegus pinnatifida* [J]. Arch Pharm Res, 2000, 23(2):155.
- [9] Horacio A, Priestap. ¹³C-NMR spectroscopy of aristolochic acids and aristololactams [J]. Mag Res Chem, 1989, 27(5):460.
- [10] 梁光义, 王道平, 徐必学, 等. 民族药骚羊古化学成分的研究[J]. 贵州科学, 2003, 21(1):58.
- [11] 叶文才, 赵守训, 沈漪涟, 等. 安徽银莲花化学成分的研究[J]. 中国药科大学学报, 1990, 21(3):139.
- [12] FENG Zi-ming, WANG Ying-hong, ZHANG Pei-cheng. The chemical constituents of *Rhododendron ovatum* Planch [J]. Acta Pharma Sin, 2005, 40(2):150-152.
- [13] 张贵杰, 李宁, 熊元君, 等. 骆驼刺的化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2009, 44(12):897.
- [14] GAN Xiuhai, ZHOU Xin, CHEN Huaguo, et al. Chemical constituents of *Periploca forrestii* [J]. Chi J Chin Mat Med, 2009, 34(24):3225.
- [15] 袁珂, 吕洁丽, 贾安. 含羞草化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2006, 41(17):1293.
- [16] 卢汝梅, 苏醒, 周媛媛, 韦建华. 紫玉盘化学成分研究[J]. 中药材, 2009, 32(7):1056.
- [17] 胡海清, 韩贺东, 林燕, 等. 广西鸡屎藤的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(16):2657.

[责任编辑 邹晓翠]