·化学与分析·

苦皮藤根皮化学成分

陈玲[1]，张海艳[1]，李坤威[2]，张剑[2]，赵天增[1*]
（1. 河南省科学院 天然产物重点实验室，郑州 450002；2. 中国标准化研究院，北京 100010）

［摘要］ **目的**：研究苦皮藤根皮石油醚提取物的化学成分。**方法**：通过石油醚提取，提取物用 80% 甲醇水溶解，石油醚反复萃取除杂，80% 甲醇水部分采用硅胶柱色谱法、重结晶和半制备 HPLC 制备等多种方法分离纯化，通过 NMR 数据解析，参考已知文献，鉴定化合物的结构。**结果**：从苦皮藤根皮石油醚提取物中分离到 7 个化合物，分别为儿茶素［(+)-catechin，**1**］，表儿茶素［(−)-epicatechin，**2**］，9，12-烯-3β-齐墩果烷（9，12-diene-3β-hydroxyolean，**3**），β-谷甾醇（β-sitosterol，**4**），油酸（oleic acid，**5**），triptohypol F（**6**），wiforsinsine B（**7**）。**结论**：化合物 **5**，**6**，**7** 为首次从苦皮藤根皮中分离得到，化合物 **6**，**7** 为首次从南蛇藤属中分离得到。

［关键词］ 苦皮藤；化学成分；triptohypol F；wiforsinsine B
［中图分类号］ R284.1 ［文献标识码］ A ［文章编号］ 1005-9903(2015)12-0023-03
［doi］ 10.13422/j.cnki.syfjx.2015120023
［网络出版地址］ http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20150428.1025.014.html
［网络出版时间］ 2015-04-28 10:25

Chemical Constituents from Root Barks of *Celastrus angulatus*

CHEN Ling[1], ZHANG Hai-yan[1], LI Kun-wei[2], ZHANG Jian[2], ZHAO Tian-zeng[1*] (1. *Key Laboratory of Natural Products*, *Henan Academy of Sciences*, *Zhengzhou* 450002, *China*; 2. *China National Institute of Standardization*, *Beijing* 100010, *China*)

［**Abstract**］ **Objective**: To study the chemical constituents from the petroleum ether extract of the root barks of *Celastrus angulatus*. **Method**: Petroleum ether extraction was dissolved in 80% methanol and extracted with petroleum ether. The compounds were isolated and purified by column chromatography, recrystallization and preparative HPLC. Their structures were identified by NMR spectra and references. **Result**: Seven compounds were obtained and identified as (+)-catechin (**1**), (−)-epicatechin (**2**), 3β-hydroxyolean-9, 12-diene (**3**), β-sitosterol (**4**), oleic acid (**5**), triptohypol F (**6**), and wilforsinine B (**7**). **Conclusion**: Compounds **5**, **6**, **7** were isolated from the root barks of *C. angulatus* for the first time. Compounds **6** and **7** were isolated from genus *Celastrus* for the first time.

［**Key words**］ *Celastrus angulatus*; chemical constituents; triptohypol F; wilforsinine B

苦皮藤广泛分布于我国长江和黄河流域的丘陵山区。目前从该植物中分离出大量的二氢沉香呋喃类化合物，该类化合物具有较好的昆虫拒食、杀虫、抗肿瘤及对肿瘤细胞多药抗性具有修复作用等多种生物活性[1-5]。为了进一步研究苦皮藤根皮中的生物活性成分，我们从苦皮藤根皮石油醚提取物中分到 7 个化合物，其中 **5**，**6**，**7** 为首次从苦皮藤根皮中分得，化合物 **6**，**7** 为首次从南蛇藤属中分离得到。

1 材料

DPX400 型核磁共振仪（四甲基硅烷为内标，瑞士 Bruker 公司），600 半制备高效液相色谱仪，Sunfire C_{18} 色谱柱（4.6 mm × 150 mm，10 mm × 150 mm，美国 Waters）。薄层色谱硅胶、柱色谱硅胶（青岛海洋化工厂）。苦皮藤根皮购买于陕西省宝鸡

［收稿日期］ 20140923(014)
［基金项目］ 国家科技支撑计划项目(2012BAB18B04-5)
［第一作者］ 陈玲，助理研究员，硕士，从事天然产物化学成分研究，Tel：0371-55935573，E-mail：chenlin0000@163.com
［通讯作者］ *赵天增，研究员，本科，从事天然产物化学成分及波谱学研究，Tel：0371-65353128，E-mail：tianzeng_zhao@163.com

市,由河南农业大学朱长山教授鉴定为卫矛科苦皮藤 *Celastrus angulatus* 的根皮。

2 提取分离

取苦皮藤根皮 7 kg,粉碎,依次加入 3 次 3 倍量石油醚,80 ℃回流提取 2 h,提取液过滤,减压浓缩成浸膏(210 g),浸膏用 80% 甲醇水溶解,石油醚萃取除杂,80% 甲醇水部分减压浓缩得浸膏 120 g,此浸膏上硅胶柱,用石油醚-乙酸乙酯(10∶1 ~ 3∶7)梯度洗脱,经 TLC 分析,半制备高效液相色谱制备、重结晶等方法纯化后共得到 7 个化合物,9∶1洗脱部位得到化合物 **1**(25 mg),化合物 **2**(31 mg),化合物 **3**(8 mg),化合物 **4**(75 mg),6∶1洗脱部位得到化合物 **5**(10 mg),5∶1洗脱部位得到化合物 **6**(16 mg),6∶4洗脱部位得到化合物 **7**(10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 粉白色结晶。^{1}H-NMR(400 MHz, CD_3OD) δ_H: 2.84 (1H, dd, J = 5.4, 16.1Hz, H-4α), 2.49 (1H, dd, J = 8.2, 16.1 Hz, H-4β), 3.96 (1H, m, H-3α), 4.55(1H, d, J = 7.5 Hz, H-2β), 5.91 (1H, s, H-6), 5.84 (1H, s, H-8), 6.70 (1H, dd, J = 1.8, 8.1 Hz, H-6′), 6.75 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5′), 6.82 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2′)。^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ_C: 82.9 (C-2), 68.9 (C-3), 28.5 (C-4), 146.2 (C-5, 7), 95.5 (C-6), 96.2 (C-8), 156.9 (C-9), 100.8 (C-10), 132.2 (C-1′), 115.2 (C-2′), 157.6 (C-3′), 157.8 (C-4′), 116.1 (C-5′), 120.0 (C-6′)。以上波谱数据与文献[6]报道基本一致,故鉴定该化合物为(+)-儿茶素[(+)-catechin)]。

化合物 **2** 白色针状结晶。^{1}H-NMR(400 MHz, CD_3OD) δ_H: 4.80 (1H, brs, H-2), 4.16 (1H, m, H-3), 2.72 (1H, dd, J = 2.8, 16.8 Hz, H-4α), 2.85 (1H, dd, J = 4.6, 16.8 Hz, H-4β), 5.90(1H, s, H-6), 5.93 (1H, s, H-8), 6.96 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2′), 6.79(1H, dd, J = 1.7, 8.2 Hz, H-5′), 6.74(1H, d, J = 8.2 Hz, H-6′)。^{13}C-NMR(100 MHz, CD_3OD) δ_C: 79.9 (C-2), 67.5 (C-3), 29.3 (C-4), 158.0 (C-5), 96.3 (C-6), 157.7 (C-7), 95.8 (C-8), 157.4 (C-9), 100.0 (C-10), 132.3 (C-1′), 115.9 (C-2′), 145.9 (C-3′), 145.8 (C-4′), 115.3(C-5′), 119.4 (C-6′)。以上波谱数据与文献[7-8]报道基本一致,故鉴定化合物 **2** 为(−)-表儿茶素[(−)-epicatechin]。

化合物 **3** 白色针状结晶。^{1}H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 5.57(1H, d, J = 5.7 Hz, H-11), 5.50 (1H, d, J = 5.7 Hz, H-12), 2.11(1H, m, H-18), 0.81(3H, s, H-24), 0.96 (3H, s, H-25), 1.14 (3H, s, H-26), 1.19 (3H, s, H-27)。^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 38.7 (C-1), 27.9 (C-2), 78.7 (C-3), 38.9 (C-4), 51.1 (C-5), 18.3 (C-6), 31.1 (C-7), 37.0 (C-8), 154.3 (C-9), 40.6 (C-10), 115.7 (C-11), 120.7 (C-12), 147.1 (C-13), 42.8 (C-14), 25.6 (C-15), 27.2 (C-16), 32.1 (C-17), 45.6 (C-18), 46.9 (C-19), 32.1 (C-20), 34.6 (C-21), 37.1 (C-22), 28.2 (C-23), 15.6 (C-24), 20.1 (C-25), 21.0 (C-26), 25.3 (C-27), 28.7 (C-28), 23.7 (C-29), 33.2 (C-30)。以上波谱数据与文献[9]报道基本一致,故鉴定化合物 **3** 为 9,12-烯-3β-齐墩果烷(9,12-diene-3β-hydroxyolean)。

化合物 **4** 白色针状结晶,^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 37.2 (C-1), 29.7 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.6 (C-8), 50.1 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 12.0 (C-18), 19.4 (C-19), 36.2 (C-20), 18.8 (C-21), 33.9 (C-22), 26.0 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 11.8 (C-29)。^{13}C-NMR 与文献[10]报道的β-谷甾醇一致,经 TLC 分析,该化合物与β-谷甾醇对照品 Rf 值相同,故可以确定化合物 **4** 为β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物 **5** 浅黄色粉末。^{1}H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 2.35 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-2), 5.34 (2H, m, H-9,10), 0.89(3H, m, H-18)。^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 179.7 (C-1), 34.0 (C-2), 24.8 (C-3), 29.7-29.1 (C-4 ~ C-7, C-12 ~ C-15), 27.2 (C-8,11), 129.7 (C-9), 130.0 (C-10), 31.9 (C-16), 22.7 (C-17), 14.1 (C-18)。以上波谱数据与文献[11]报道基本一致,故鉴定化合物 **5** 为油酸(oleic acid)。

化合物 **6** 白色针状结晶。^{1}H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 1.23 (1H, m, H-1a), 1.93 (1H, m, H-1b), 1.63 (2H, m, H-2), 3.23 (1H, m, H-3), 0.78 (1H, m, H-5), 1.44 (1H, m, H-6a), 1.63 (1H, m, H-6b), 1.34 (1H, m, H-7a), 1.44 (1H, m, H-7b), 1.69 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-9), 3.83

(1H, dd, J = 3.5, 8.9 Hz, H-11), 5.35 (1H, d, J = 3.5 Hz, H-12), 1.00 (1H, m, H-15a), 2.00 (1H, m, H-15b), 0.84 (1H, m, H-16a), 1.00 (1H, m, H-16b), 2.00 (1H, m, H-18), 1.11 (1H, m, H-19a), 1.63 (1H, m, H-19b), 1.11 (1H, m, H-21a), 1.34 (1H, m, H-21b), 1.23 (1H, m, H-22a), 1.44 (1H, m, H-22b), 1.00 (3H, s, H-23), 0.80 (3H, s, H-24), 1.04 (3H, s, H-25), 1.00 (3H, s, H-26), 1.21 (3H, s, H-27), 0.84 (3H, s, H-28), 0.89 (3H, s, H-29), 0.88 (3H, s, H-30), 3.23 (3H, s, H-31)。^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 39.4 (C-1), 26.8 (C-2), 78.7 (C-3), 39.0 (C-4), 55.2 (C-5), 18.4 (C-6), 33.3 (C-7), 43.1 (C-8), 51.8 (C-9), 38.2 (C-10), 76.0 (C-11), 121.6 (C-12), 149.6 (C-13), 41.7 (C-14), 26.3 (C-15), 27.5 (C-16), 32.3 (C-17), 46.9 (C-18), 46.5 (C-19), 31.1 (C-20), 34.7 (C-21), 37.0 (C-22), 28.2 (C-23), 15.6 (C-24), 16.9 (C-25), 18.2 (C-26), 25.2 (C-27), 28.5 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30), 53.8 (C-31)。以上波谱数据与文献[12]报道基本一致,故鉴定化合物 **6** 为 triptohypol F。

化合物 **7** 白色无定性粉末。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H: 5.80 (1H, m, H-1), 6.76 (1H, s, H-6), 2.63 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-7), 5.46 (1H, dd, J = 2.8, 5.8 Hz, H-8), 5.80 (1H, d, J = 5.8 Hz, H-9), 1.47 (3H, s, H-12), 1.64 (3H, s, H-13), 1.00 (3H, d, J = 6.3 Hz, H-14), 4.76 (2H, s, H-15), 1.49 [3H, s, Ac-1 (CH_3)], 2.13 [3H, s, OAc-6 (CH_3)], 2.04 [3H, s, OAc-15 (CH_3)], 7.93 [2H, m, OBz-9(2′,6′)], 7.39 [2H, m, OBz-9(3′,5′)], 7.54 [1H, m, OBz-9(4′)], 3.12 (1H, brs, OH-4), 5.23 (1H, brs, OH-6); ONic-8: 9.21 (1H, t, J = 1.7Hz), 8.77 (1H, dt, J = 4.9, 1.7 Hz), 8.24 (1H, dt, J = 7.8, 1.7 Hz), 7.37 (1H, m)。^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ_C: 79.4 (C-1), 23.0 (C-2), 26.3 (C-3), 33.3 (C-4), 90.6 (C-5), 74.7 (C-6), 53.2 (C-7), 71.8 (C-8), 72.9 (C-9), 50.8 (C-10), 81.0 (C-11), 30.3 (C-12), 24.6 (C-13), 15.0 (C-14), 61.0 (C-15), OAc-1: 170.0 (C=O), 20.7 (CH_3); OAc-6: 169.9 (C=O), 21.2 (CH_3); OAc-15: 170.8 (C=O), 21.3 (CH_3); OBz-9: 164.8 (C=O), 129.5 (C-1′), 129.2 (C-2′, 6′), 128.6 (C-3′,5′), 133.4 (C-4′); ONic-8: 164.7 (C=O), 126.1 (C-1′), 137.2 (C-2′), 123.3 (C-3′), 153.6 (C-4′), 151.0 (C-6′)。以上波谱数据与文献[13]报道的基本一致,故鉴定化合物 **7** 为 wilforsinine B。

[参考文献]

[1] Brüning R, Wagner H. übersicht über die celastraceen-inhaltsstoffe: Chemie, chemotaxonomie, biosynthese, pharmakologie [J]. Phytochem, 1978, 17 (11), 1821-1858.

[2] Gao J M, Wu W J, Zhang J W, et al. The dihydro-β-agarofuran sesquiterpenoids [J]. Nat Prod Rep, 2007, 24(5): 1153-1189.

[3] 朱文丽, 沈国鹏, 张海艳, 等. 苦皮藤根皮的化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(13): 271-276.

[4] Zhang H Y, Zhao T Z, Dong J J, et al. Four new sesquiterpene polyol esters from *Celastrus angulatus*[J]. Phytochem Lett, 2014, 7, 101-106.

[5] Zhang H Y, Zhao T Z, Wei Y, et al. Two new sesquiterpene polyol esters from the root barks of *Celastrus angulatus*[J]. J Asian Nat Prod Res, 2011, 11(4): 304-311.

[6] 梁光义, 郑亚玉, 贺祝英, 等. 刺梨汁中抗癌活性成分儿茶素分离与结构核磁共振研究[J]. 贵州科学, 2001, 19(3): 5-7.

[7] 张思巨, 王怡薇, 刘丽, 等. 锁阳化学成分研究Ⅱ[J]. 中国药学杂志, 2007, 42(13): 975-977.

[8] 杨秀伟. 中药成分的吸收、分布、代谢、排泄、毒性与药效[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2005: 682.

[9] Díaz J G, Fraga B M, González A G, et al. Triterpenes from *Ferula linkii*[J]. Phytochemistry, 1984, 23(7): 1471-1473.

[10] Greca M D, Monaco P, Previtera L. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. J Nat Prod, 1990, 53(6): 1430-1435.

[11] 陈曼, 张敉, 孙视, 等. 赤芝子实体的化学成分研究(Ⅱ)[J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(6): 1080-1020.

[12] Fujita R, Duan H Q, Takaishi Y. Terpenoids from *Tripterigyum hypoglaucum* [J]. Phytochemistry, 2000, 53(6): 715-722.

[13] Wang X D, Wei J, Gao W Y, et al. Terpene alkaloids from *Tripterygium wilfordii* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2005, 7(5): 755-759.

[责任编辑 顾雪竹]