

· 化学与分析 ·

生藤乙酸乙酯部位化学成分

莫小宇¹, 麦景标^{2*}

(1. 中山市陈星海医院, 广东 中山 528415; 2. 广东三才石岐制药有限公司, 广东 中山 528415)

[摘要] 目的: 研究生藤中乙酸乙酯部位的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱、MCI 和 Sephadex LH-20 等分离手段对乙酸乙酯萃取部分进行分离纯化, 通过波谱数据分析(¹H-NMR、¹³C-NMR)进行结构鉴定。结果: 从乙酸乙酯萃取部分分离5个化合物, 分别鉴定为丁香脂素(I), diasyringaresinol(II), 表丁香脂素(III), justiciresinol(IV), threo-4', 4'', 7'', 9''-tetrahydroxy-3, 3', 3'', 5-tetramethoxy-4, 8''-oxy-7, 9': 7', 9-diepoxy lignan(V)。结论: 5种化合物均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 萝藦科; 生藤; 乙酸乙酯部位; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)20-0061-03

Chemical Constituents of Ethyl Acetate Extract Part of *Stelmatocrypton khasianum*

MO Xiao-yu¹, MAI Jing-biao^{2*}

(1. Chenxinghai Hospital of Zhongshan City, Zhongshan 528415, China;

2. Guangdong Sancai Shiqi Pharmaceutical Co. Ltd, Zhongshan 528415, China)

[Abstract] **Objective:** To study on chemical constituents of the ethyl acetate extract part of *Stelmatocrypton khasianum*. **Method:** Ethyl acetate extract part were isolated and pured by silica gel column chromatography, MCI and Sephadex LH-20, Their chemical structures were elucidated by spectral data analysis (¹H-NMR and ¹³C-NMR). **Result:** Five compounds were isolated from the ethyl acetate extract part, they were identified as syringaresinol (I), diasyringaresinol (II), episyringaresinol (III), justiciresinol (IV), threo-4', 4'', 7'', 9''-tetrahydroxy-3, 3', 3'', 5-tetramethoxy-4, 8''-oxy-7, 9': 7', 9-diepoxy lignan(V). **Conclusion:** Five kinds of compounds were isolated from *S. khasianum* for the first time.

[Key words] Asclepiadaceae; *Stelmatocrypton khasianum*; ethyl acetate extract part; chemical composition

生藤系萝藦科须药藤属植物, 主要分布于印度及我国云南、贵州和广西, 其中云南思茅分布最多。生藤以藤或全草入药, 味甘辛, 性温, 具有解表温中、祛风通络的功效, 主要用于治疗感冒、气管炎、胃疼、痞胀及风湿疼痛等^[1]。生藤用于发汗治感冒的作

用机制与麻黄碱发汗的机制相似。目前有感生藤的化学成分研究很少, 仅有卢人道等^[2]和张庆英等^[3]对其化学成分进行研究。本实验旨在采用植物化学手段研究生藤的化学成分, 以探讨其发汗治感冒的活性成分及作用机制。

1 材料

Bruker AM-400 MHz 及 DRX-500 MHz 型核磁共振仪(TMS 为内标, 瑞士 Bruker), XRC-2 型显微熔点仪(温度计未校正, 广州大学科仪厂), BL-330H 型电子天平(宁波市江东欧亿检测仪器有限公司), 羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20, 40~70 μm, 瑞典 Amersham Biosciences 公司), 填料(MCI Gel CHP

[收稿日期] 20120531(016)

[第一作者] 莫小宇, 从事从事女性生殖器官肿瘤的中医药防治研究, Tel: 0760-22278053, E-mail: 619863594@qq.com

[通讯作者] * 麦景标, 药师, 从事有效成分筛选的研究, E-mail: maijingbiao168@163.com

20P, 75 ~ 150 μm , 日本 Mitsubishi kasei 公司生产), 硅胶 G(200 ~ 300 目)、硅胶 H(10 ~ 40 μm)、硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工有限公司生产), RP-18 反相硅胶(40 ~ 63 μm , 日本 Daiso Co. 公司), GF₂₅₄ 薄层板为自制(厚度约 1.0 ~ 1.5 mm), 试剂均为分析纯, 10% H₂SO₄ 乙醇溶液为显色剂。

生藤购于广州中医药大学中药材有限公司, 经广州中医药大学鉴定教研室卢开明教授鉴定为萝藦科须药藤属植物 *Stelmatocrypon khasianum* (Benth.) H. Bail. 的干燥藤。

2 提取与分离

称取干燥生藤 8 kg, 粉碎, 80% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并滤液, 减压浓缩, 得乙醇浸膏 1.45 kg, 加水混悬, 依次用石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次, 减压浓缩各萃取液, 得到石油醚部分 45 g, 三氯甲烷部分 130 g, 乙酸乙酯部分 120 g, 正丁醇部分 180 g。乙酸乙酯萃取物采用硅胶柱色谱, 用石油醚-丙酮(8:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1) 进行梯度洗脱。经薄层鉴别, 合并相同部分得到 Fr. 1 ~ Fr. 5 共 4 个部分。Fr. 2 部分经硅胶柱色谱, 用三氯甲烷-乙酸乙酯(15:1, 10:1, 8:1, 6:1, 5:1, 4:1) 进行梯度洗脱后再过 Sephadex LH-20 凝胶柱, 用三氯甲烷-甲醇(7:3) 洗脱, 分别得到化合物 I (25 mg), II (30 mg)。Fr. 3 部分经硅胶柱色谱, 用三氯甲烷-乙酸乙酯(15:1, 10:1, 8:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1) 进行梯度洗脱, 过 Sephadex LH-20 凝胶柱, 用三氯甲烷-甲醇(6:4) 洗脱, 过硅胶柱, 石油醚-乙酸乙酯(8:2) 洗脱, 分别得到化合物 III (20 mg), 化合物 IV (25 mg)。Fr. 5 部分过 MCI 柱, 用 75% 丙酮洗脱, 经硅胶柱色谱, 三氯甲烷-甲醇(20:1, 15:1, 10:1, 8:1, 6:1, 5:1) 进行梯度洗脱, 得到 Fr. 5.1 ~ Fr. 5.4 共 4 个部分, Fr. 5.4 经 Sephadex LH-20 凝胶柱, 以三氯甲烷-甲醇(3:7) 洗脱, 得到化合物 V (28 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I 棕色固体, mp 171 ~ 173 $^{\circ}\text{C}$, C₂₂H₂₆O₈, ESI-MS m/z : 441 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃) δ_{H} : 6.58 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.72 (2H, d, $J=3.5$ Hz, H-7, 7'), 4.29 (2H, dd, $J=8.0, 6.0$ Hz, H-9a, 9'a), 3.91 (14H, s, H-9b, 9'b, CH₃O-3, 3', 5, 5'), 3.08 (2H, br s, H-8, 8'); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ_{C} : 147.1 (C-3, 3', 5, 5'), 134.6 (C-4, 4'), 132.1 (C-1, 1'), 102.8 (C-2, 2', 6, 6'), 86.0 (C-7, 7'), 71.7 (C-9, 9'), 56.5 (CH₃O-3,

3', 5, 5'), 54.4 (C-8, 8')。上述 NMR 数据与文献[4]报道一致, 确证该化合物为丁香脂素。

化合物 II 棕色固体, mp 180 ~ 182 $^{\circ}\text{C}$, C₂₂H₂₆O₈, ESI-MS m/z : 441 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃) δ_{H} : 6.60 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.91 (2H, d, $J=5.0$ Hz, H-7, 7'), 3.90 (12H, s, CH₃O-3, 3', 5, 5'), 3.74 (2H, dd, $J=9.0$ Hz, H-9a), 3.76 (2H, dd, $J=9.0$ Hz, H-9'a), 3.57 (2H, dd, $J=9.0, 2.5$ Hz, H-9b), 3.55 (2H, dd, $J=9.0, 2.5$ Hz, H-9'b), 3.18 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ_{C} : 147.0 (C-3, 3', 5, 5'), 133.5 (C-4, 4'), 130.2 (C-1, 1'), 103.2 (C-2, 2', 6, 6'), 84.2 (C-7, 7'), 68.9 (C-9, 9'), 56.5 (CH₃O-3, 3', 5, 5'), 49.5 (C-8, 8')。上述 NMR 数据与文献[5]报道一致, 确证该化合物为 Diasyringaresinol。

化合物 III 棕色固体, mp 211 ~ 213 $^{\circ}\text{C}$, C₂₂H₂₆O₈, ESI-MS m/z : 441 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃) δ_{H} : 6.61 (2H, s, H-2', 6'), 6.58 (2H, s, H-2, 6), 4.85 (1H, d, $J=5.0$ Hz, H-7), 4.43 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H-7'), 4.15 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H-9'a), 3.88 (12H, s, CH₃O-3, 3', 5, 5'), 3.85 (2H, m, H-9a, 9'b), 3.35 (2H, m, H-8, 9b), 2.91 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ_{C} : 147.0 (C-3, 3', 5, 5'), 134.4 (C-4'), 133.6 (C-4), 132.0 (C-1'), 129.4 (C-1), 102.9 (C-2', 6'), 102.3 (C-2, 6), 87.8 (C-7'), 82.0 (C-7), 70.9 (C-9'), 69.5 (C-9), 56.3 (CH₃O-3, 3', 5, 5'), 54.5 (C-8'), 50.1 (C-8)。上述 NMR 数据与文献[6]报道一致, 确证该化合物为表丁香脂素。

化合物 IV 黄色油状, mp 178 ~ 180 $^{\circ}\text{C}$, C₂₁H₂₆O₇, ESI-MS m/z : 413 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (CD₃OD) δ_{H} : 6.78 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.70 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5), 6.65 (1H, dd, $J=8.0, 1.5$ Hz, H-6), 6.62 (2H, s, H-2', 6'), 4.77 (1H, d, $J=6.5$ Hz, H-7), 3.99 (1H, dd, $J=8.5, 6.5$ Hz, H-9'a), 3.85 (1H, m, H-9a), 3.84 (9H, s, CH₃O-3, 3', 5'), 3.73 (1H, dd, $J=8.5, 6.0$ Hz, H-9b), 3.65 (1H, dd, $J=11.0, 6.5$ Hz, H-9'b), 2.91 (1H, dd, $J=13.5, 5.0$ Hz, H-7'a), 2.72 (1H, m, H-8'), 2.50 (1H, dd, $J=13.5, 11.5$ Hz, H-7'b), 2.39 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (CD₃OD) δ_{C} : 149.2 (C-3', 5'), 149.0 (C-3), 145.9 (C-4), 135.9 (C-1), 135.0 (C-4'), 133.5 (C-1'), 122.2 (C-6), 116.2 (C-5), 113.5 (C-2),

104.4 (C-2', 6'), 84.2 (C-7), 73.6 (C-9'), 60.5 (C-9), 56.9 (CH₃O-3', 5'), 56.5 (CH₃O-3), 54.1 (C-8), 43.8 (C-8'), 33.8 (C-7'). 上述 NMR 数据与文献[7]报道一致,确证该化合物为 Justiciresinol。

化合物 V 黄色油状, mp 258 ~ 260 °C, C₃₁H₃₆O₁₁, ESI-MS *m/z*: 607 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (CD₃OD) δ_H: 6.99 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2''), 6.95 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.85 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 6.80 (1H, dd, *J* = 8.5, 1.5 Hz, H-6''), 6.78 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.73 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5''), 6.68 (2H, s, H-2', 6'), 4.98 (1H, d, *J* = 6.5 Hz, H-7''), 4.75 (1H, d, *J* = 4.5 Hz, H-7), 4.70 (1H, d, *J* = 4.5 Hz, H-7'), 4.25 (2H, m, H-9a, 9'a), 4.08 (1H, m, H-8''), 3.88 (2H, m, H-9b, 9'b), 3.86, 3.86, 3.82 (12H, s, CH₃O-3, 3', 3'', 5'), 3.77 (1H, dd, *J* = 12.0, 4.0 Hz, H-9'a), 3.33 (1H, dd, *J* = 12.0, 3.0 Hz, H-9'b), 3.12 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (CD₃OD) δ_C: 154.3 (C-3', 5'), 149.0 (C-3), 148.7 (C-3''), 147.5 (C-4), 147.1 (C-4''), 139.1 (C-4'), 136.7 (C-1), 133.9 (C-1''), 133.5 (C-1'), 120.8 (C-6''), 120.0 (C-6), 116.1 (C-5), 115.8 (C-5''), 111.5 (C-2''), 111.0 (C-2), 104.3 (C-2', 6'), 88.8 (C-8''), 87.5 (C-7'), 87.1 (C-7), 74.4 (C-7''), 72.8 (C-9'), 72.6 (C-

9), 61.8 (C-9''), 56.7, 56.5 (CH₃O-3, 3', 3'', 5'), 55.8 (C-8'), 55.2 (C-8)。上述 NMR 数据与文献[8]报道一致,确证该化合物为 *threo*-4', 4'', 7'', 9''-tetrahydroxy-3, 3', 3'', 5-tetramethoxy-4, 8''-oxy-7, 9':7', 9-diepoxy lignan。

[参考文献]

- [1] 张庆英, 吴刚, 刘寿养, 等. 生藤中新甾体皂苷衍生物的结构鉴定[J]. 中草药, 2002, 33(1): 6.
- [2] 卢人道, 孙汉董, 欧乞针. 须药藤根的化学成分[J]. 药学学报, 1963, 10(11): 681.
- [3] 张庆英, 赵玉英, 刘雪辉, 等. 生藤化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2000, 25(2): 101.
- [4] 蒋富强, 张雪梅, 马云保, 等. 毛萼獐牙菜化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(16): 2215.
- [5] 闫利华, 徐丽珍, 林佳, 等. 裂叶铁线莲木脂素成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(15): 1839.
- [6] 丛悦, 王艳, 王天晓, 等. 功劳木的化学成分研究[J]. 中成药, 2011, 33(6): 1088.
- [7] Subbaraju G V, Kumar K K K, Raju B L, et al. Justiciresinol, A new furanoid lignan from *Justicia Glauca* [J]. *Nat Prod*, 1991, 23(54): 1639.
- [8] Fiorentino A, DellaGreca M, D'Abrosca B, et al. Lignans, neolignans and sesquiterpene lignans from *Cestrum parqui* L'Her [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2007, 21(35): 392.

[责任编辑 全燕]

欢迎订阅 2013 年度《中国实验方剂学杂志》

《中国实验方剂学杂志》由国家中医药管理局主管, 中国中医科学院中药研究所和中国中西医结合学会中药专业委员会主办的学术刊物, 已成为“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊)、“中国中文核心期刊”; “中国学术期刊综合评价数据库来源”期刊、“中国期刊网、中国学术期刊光盘版”全文收录期刊; 并被评为“中国中医药优秀期刊”及“中国学术期刊优秀期刊”。本刊创刊于 1995 年 10 月, 本着提高为主, 提高与普及相结合的办刊方针, 主要设置: 工艺与制剂、化学与分析、资源与鉴定、药物代谢、药理、毒理、临床、综述、学术交流、信息等栏目, 交流方剂的药理学、毒理学、药物动力学、药物化学、制剂学、质量标准、配伍研究、临床研究、学术专论以及方剂主要组成药物的研究结果与最新进展。本刊的读者对象是从事中医药, 尤其是方剂教学、科研、医疗、生产的高、中级工作者, 以及中医药院校的高年级学生等。

本刊现为半月刊, 16 开本, 320 页, 标准刊号: ISSN1005-9903; CN11-3495/R。每期定价 35 元, 全年 840 元。国内外公开发行, 国内由北京市报刊发行局办理总发行, 邮发代号: 2-417; 国外由中国国际图书贸易总公司办理发行, 代号: SM4655。欢迎订阅。本刊编辑部也办理邮购。地址: 北京市东直门内南小街 16 号, 《中国实验方剂学杂志》编辑部, 邮编: 100700, 联系电话: (010)84076882, 电子邮件: syfjx_2010@188.com, 网址: www.syfjxzz.com。