

生藤正丁醇部位化学成分

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: 研究生藤中正丁醇部位的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱、HP-20 和 Sephadex LH-20 等分离手段对正丁醇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: 从正丁醇萃取部分分离 6 个化合物。分别鉴定为孕甾-4-烯-3, 20-二酮(1), 3β-羟基-5β-孕甾-20-酮(2), 3α-羟基-5β-孕甾-20-酮(3), 2β-羟基柳珊瑚酸甲酯(4), suberosanone(5)。结论: 上述化合物均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 萝藦科; 生藤; 正丁醇部位; 化学成分

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2012)22-0170-03

Chemical Constituents of n-butanol Extract of *Stelmatocrypton khasianum*

MO Xiao-yu¹, MAI Jing-biao^{2*}

(1. Chenxing Hai Hospital, Zhongshan 528415, China;

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

[Abstract] Objective: To study the chemical constituents of the n-butanol extract of *Stelmatocrypton khasianum*. Method: The n-butanol extract was isolated and purified by silica gel column chromatography, HP-20 and Sephadex LH-20. Their chemical structures were elucidated by spectral data (¹H-NMR, ¹³C-NMR). Result: Five compounds were isolated from the n-butanol extract. They were identified as pregn-4-ene-3, 20-dione (1), 3β, 5β-pregn-20-one-3-ol (2), 3α-hydroxy-5β-pregnan-20-one (3), 2β-hydroxy subergorgic acid methyl ester (4), suberosanoe (5). Conclusion: All compounds were isolated from this plant for the first time.

[Key words] Asclepiadaceae; *Stelmatocrypton khasianum*; the n-butanol extract; chemical constituent

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, 在云南思茅分布最多。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。其化学成分的研究很少, 仅 1963 年卢人道等^[2]和 2000 年北京大学的张庆英等^[3]对其化学成分进行过研究。因此, 本实验的主要目的是用植物化学的手段研究其内在的化学成分, 旨寻找其发汗治感冒的活性成分及探明其作用机制的目的,

对其化学成分进行了系统的分离与鉴定。

1 仪器与材料

Bruker AM-400 MHz 及 DRX-500 MHz 核磁共振仪(TMS 作为内标), 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, Sephadex LH-20 (40 ~ 70 μm, 瑞典 Amersham Biosciences 公司), HP-20(日本 Daiso Co. 公司), 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), RP-18 反相硅胶(40 ~ 63 μm, 日本 Daiso Co. 公司), 制备型 GF₂₅₄薄层板, 自制, 厚度约 1.0 ~ 1.5 mm, 所用试剂均为分析纯, 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 *Stelmatocrypton khasianum* (Benth.) H. Bail. 的干燥藤。

[收稿日期] 20120519(009)

[第一作者] 莫小宇, 妇产科医师, 从事女性生殖器官肿瘤的中医药防治研究

[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

2 提取与分离

干燥的生藤 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,得到乙醇浸膏 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。

正丁醇萃取物经 HP-20(大孔树脂)柱色谱,以甲醇-水梯度洗脱,得到 Fr1 ~ Fr5 共 5 个组分。Fr2 部分经硅胶柱色谱,用三氯甲烷-甲醇(80:20,75:25,70:30,10:1,5:1,3:1)梯度洗脱,经薄层鉴别,合并相同部分,三氯甲烷-甲醇重结晶,得到化合物 **1** (15 mg)。Fr3 部分经硅胶柱色谱,用三氯甲烷-甲醇(97:3,95:5,9:1,8:2,7:3,5:5)梯度洗脱,经薄层鉴别,合并相同部分,三氯甲烷-甲醇重结晶,得到化合物 **2** (18 mg)。Fr4 部分经硅胶柱色谱,用三氯甲烷-甲醇(97:3,95:5,9:1,8:2,7:3,5:5)梯度洗脱,经薄层鉴别,合并相同部分,三氯甲烷-甲醇重结晶,分别得到化合物 **3** (23 mg),化合物 **4** (26 mg)。Fr5 部分经硅胶柱色谱,用三氯甲烷-甲醇(90:10,85:15,9:1,8:2,7:3,5:5)梯度洗脱,经薄层鉴别,合并相同部分,三氯甲烷-甲醇重结晶,得到化合物 **5** (22 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色固体,mp 222 ~ 224 °C, $C_{21}H_{30}O_2$, ESI-MS m/z 337 $[M + Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 5.73 (1H, s, H-4), 2.11 (3H, s, H-21), 1.18 (3H, s, H-19), 0.66 (3H, s, H-18), 2.53 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-17); ¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ_C : 209.5 (C-20), 199.6 (C-3), 171.1 (C-5), 124.1 (C-4), 63.9 (C-17), 56.5 (C-14), 53.7 (C-9), 44.0 (C-13), 38.8 (C-10), 38.6 (C-12), 35.8 (C-1), 35.6 (C-8), 34.0 (C-2), 32.9 (C-7), 31.8 (C-6), 31.5 (C-21), 24.4 (C-15), 22.8 (C-16), 21.0 (C-11), 17.5 (C-19), 13.5 (C-18)。上述 NMR 数据与文献[4]报道一致,确证该化合物为孕甾-4-烯-3,20-二酮。

化合物 **2** 白色粉末,mp 182 ~ 190 °C, ESI-MS m/z 341 $[M + Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 4.12 (1H, brs, H-3), 2.53 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-17), 2.12 (3H, s, H-21), 0.96 (3H, s, H-19), 0.61 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ_C : 209.8 (C-20), 67.1 (C-3), 64.1 (C-

17), 56.8 (C-14), 44.4 (C-13), 39.9 (C-9), 39.3 (C-12), 36.5 (C-5), 35.7 (C-8), 35.3 (C-10), 33.5 (C-4), 31.5 (C-21), 30.0 (C-7), 27.8 (C-1), 26.5 (C-6), 26.4 (C-2), 24.4 (C-15), 23.8 (C-19), 22.9 (C-16), 21.2 (C-11), 13.5 (C-18)。上述 NMR 数据与文献[5]报道一致,确证该化合物为 3 β -羟基-5 β -孕甾-20-酮。

化合物 **3** 白色粉末,mp 282 ~ 290 °C, ESI-MS m/z 341 $[M + Na]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 3.60 (1H, m, H-3), 2.48 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-17), 2.08 (3H, s, H-21), 0.88 (3H, s, H-19), 0.56 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ_C : 209.7 (C-20), 71.5 (C-3), 63.7 (C-17), 56.6 (C-14), 44.2 (C-13), 41.8 (C-9), 40.3 (C-5), 39.0 (C-12), 36.2 (C-1), 35.8 (C-8), 35.3 (C-4), 34.5 (C-10), 31.3 (C-21), 30.3 (C-2), 27.0 (C-7), 26.4 (C-6), 24.3 (C-15), 23.3 (C-19), 22.8 (C-16), 20.8 (C-11), 13.3 (C-18)。上述 NMR 数据与文献[5]报道一致,确证该化合物为 3 α -羟基-5 β -孕甾-20-酮。

化合物 **4** 无色油状物,mp 232 ~ 240 °C, ESI-MS m/z 263 $[M-H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 6.44 (1H, s, H-9), 4.37 (1H, brs, H-2), 3.73 (3H, s, H-OMe), 2.69 (1H, q, $J = 7.0$ Hz, H-11), 1.97 (1H, m, H-7b), 1.94 (1H, dd, $J = 12, 3.5$ Hz, H-4), 1.80 (1H, ddd, $J = 1.5, 7.0, 12.5$ Hz, H-3 β), 1.76 (1H, m, H-7a), 1.64 (1H, m, H-5), 1.58 (1H, dt, $J = 10, 2.5$ Hz, H-6b), 1.44 (1H, dt, $J = 12.5, 3.5$ Hz, H-3 α), 1.38 (3H, s, H-13), 1.33 (1H, m, H-6a), 1.11 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-15), 1.05 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-12); ¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ_C : 165.5 (C-14), 153.5 (C-9), 137.0 (C-10), 76.0 (C-2), 67.8 (C-1), 63.6 (C-5), 59.0 (C-8), 51.3 (C-OMe), 50.7 (C-11), 45.6 (C-3), 40.0 (C-7), 39.8 (C-4), 30.3 (C-6), 22.2 (C-13), 20.5 (C-12), 17.5 (C-15)。上述 NMR 数据与文献[6]报道一致,确证该化合物为 2 β -羟基柳珊瑚酸甲酯。

化合物 **5** 无色油状物,mp 132 ~ 140 °C, ESI-MS m/z 221 $[M + H]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ_H : 2.46 (1H, dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, H-3 α), 2.38 (1H, q, $J = 6.8$ Hz, H-5), 2.37 (1H, m, H-2), 2.35 (1H, dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, H-3 β), 2.05 (1H,

植物生长调节物质对白豆蔻花粉萌发 和花粉管生长的影响

游建军,彭建明*,李荣英,张丽霞,王艳芳

(中国医学科学院中国协和医科大学药用植物研究所云南分所,云南 景洪 666100)

〔摘要〕 目的:为给杂交育种和人工辅助授粉提供参考。方法:用花粉离体培养法,研究了不同植物生长调节剂对泰国白豆蔻花粉萌发和花粉管生长的影响。结果:不同植物生长调节物质对花粉萌发和花粉管生长的作用不同。6-苄氨基嘌呤(6-BA)、赤霉素对白豆蔻花粉萌发及花粉管生长均表现较强的抑制作用;萘乙酸在 0.5 mg·L⁻¹时不仅有利于花粉萌发而且有利于花粉管生长;硼酸在 100~200 mg·L⁻¹质量浓度范围内促进白豆蔻花粉的萌发和花粉管的生长,最适质量浓度为 100 mg·L⁻¹;多效唑对白豆蔻花粉萌发起抑制作用,抑制程度随质量浓度的提高而减弱,促进白豆蔻花粉萌发时,可选择 800 mg·L⁻¹的多效唑质量浓度。结论:生产中在花期喷施一定浓度萘乙酸、硼酸或多效唑,可促进花粉萌发和花粉管生长,提高泰国白豆蔻的坐果率。

〔关键词〕 泰国白豆蔻;生长调节剂;花粉萌发率;花粉管生长

〔中图分类号〕 R282 〔文献标识码〕 A 〔文章编号〕 1005-9903(2012)22-0172-04

〔收稿日期〕 20120522(001)
〔第一作者〕 游建军,主管技师,从事热带药用植物栽培技术研究和南药产品开发
〔通讯作者〕 * 彭建明, Tel:13988190959, E-mail:bnpjm@yahoo.com.cn

m, H-9β), 1.89 (1H, m, H-8), 1.75 (1H, brt, J=3.0 Hz, H-11), 1.65 (1H, m, H-10β), 1.60 (1H, ddd, J=13.0, 6.0, 2.5 Hz, H-10α), 1.39 (1H, d, J=14.5 Hz, H-12β), 1.34 (1H, d, J=14.5 Hz, H-12α), 1.32 (1H, m, H-9α), 1.13 (3H, s, H-15), 1.09 (3H, s, H-14), 1.02 (3H, d, J=7.0 Hz, H-7), 0.88 (3H, d, J=7.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ_C: 220.6 (C-4), 56.9 (C-1), 50.1 (C-5), 49.8 (C-11), 47.7 (C-12), 43.8 (C-2), 40.7 (C-3), 39.3 (C-13), 35.7 (C-8), 34.3 (C-15), 28.2 (C-10), 27.0 (C-14), 26.8 (C-9), 17.0 (C-7), 8.1 (C-6)。上述 NMR 数据与文献〔7〕报道一致,确证该化合物为 suberosanone。

〔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〕 Qi S,Zhang S,Yang L, et al. Antifouling and antibacterial compounds from the gorgonians *Subergorgia suberosa* and *Scripseria gracilis*〔J〕. Nat Prod Res,2008,22(2):154.

〔5〕 MacNevin C J,Atif F,Sayed I, et al. Development and screening of water-soluble analogues of progesterone and allopregnanolone in models of brain injury〔J〕. J Med Chem,2009,52(19):6012.

〔6〕 Parameswaran P S,Naik C G,Kamat S Y, et al. Studies on the Secondary Metabolites from the Indian Gorgonian *Subergorgia suberosa*: Isolation and characterization of four analogues of the cardiotoxin subergorgic acid〔J〕. J Nat Prod,1998,61(8):1074.

〔7〕 Sheu J, Hung K, Wang G, et al. New cytotoxic sesquiterpenes from the gorgonian *isis hippuris*〔J〕. J Nat Prod,2000,63(12):1603.

〔责任编辑 邹晓翠〕