

锡叶藤的化学成分

纳 智, 李朝明, 郑惠兰, 孙汉董*

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 云南 昆明 650204)

The Chemical Constituents from *Tetracera asiatica*

NA Zhi, LI Chao - Ming, ZHENG Hui - Lan, SUN Han - Dong*

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of sciences, Kunming 650204, China)

Key words: Dilleniaceae, *Tetracera asiatica*, Flavonoids

关键词: 五桠果科; 锡叶藤; 黄酮类化合物

中图分类号: Q 946

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 2700(2001)03 - 0400 - 03

锡叶藤为五桠果科锡叶藤属植物, 常绿木质藤本, 在我国主要分布于广东、广西、云南等热带及亚热带地区。有收敛止泻、消肿止痛的功能, 用于腹泻、便血、疟疾、肝脾肿大、子宫脱垂、白带、风湿性关节炎(江苏省植物研究所等, 1991)。其乙醇提取物经活性筛选, 有较强抗心血管疾病(cardio vascular disease)和抗病毒活性(antiviral activity)。其化学成分未见报道, 为了探讨其活性成分, 我们对其进行了化学成分研究。

从锡叶藤的地上部分分离得到的 11 个化合物, 经波谱分析, 分别鉴定为: 良姜素(izalpinin 1) (Agrawal 等, 1981), 良姜素-3-甲醚(izalpinin-3-methyl ether 2) (Jaipetch 等, 1983), 山奈素-4', 7-二甲醚(kaempferol-4', 7-dimethyl ether 3) (Agrawal 等, 1981), 汉黄芩素(wogonin 4) (Harrison 等, 1994), 汉黄芩素 7-O- β -D-葡萄糖醛酸甲酯甙(wogonin 7-O- β -D-glucuronide methyl ester 5) (Tomimori 等, 1982), 汉黄芩素 7-O- β -D-葡萄糖醛酸甙(wogonin 7-O- β -D-glucuronide 6) (Tomimori 等, 1982), 双氢汉黄芩素(dihydrowogonin 7) (Bilia 等, 1993), 桦木酸(betulinic acid 8) (Scholichin 等, 1980), β -谷甾醇(β -stirosterol 9), 胡萝卜甙(daucosterol 10), 硬脂酸(stearic acid 11)。

实验部分

MS 用 VG Autospec-3000 测定, EI 源, 70eV; NMR 用 Bruker AM-400 超导核磁仪测定, DMSO- d_6 为溶剂, TMS 为内标。薄层层析硅胶 G 和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品, 柱层析用聚酰胺为浙江台州路桥四青化工厂产品。20% 硫酸和 5% 的氯化铁溶液为显色剂。锡叶藤采自云南西双版纳, 由西双版纳热带植物园的陶国达教授鉴定, 晒干后磨成粗粉。

锡叶藤粉末 2.2 kg 用工业乙醇在室温下冷浸 3 次, 每次 3 d, 浸提液合并浓缩, 依次用石油醚, 乙酸乙酯, 正丁醇萃取, 分别得到石油醚部分 (9.5 g), 乙酸乙酯部分 (135 g), 正丁醇部分 (44 g)。乙酸乙酯部分进行硅胶 (200-300 目) 柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯-甲醇 (1:0:0 $\rightarrow$ 0:0:1) 进行梯度洗脱, 在

* 通讯联系人

收稿日期: 2001-04-11, 2001-04-29 接受发表

作者简介: 纳智 (1973-) 男, 云南人, 在读博士研究生, 主要从事植物化学的研究。

石油醚-乙酸乙酯 (1:9) 部分得到 11 (21 mg), 在石油醚-乙酸乙酯 (1:4) 部分得到 9 (235 mg), 在石油醚-乙酸乙酯 (1:3) 部分得到 4 (23 mg), 7 (16 mg) 和 8 (3.6 g), 在乙酸乙酯-甲醇 (0.5:9.5) 部分得到 1 (166 mg), 在乙酸乙酯-甲醇 (1:9) 部分得到 2 (625 mg)。正丁醇部分进行聚酰胺 (90-180 目) 柱层析, 以水-乙醇 (1:0→0:1) 为洗脱剂, 在 30% 乙醇部分得到 5 (6 mg) 和 6 (10 mg), 在 50% 乙醇部分得到 10 (51 mg), 在乙醇部分得到 3 (128 mg)。

良姜素 (1), $C_{16}H_{12}O_5$; 黄色粉末; EIMS (70 eV) m/z (%): 284 $[M]^+$ (100), 255 (10), 241 (13), 167 (2), 105 (27), 77 (28); 1H NMR: δ 12.32 (1H, s, OH-5), 8.16 (2H, m, H-2' and H-6'), 7.52 (3H, m, H-3', H-4' and H-5'), 6.71 (1H, d, $J=1.4$ Hz, H-8), 6.32 (1H, d, $J=1.4$ Hz, H-6), 3.84 (3H, s, OCH₃); ^{13}C NMR: δ 146.1 (s, C-2), 137.3 (s, C-3), 176.4 (s, C-4), 156.3 (s, C-5), 97.5 (d, C-6), 165.1 (s, C-7), 92.0 (d, C-8), 160.4 (s, C-9), 104.1 (s, C-10), 130.8 (s, C-1'), 128.4 (d, C-2' and C-6'), 127.5 (d, C-3' and C-5'), 129.9 (d, C-4'), 56.0 (q, OCH₃)。

良姜素-3-甲醚 (2), $C_{17}H_{14}O_5$; 黄色粉末; EIMS m/z (%): 298 $[M]^+$ (2), 284 (100), 255 (30), 241 (36), 167 (13), 105 (68), 77 (71); 1H NMR: δ 12.69 (1H, s, OH-5), 8.19 (2H, m, H-2' and H-6'), 7.48 (3H, m, H-3', H-4' and H-5'), 6.69 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.33 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 3.85 (6H, s, $2 \times OCH_3$); ^{13}C NMR: δ 156.4 (s, C-2), 133.6 (s, C-3), 178.1 (s, C-4), 161.1 (s, C-5), 97.8 (d, C-6), 165.3 (s, C-7), 92.3 (d, C-8), 156.5 (s, C-9), 105.4 (s, C-10), 130.8 (s, C-1'), 128.8 (d, C-2' and C-6'), 128.2 (d, C-3' and C-5'), 130.7 (d, C-4'), 56.1 (q, OCH₃), 55.4 (q, OCH₃)。

山奈素-4', 7-二甲醚 (3), $C_{17}H_{14}O_6$; 黄色粉末; EIMS m/z (%): 314 $[M]^+$ (100), 299 (10), 271 (20), 167 (7), 135 (12), 105 (23), 77 (26); 1H NMR: δ 12.32 (1H, s, OH-5), 8.13 (d, $J=9.0$ Hz, H-2' and H-6'), 7.10 (d, $J=9.0$ Hz, H-3' and H-5'), 6.73 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-8), 6.33 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H-6), 3.85 (3H, s, OCH₃), 3.83 (3H, s, OCH₃); ^{13}C NMR: δ 146.9 (s, C-2), 136.3 (s, C-3), 176.1 (s, C-4), 156.1 (s, C-5), 97.4 (d, C-6), 164.9 (s, C-7), 92.0 (d, C-8), 160.6 (s, C-9), 104.0 (s, C-10), 120.2 (s, C-1'), 129.3 (d, C-2' and 6'), 114.0 (d, C-3' and C-5'), 160.4 (s, C-4'), 56.0 (q, OCH₃), 55.3 (q, OCH₃)。

汉黄芩素 (4), $C_{16}H_{12}O_5$; 黄色针状结晶 (甲醇); EIMS m/z (%): 284 $[M]^+$ (65), 269 (100), 241 (20), 167 (15), 149 (18), 139 (40), 102 (8); 1H NMR: δ 12.47 (1H, s, OH-5), 8.04 (2H, m, H-2' and H-6'), 7.57 (3H, m, H-3', H-4' and H-5'), 6.95 (1H, s, H-3), 6.30 (1H, s, H-6), 3.84 (3H, s, OCH₃); ^{13}C NMR: δ 163.0 (s, C-2), 105.0 (d, C-3), 181.9 (s, C-4), 156.2 (s, C-5), 99.1 (d, C-6), 157.3 (s, C-7), 127.8 (s, C-8), 149.5 (s, C-9), 103.7 (s, C-10), 130.8 (s, C-1'), 126.2 (d, C-2' and C-6'), 129.1 (d, C-3' and C-5'), 131.9 (s, C-4'), 61.0 (q, OCH₃)。

汉黄芩素 7-O- β -D-葡萄糖醛酸甲酯甙 (5), $C_{23}H_{22}O_{11}$; 淡黄色针状晶 (甲醇); FABMS (neg.) m/z (%): 473 $[M-H]^-$ (100); 1H NMR: δ 12.54 (1H, s, OH-5), 8.07 (2H, m, H-2' and H-6'), 7.62 (3H, m, H-3', H-4' and H-5'), 7.07 (1H, s, H-3), 6.71 (1H, s, H-6), 5.34 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1''), 3.87 (3H, s, OCH₃), 3.66 (3H, s, COOCH₃); ^{13}C NMR: δ 164.1 (s, C-2), 105.4 (d, C-3), 182.3 (s, C-4), 149.2 (s, C-5), 98.6 (d, C-6), 155.9 (s, C-7), 129.2 (s, C-8), 155.8 (C-9), 105.2 (s, C-10), 130.7 (s, C-1'), 126.3 (d, C-2' and C-6'), 129.2 (d, C-3' and C-5'), 132.1 (d, C-4'), 99.6 (d, C-1''), 72.8 (d, C-2''), 75.1 (d, C-3''), 71.2 (d, C-4''), 75.5 (d, C-5''), 169.2 (s, C-6''), 61.3 (q, OCH₃), 51.9 (q, COOCH₃)。

汉黄芩素 7-O- β -D-葡萄糖醛酸甙 (6), $C_{22}H_{20}O_{11}$; 淡黄色针状晶 (甲醇); FABMS (neg.) m/z (%): 459 $[M-H]^-$ (100), 1H NMR: δ 12.54 (1H, s, OH-5), 8.07 (2H, m, H-2' and H-6'), 7.61 (3H,

m, H-3', H-4' and H-5'), 7.04 (1H, s, H-3), 6.66 (1H, s, H-6), 5.14 (1H, d, J=8.0Hz, H-1'), 3.89 (3H, s, OCH₃) ; ¹³C NMR : δ 163.9 (s, C-2), 106.1 (d, C-3), 182.2 (s, C-4), 149.1 (s, C-5), 99.1 (d, C-6), 156.3 (s, C-7), 129.2 (s, C-8), 155.9 (C-9), 105.2 (s, C-10), 130.7 (s, C-1'), 126.3 (d, C-2' and C-6'), 129.2 (d, C-3' and C-5'), 132.1 (d, C-4'), 100.1 (d, C-1''), 73.0 (d, C-2''), 75.6 (d, C-3''), 72.4 (d, C-4''), 76.4 (d, C-5''), 172.5 (s, C-6''), 61.6 (q, OCH₃-8) .

双氢汉黄芩素 (7), C₁₆H₁₄O₅ ; 淡黄色针状结晶 (甲醇) ; EIMS m/z (%) : 286 [M]⁺ (100), 271 (20), 209 (42), 182 (87), 167 (94), 153 (46), 139 (77), 111 (51), 104 (72), 69 (81) ; ¹H NMR : δ 11.87 (1H, s, OH-5), 7.45 (5H, m, H-2', 3', 4', 5' and 6'), 5.98 (1H, s, H-6), 5.62 (1H, dd, J=3.2, 12.0 Hz, H-2), 3.24 (1H, dd, J=12.0, 17.2 Hz, H-3a), 2.84 (1H, dd, J=3.2, 17.2 Hz, H-3b), 3.68 (3H, s, OCH₃) ; ¹³C NMR : δ 78.5 (d, C-2), 42.0 (t, C-3), 196.0 (s, C-4), 158.4 (s, C-5), 95.9 (d, C-6), 159.9 (s, C-7), 126.3 (s, C-8), 154.1 (s, C-9), 101.8 (s, C-10), 138.7 (s, C-1'), 126.3 (d, C-2' and 6'), 128.5 (d, C-3', 4' and 5'), 60.4 (q, OCH₃) .

梓木酸 (8), C₃₀H₄₈O₃ ; 白色无定型粉末 ; 与标准品进行 TLC 对照, R_f 值一致。

β-谷甾醇 (9), C₂₉H₅₀O ; 无色针状结晶 (丙酮), 与标准品进行 TLC 对照, R_f 值一致。

胡萝卜甙 (10), C₃₅H₆₀O₆ ; 白色无定型粉末, 与标准品进行 TLC 对照, R_f 值一致。

硬脂酸 (11), C₁₈H₃₆O₂ ; 白色无定型粉末, 与标准品进行 TLC 对照, R_f 值一致。

〔参考文献〕

江苏省植物研究所等, 1991. 新华本草纲要 (第 2 册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 68

Harrison L J, Sia G L, Sim K Y, 1994. 5, 7-Dihydroxy-8-methoxyflavone from *Tetracera indica* [J]. *Planta Med*, **60**: 493—494

Agrawal P W, Rastogi R P, 1981. ¹³C NMR spectroscopy of flavonoids [J]. *Heterocycles*, **16** (12): 2206—2207

Jaipetch T, Reutrakul V, Tuntiwachwuttikul P, 1983. Flavonoids in the black rhizomes of *Boesenbergia pandurata* [J]. *Phytochemistry*, **22** (2): 625—626

Tomimori T, Miyaichi Y, Kizu H, 1982. On the flavonoid constituents from the roots of *Scutellaria baicalensis* I [J]. *Yakugaku Zasshi*, **102** (4): 386—391

Bilia A R, Catalano S, Pistelli L, 1993. Flavonoids from *Pyracantha coccinea* roots [J]. *Phytochemistry*, **33** (6): 1449—1452

Scholicin M, Yamasaki K, Kasai R, *et al*, 1980. ¹³C nuclear magnetic resonance of lupane-type triterpenes [J]. *Chem Pharm Bull*, **28** (3): 1006—1008