

· 化学成分 ·

倒心盾翅藤中的 1 个新鼠李糖苷

雷 玉¹, 梁津豪¹, 田怡婧², 罗海彬², 何细新^{1*}

1. 广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006

2. 中山大学药学院, 广东 广州 510006

摘要: 目的 研究傣药倒心盾翅藤 *Aspidopterys obcordate* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、ODS 等色谱分离技术, 对倒心盾翅藤茎醇提物的醋酸乙酯相和正丁醇相进行分离纯化, 经现代波谱技术及物理常数测定等方法对所分离的化学成分进行结构鉴定。结果 从倒心盾翅藤 95%乙醇提取物中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为 3,4-二羟基苯甲酸-3-O- α -L-鼠李糖苷 (1)、3,4-二羟基苯酚乙酸酯 (2)、3,4-二羟基苯甲酸 (3)、儿茶素 (4)、 β -谷甾醇 (5)、胡萝卜苷 (6)、cinnacasolide C (7)、尿囊素 (8)。结论 所有化合物均为首次从倒心盾翅藤中分离。其中, 化合物 1 为新化合物, 命名为倒心盾翅藤苷。

关键词: 倒心盾翅藤; 3,4-二羟基苯甲酸-3-O- α -L-鼠李糖苷; 儿茶素; 尿囊素; cinnacasolide C

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)05-1039-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.05.002

A new rhamnoside from *Aspidopterys obcordate*LEI Yu¹, LIANG Jin-hao¹, TIAN Yi-jing², LUO Hai-bin², HE Xi-xin¹

1. School of Pharmaceutical Sciences, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

2. School of Pharmaceutical Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Aspidopterys obcordate*. **Methods** The chemical constituents from 95% EtOH extract of the stem of *A. obcordate* were isolated by repeated chromatograph with silica gel, Sephadex LH-20, and ODS. The structures were elucidated by spectroscopic analysis. **Results** Eight compounds were isolated and identified as 3,4-dihydroxybenzoic acid-3-O- α -L-rhamnoside (1), 3,4-dihydroxyphenyl acetate (2), 3,4-dihydroxybenzoic acid (3), catechin (4), β -sitosterol (5), daucosterol (6), cinnacasolide C (7), and alantane (8). **Conclusion** Compound 1 is a new compound, named as apobcoroside. All compounds are isolated from the plant of *A. obcordate* for the first time.

Key words: *Aspidopterys obcordate* Hemsl.; 3,4-dihydroxybenzoic acid-3-O- α -L-rhamnoside; catechin; alantane; cinnacasolide C

倒心盾翅藤 *Aspidopterys obcordate* Hemsl. 系金虎尾科 (Malpighiaceae) 植物倒心盾翅藤的干燥藤茎, 别名吼盖贯, 主要分布于我国的海南、云南等地^[1]。其味淡、涩, 性微寒, 入膀胱经。该药作为民族用药具有消炎利尿、清热排石之效, 可用于治疗尿路感染、膀胱炎, 风湿骨痛, 产后体虚, 小儿疳积等症, 是傣医传统经方“五淋化石胶囊”中的主要组成药材之一, 具有较高的研究价值^[2]。但是目前对于倒心盾翅藤的化学成分报道较少, 已报道的成分包括甾萜类、多酚、鞣质等^[3-4]。本课题系统开展了倒心盾翅藤的化学成分

研究, 从其醇提物的醋酸乙酯部位和正丁醇部位分离得到了 8 个化合物, 分别鉴定为 3,4-二羟基苯甲酸-3-O- α -L-鼠李糖苷 (3,4-dihydroxybenzoic acid-3-O- α -L-rhamnoside, 1)、3,4-二羟基苯酚乙酸酯 (3,4-dihydroxyphenyl acetate, 2)、3,4-二羟基苯甲酸 (3,4-dihydroxybenzoic acid, 3)、儿茶素 (catechin, 4)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 5)、胡萝卜苷 (daucosterol, 6)、cinnacasolide C (7)、尿囊素 (alantane, 8)。所有化合物均为首次从倒心盾翅藤中分离。其中, 化合物 1 为 1 个新化合物, 命名为倒心盾翅藤苷。

收稿日期: 2018-11-26

基金项目: 广州市科技计划项目 (201607010293)

作者简介: 雷 玉 (1994—), 女, 陕西渭南人, 硕士在读, 从事中药及天然药物活性成分研究。E-mail: 2638372126@qq.com

*通信作者 何细新, 男, 教授, 从事天然药物化学研究。Tel: (020)39358073 E-mail: mark07@gzucm.edu.cn

1 仪器与材料

1.1 仪器

Bruker AV400 (400 MHz) 核磁共振仪 (瑞士布鲁克公司), AB SCIEX TripleTOFTM 5600+ 高分辨质谱仪 (SCIEX 公司), ER-120A 电子天平 (上海卫材制药有限公司), SHIMADZU AU12 分析电子天平 (广州湘仪机电设备有限公司), 高效硅胶 GF₂₅₄ 板 (德国默克公司), SGW X-4A 显微熔点仪 (上海仪电物理光学仪器有限公司)。

1.2 材料

正相柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目, 青岛海洋化工厂), 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (GE 医疗集团), RP-C₁₈ 柱 (日本 YMC 公司), 试剂均为分析纯 (天津市大茂化学试剂厂)。

倒心盾翅藤原药材于 2017 年 3 月购于云南省景洪市, 由广州中医药大学药用植物教研室彭光天博士鉴定为金虎尾科盾翅藤属植物倒心盾翅藤 *Aspidopterys obcordate* Hemsl. 茎, 凭证标本 (AOH-2017JH) 储存于广州中医药大学中药学院中药化学教研室。

2 提取与分离

干燥的倒心盾翅藤药材粗粉 3.2 kg, 95%乙醇室温浸提 4 次, 每次 24 h, 料液比 1:6, 浓缩浸提液得乙醇提取物浸膏 545 g。将浸膏悬浮于水中, 依次用等体积醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次, 浓缩后分别得到醋酸乙酯萃取相 (33.5 g)、正丁醇萃取相 (56.5 g)、水相 (372.5 g) 以及不溶物 (82.5 g)。

取醋酸乙酯部分经硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 以醋酸乙酯-石油醚 (1:9)、醋酸乙酯-石油醚 (8:2)、醋酸乙酯-石油醚 (5:5)、100%醋酸乙酯、甲醇-醋酸乙酯 (3:7)、100%甲醇依次洗脱, 减压浓缩得到 6 个流分 Fr. A~F。选取流分 Fr. C, 经反复凝胶柱 Sephadex LH-20 (甲醇) 色谱分离后, 得到化合物 2 (27 mg)。Fr. D 经凝胶柱色谱 (100%甲醇), 得到 7 个流分 Fr. D1~D7, 合并 Fr. D1~D3、D4~D7。Fr. 1~3 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱 (甲醇-二氯甲烷 1:99→100:0), 得到化合物 3 (135.4 mg)、4 (16 mg)、5 (13 mg)、6 (4 mg)。Fr. 4~7 经硅胶 (200~300 目) 柱色谱 (甲醇-二氯甲烷 7:93→100:0), 得到化合物 1 (9 mg)。Fr. E 经凝胶柱色谱 (100%甲醇), ODS (甲醇-水 5:95→100:0) 分离后得到化合物 7 (6 mg)。

将正丁醇部分经甲醇回流提取 2 次, 得到浸膏

12.5 g, 再加甲醇溶解, 有不溶物, 滤过, 经甲醇洗涤, 得化合物 8 (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色粉末 (甲醇), mp 135~136 °C。TLC 上 10%硫酸-乙醇显橙红色。由 HR-ESI-MS m/z : 299.076 7 [M-H]⁻ 信号, 表明化合物的相对分子质量为 300, 结合 ¹³C-NMR 谱中显示化合物有 13 个碳信号, 包括 1 个羰基、1 个甲基、8 个次甲基和 3 个季碳, 由此推断化合物的分子式为 C₁₃H₁₆O₈, 不饱和度为 6。

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) 谱中, 在低场区出现 3 个不饱和芳氢, 具有典型的 ABX 裂分特征: δ_H 7.77 (1H, d, $J = 1.6$ Hz), 7.59 (1H, dd, $J = 1.6, 8.4$ Hz), 6.86 (1H, d, $J = 8.4$ Hz) 表明结构中存在 1 个 1,2,4-三取代苯环; ¹³C-NMR δ_C 153.4 (C), 145.2 (C), 126.8 (CH), 120.2 (CH), 122.5 (C), 116.7 (CH) 为苯环上的碳信号。δ_H 3.45~5.39 内 1 组氢信号, 显示糖基特征, 表明化合物为苷类化合物。δ_H 5.39 (1H, d, $J = 1.2$ Hz) 为糖端基质子信号。该信号在 HMBC 谱图中存在裂分, 由其裂分的化学位移差值计算 $J_{C1,H1} = 174.4$ Hz (文献参考数值: α-anomer = 169 Hz, β-anomer = 160 Hz)^[5-6], 因此可以推测出该化合物苷键构型为 α 型。δ_H 1.24 (3H, d, $J = 6.2$ Hz) 为糖上甲基信号, 结合 δ_C 101.2 (CH), 73.8 (CH), 72.1 (CH), 71.9 (CH), 70.8 (CH), 17.9 (-CH₃) 1 组信号, 确定该糖为鼠李糖^[7]。

对化合物的 ¹H-¹H COSY、HMBC、HSQC 谱解析, 将其氢谱和碳谱数据归属见 (表 1)。HMBC 谱 (图 1) 中, H-1' (δ_H 5.39) 与 C-3 (δ_C 145.2) 相关, 提示化合物 1 结构中的鼠李糖与苯甲酸单元上的 C-3 相连。综上所述, 确定化合物 1 的平面结构为 3,4-二羟基苯甲酸-3-O-α-L-鼠李糖苷, 经 Scifinder 数据库检索, 该化合物为未见文献报道的新化合物, 命名为 apobcorodise。

化合物 2: 黄色粉末 (丙酮)。mp 193~194 °C; ¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ: 7.46 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.51 (1H, dd, $J = 2.0, 8.3$ Hz, H-6), 6.87 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 2.07 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ: 122.8 (C-1), 117.4 (C-2), 145.5 (C-3), 150.8 (C-4), 115.7 (C-5), 123.7 (C-6), 168.3 (C=O), 30.6 (-CH₃)。以上波谱数据与文献数据一致^[8], 故鉴定化合物 2 为 3,4-二羟基苯酚乙酸酯。

表 1 化合物 1 的核磁数据 (400/100 MHz, CD₃OD)
Table 1 NMR data for compound 1 (400/100 MHz, CD₃OD)

碳位	δ_H	δ_C	HMBC
1		122.5	
2	7.77 (d, $J = 1.6$ Hz)	120.2, CH	1, 3, 4, 6, 7
3		145.2, C	
4		153.4, C	
5	6.86 (d, $J = 8.4$ Hz)	116.7, CH	1, 3, 4, 7
6	7.59 (dd, $J = 1.6, 8.4$ Hz)	126.8, CH	2, 3, 4, 7
7		168.9, C=O	
1'	5.39 (d, $J = 1.2$ Hz)	101.2, CH	3, 2', 3'
2'	4.13 (m)	71.9, CH	3', 5'
3'	3.92 (dd, $J = 9.5, 3.4$ Hz)	72.1, CH	2', 5'
4'	3.75 (m)	70.8, CH	1', 3', 6'
5'	3.45 (m)	73.8, CH	2', 6'
6'	1.24 (d, $J = 6.2$ Hz)	17.9, CH ₃	4', 5'

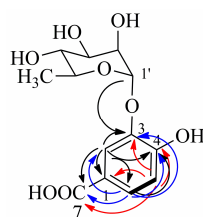


图 1 化合物 1 的关键 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlations of compound 1

化合物 3: 黄色固体 (丙酮), mp 195~197 °C。¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ : 7.53 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 7.47 (1H, dd, $J = 1.9, 8.3$ Hz, H-6), 6.90 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-5); ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ : 167.7 (C=O), 150.7 (C-4), 145.5 (C-3), 123.6 (C-1), 123.1 (C-6), 117.4 (C-2), 115.7 (C-5)。以上波谱数据与文献数据基本一致^[9], 故鉴定化合物 3 为 3,4-二羟基苯甲酸。

化合物 4: 黄色固体 (丙酮)。mp 175~177 °C。¹H-NMR (400 MHz, acetone-*d*₆) δ : 6.61 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-2'), 6.51 (1H, dd, $J = 7.9, 1.7$ Hz, H-6'), 6.47 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 5.74 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 5.59 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 4.28 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-2), 3.71 (1H, dd, $J = 8.0, 10.8$ Hz, H-3), 2.63 (1H, dd, $J = 16.0, 5.0$ Hz, H-4a), 2.25 (1H, dd, $J = 16.4, 8.2$ Hz, H-4b); ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-*d*₆) δ : 157.7 (C-7), 157.2 (C-5), 156.8 (C-9), 145.7 (C-3'), 145.6 (C-4'), 132.1 (C-1'), 120.0 (C-6'),

115.6 (C-5'), 115.2 (C-2'), 100.6 (C-10), 96.0 (C-6), 95.3 (C-8), 82.6 (C-2), 68.3 (C-3), 28.8 (C-4)。以上数据与文献数据一致^[10], 故鉴定化合物 4 为儿茶素。

化合物 5: 无色片状固体 (氯仿)。mp 136~138 °C。10%硫酸乙醇溶液显色呈紫红色斑点。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 140.9 (C-5), 121.8 (C-6), 71.9 (C-3), 56.8 (C-13), 55.7 (C-16), 49.9 (C-8), 41.9 (C-12), 39.1 (C-19), 38.5 (C-11), 37.4 (C-1), 36.3 (C-10), 31.4 (C-7), 31.2 (C-2), 31.1 (C-21), 29.6 (C-24), 28.1 (C-23), 27.5 (C-15), 24.4 (C-14), 23.2 (C-27), 21.2 (C-22), 21.0 (C-20), 20.7 (C-10), 19.8 (C-25), 19.1 (C-18), 18.9 (C-26), 12.1 (C-28), 12.0 (C-17)。与 β -谷甾醇对照品薄层色谱对照, R_f 值及显色行为均一致。故鉴定化合物 5 为 β -谷甾醇^[11]。

化合物 6: 白色粉末 (甲醇)。mp 286~289 °C, 10% 硫酸乙醇显紫红色。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 141.2 (C-5), 122.3 (C-6), 103.0 (C-1'), 79.1 (C-3'), 79.0 (C-3), 78.5 (C-5'), 75.8 (C-2'), 72.1 (C-4'), 63.3 (C-6'), 57.3 (C-14), 56.7 (C-17), 50.8 (C-9), 42.8 (C-24), 42.9 (C-13), 40.2 (C-12), 40.0 (C-4), 37.8 (C-1), 37.0 (C-10), 36.8 (C-20), 34.0 (C-23), 32.5 (C-7), 32.3 (C-8), 30.8 (C-22), 30.6 (C-25), 29.8 (C-16), 28.8 (C-2), 26.5 (C-15), 23.9 (C-28), 21.7 (C-11), 20.3 (C-19), 20.0 (C-27), 19.6 (C-26), 19.2 (C-21), 12.4 (C-29), 11.9 (C-18)。与胡萝卜苷对照品薄层色谱对照, R_f 值及显色行为均一致。故鉴定化合物 6 为胡萝卜苷^[12]。

化合物 7: 无色粉末 (甲醇)。mp 158~159 °C。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 3.81 (3H, s, 7-OCH₃), 3.82 (3H, s, 7''-OCH₃), 3.68 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-6'''), 3.65 (1H, m, H-6'''), 3.45 (1H, m, H-5'''), 3.31 (1H, m, H-4'''), 3.56 (1H, m, H-3'''), 3.45 (1H, m, H-2'''), 4.74 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'''), 3.90 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-6''), 3.66 (1H, m, H-6''), 3.45 (1H, m, H-5''), 3.31 (1H, m, H-4''), 3.56 (1H, m, H-3''), 3.44 (1H, m, H-2''), 4.70 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 6.69 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-6'), 6.58 (1H, dd, $J = 2.7, 8.7$ Hz, H-5'), 6.81 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-3'), 6.30 (1H, dd, $J = 2.7, 8.7$ Hz, H-6), 7.00 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 6.46 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-2); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 154.9 (C-3), 152.8 (C-4'), 152.0 (C-1), 149.2 (C-2'), 142.9 (C-1'), 141.0 (C-4), 120.4 (C-5), 115.9 (C-6'), 109.9 (C-5'), 107.5 (C-6), 104.2 (C-1''),

103.71 (C-1'''), 103.7 (C-3'), 101.7 (C-2), 78.1 (C-5''), 78.1 (C-5'''), 78.0 (C-3''), 77.8 (C-3'''), 75.0 (C-2''), 74.9 (C-2'''), 71.5 (C-4'''), 71.3 (C-4''), 62.6 (C-6'''), 62.5 (C-6''), 56.5 (7''-OCH₃), 56.3 (7-OCH₃)。以上数据与文献数据一致^[13], 故鉴定化合物 7 为 cinnacasolide C。

化合物 8: 白色晶体 (甲醇)。mp 226~228 °C。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 10.53 (1H, s, 3-NH), 8.05 (1H, s, 1-NH), 6.88 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, 4-NH), 5.78 (2H, s, 6-NH₂), 5.24 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-4); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 173.6 (C-5), 157.3 (C-6), 156.8 (C-2), 62.4 (C-4)。以上数据与文献数据一致^[14], 鉴定化合物 8 为尿囊素。

参考文献

- [1] 伍睿, 叶其, 陈能煜, 等. 倒心盾翅藤的化学成分研究 [J]. 天然产物研究发, 2001, 13(1): 14-16.
- [2] 李海涛, 彭朝忠, 管艳红, 等. 傣药倒心盾翅藤资源调查 [J]. 时珍国医国药, 2011, 22(12): 2999-3000.
- [3] 李晓花, 牛迎风, 宋美芳, 等. 傣药倒心盾翅藤化学成分研究 [J]. 亚太传统医药, 2016, 12(14): 30-32.
- [4] Hu M G, Li Y H, Sun Z C, *et al.* New polyoxypregnane glycosides from *Aspidopterys obcordata* vines with antitumor activity [J]. *Fitoterapia*, 2018, 129: 203-209.
- [5] Bock K, Lundt I, Pedersen C. Assignment of anomeric structure to carbohydrates through geminal C-H coupling constants [J]. *Tetrahedron Lett*, 1973, 14(13): 1037-1040.
- [6] Zhang C X, Zhang D M, Chen M F, *et al.* Antiproliferative triterpenoid saponins from the stem of *Psychotria sp* [J]. *Planta Med*, 2013, 79(11): 978-986.
- [7] 马娟, 赵沛基, 沈月毛, 等. 珍贵橙色束丝放线菌中新颖香草酰胺鼠李糖苷化合物 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(5): 721-722.
- [8] Tsuda T, Watanabe M, Ohshima K, *et al.* Antioxidative components isolated from the seed of tamarind (*Tamarindus indica* L.) [J]. *J Agric Food Chem*, 1994, 42(12): 2671-2674.
- [9] Miyazawa M, Oshima T, Tokura M, *et al.* Suppression of chemical mutagens-induced SOS response by phenolic acids from black rice bran using *Salmonella typhimurium* TA1535/pSK1002 umu test [J]. *J Oleo Sci*, 2003, 52(9): 471-481.
- [10] Ana L Q, Galotta A, Maria A D, *et al.* Antioxidant and cytotoxic activities of 'AÇAI' (*Euterpe precatória* Mart.) [J]. *Quim Nova*, 2008, 31(6): 1427-1430.
- [11] 刘兆花, 王艳婷, 钟惠民, 等. 长毛风车子的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(3): 348-350.
- [12] 冯卫生. 中药化学成分结构解析 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [13] Ngoc T M, Khoi N M, Ha D T, *et al.* Xanthine oxidase inhibitory activity of constituents of *Cinnamomum cassia* twigs [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2015, 43(46): 4625-4628.
- [14] 陈路, 刘远俊, 黄菲菲, 等. 国产巴西人参醋酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(6): 1255-1260.