

## 杠柳茎化学成分的研究

余博<sup>1</sup>, 马养民<sup>2\*</sup>, 孔阳<sup>1</sup>, 史清华<sup>2</sup>

(1. 西北农林科技大学 生命科学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学 林学院, 陕西 杨凌 712100)

**摘要:**从杠柳(*Periploca sepium*)茎的乙醇提取物中的乙酸乙酯部分分离得到得3个化合物, 其结构经波谱分析和化学分析方法确定为北五加皮苷 E(I)、蔗糖(II)及杠柳昔元(III)。

**关键词:**杠柳; 北五加皮苷 E; 杠柳昔元; 甾体类化合物

**中图分类号:**S718.43 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-7461(2005)03-0145-02

### A Study on Chemical Constituents of the Stem of *Periploca sepium*

YU Bo<sup>1</sup>, MA Yang-min<sup>2\*</sup>, KONG Yang<sup>1</sup>, SHI Qing-hua<sup>2</sup>

(1. College of Life Sciences, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2. College of Forestry, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

**Abstract:** Three compounds were isolated from the ethyl acetate extract obtained by partitioning the ethanolic extract from the stem of *Periploca sepium* between H<sub>2</sub>O and ethyl acetate. They were identified as  $\Delta^5$ -pregnene-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -triol-20- $\beta$ -D-canaropyranoside (I), sucrose (II) and periplogenin (III) by spectral analysis and chemical method.

**Key words:** *Periploca sepium*;  $\Delta^5$ -pregnene-3 $\beta$ ,17 $\alpha$ ,20 $\alpha$ -triol-20- $\beta$ -D-canaropyranoside; periplogenin; steroids

杠柳(*Periploca sepium*)系萝藦科杠柳属植物, 藤状灌木, 分布于亚洲温带地区、欧洲南部和非洲热带地区。我国主产东北、华北、西北、西南及广西、湖南、湖北、河南和江西等省区<sup>[1]</sup>。杠柳根皮即著名中药“香加皮”, 又称“北五加皮”, 具有悠久的药用历史。现代临床用于治疗风湿性关节炎、乳癌、疮疥等<sup>[2]</sup>; 用其总皂苷治疗慢性充血性心力衰竭效果显著<sup>[3]</sup>。迄今为止, 人们对于杠柳根研究较多, 已知其化学成分主要为 C-21 甾体类化合物和强心苷, 活性试验表明根皮甲醇提取物有显著抗小鼠腹水癌作用<sup>[4]</sup>。但关于其茎化学成分的研究报道甚少。为了保护杠柳资源, 探索其地上部分的可利用程度, 作者对其地上部分化学成分进行了分析研究, 为进一步开发利用杠柳的地上资源提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器、试剂与材料

杠柳茎于2003年7月采自秦岭楼观台, 树龄2~3年生, 生长健康, 无病害。室内风干, 粉碎备用。

INOVA400 型核磁共振仪(TMS 为内标), PE-Spectrum One FT-IR 型红外光谱仪(KBr 压片), X-6 精密显微微量熔点测定仪(温度计未校正)。

柱层析硅胶(200~300目), 薄层层析用硅胶 G 均为青岛海洋化工厂生产, Sedphadex-LH20 为上海维编科贸有限公司生产, RP-18 填料为北京绿百草科技发展有限公司生产, 其余试剂均为分析纯试剂。

### 1.2 提取与分离

取杠柳茎粗粉8 kg, 用95%乙醇常温浸泡提取(20 L $\times$ 5), 合并提取液, 减压浓缩得浸膏219 g。将浸膏分散于蒸馏水中, 依次以石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。将乙酸乙酯部分(79 g)用硅胶柱层析, 用氯仿-甲醇为洗脱系统进行梯度洗脱(体积比分别为1:0, 20:1, 10:1, 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 0:1)得到8个部分(PE1~PE8)。PE3 先以氯仿-甲醇(20:1~5:1)进行硅胶柱层析分离, 再经 Sedphadex-LH20 纯化(氯仿-甲醇=1:1 洗脱)得到化合物 I 和 II; PE4 经氯仿-甲醇(10:1~2:1)梯度洗脱后, 再经 Sedphadex-LH20 柱纯化和 RP-18 反相柱层析(水-甲醇=0

收稿日期:2005-03-09 修回日期:2005-04-15

基金项目:陕西省自然科学基金(2003C125)、国家林业局黄土高原林木培育重点实验室基金(K03-01)

作者简介:余博(1978-), 男, 陕西西安人, 在读硕士, 主要从事植物化学方面的研究。

\* 通讯作者:马养民。

:1~1:0),得到化合物Ⅲ。

## 2 结果与分析

化合物 I: 无色针状结晶(氯仿-甲醇重结晶, 22 mg) mp. 240 ~ 242 °C, Liebermann-Burchard 反应和 Keller-Kiliani 反应均呈阳性, 表明为含 2-去氧糖的 C-21 甾体苷。IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3119 (OH), 1619 (C = CH), 1403, 1073, 1022  $\text{cm}^{-1}$  (C-O)。 $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.733 (3H, s), 1.008 (3H, s) 为 19 位和 18 位角甲基质子信号, 1.299 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz) 为 21 位甲基质子信号, 1.326 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz) 表明是糖上甲基质子信号, 3.510 ~ 3.622 (1H, m, H-3), 3.748 (1H, q,  $J = 6.4$  Hz, H-20), 4.623 (1H, dd,  $J = 9.6$ , 1.6 Hz, H-1), 5.356 (1H, d,  $J = 6.4$  Hz) 为 6 位上烯氢信号。经与文献对照<sup>[5,6]</sup>, 确定Ⅲ为北五加皮苷 E ( $\Delta^5$ -pregnene-3 $\beta$ , 17 $\alpha$ , 20 $\alpha$ -triol-20- $\beta$ -D-canaropyranoside)。

化合物 II: 无色方形晶体(甲醇重结晶, 40 mg) mp. 186 ~ 189 °C, 易溶于水, 不溶于甲醇、乙醇、氯仿等有机溶剂。Molish 反映呈阳性, 说明该化合物是糖类物质。薄层层析的  $R_f$  值也与标准品蔗糖一致, 故确定 II 为蔗糖。

化合物 III: 无色针状结晶(氯仿重结晶, 12 mg) mp. 132 ~ 135 °C, Liebermann-Burchard 试剂和 kedde 试剂呈阳性反应, 表明为强心苷。 $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.883 (3H, s,  $\text{CH}_3$ -18), 0.948 (3H, s,  $\text{CH}_3$ -19), 2.796 (1H, q,  $J = 5.6$  Hz, H-17), 4.815 和 4.990 (各 1H, d,  $J = 18$  Hz, H-21), 5.888 (1H, s, H-22)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 数据见表 1。以上数据与文献[7]一致, 故确定化合物 III 为杠柳苷元 (periplogenin)。

表 1 化合物 III 的  $^{13}\text{C}$  NMR 化学位移

Table 1  $^{13}\text{C}$ -NMR chemical shift of periplogenin

碳原子 编号	$\delta\text{C}$	碳原子 编号	$\delta\text{C}$	碳原子 编号	$\delta\text{C}$
1	24.830	9	38.949	17	50.664
2	27.813	10	40.664	18	15.764
3	67.941	11	21.502	19	16.752
4	36.789	12	39.958	20	174.985
5	74.772	13	49.544	21	73.615
6	35.075	14	85.356	22	117.575
7	23.700	15	32.909	23	174.863
8	40.740	16	26.815		

## 3 结论

从杠柳茎皮中分离得到的化合物均为根皮中已

有物质, 这表明茎皮中化合物应以 C-21 甾体类和强心苷类为主, 进而证明杠柳地上部分亦具有一定的利用价值, 但尚需对其化学成分做进一步的系统分析和研究。

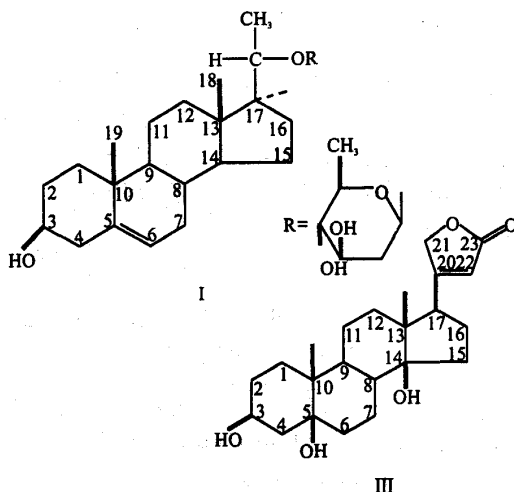


图 1 化合物 I 和 III 的结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds I and III

## 参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [2] 邓士贤, 王德成, 王德德, 等. 滇杠柳苷的强心作用[J]. 药学学报, 1964, 11(2): 75.
- [3] 黄青, 张宏岩, 李勇, 等. 薄层色谱扫描法测定杠柳根皮中 4-甲氧基水杨醛含量[J]. 分析化学, 1995, 23(2): 263.
- [4] 张援虎, 王锋鹏. 杠柳属植物化学成分研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(2): 157-161.
- [5] Ishizone H, Sehchi S, Kawanishi S, et al. Constituents of Chinese crude drug "Wujiapi." VII. on the structure of glycoside e of bei-Wujiapi[J]. Chem. Pharm. Bull., 1972, 20(11): 2402-2406.
- [6] Itokawa H, Xu J P, Takeya K. Studies on chemical constituents of antitumor fraction from periploca sepium IV. Structures of new pregnane glycoside, periplocosides d, e, l, and m [J]. Chem. Pharm. Bull., 1988, 36(6): 2084-2089.
- [7] Itokawa H, Xu J P, Takeya K. Studies on chemical constituents of antitumor fraction from Periploca sepium [J]. Chem. Pharm. Bull., 1987, 35(11): 4524-4529.