

忍冬藤中马钱素和当药苷提取分离及结构鉴定

陈军^{1,2}, 马双成³ (1. 浙江大学药学院, 杭州 310031; 2. 浙江省宁波市药品检验所, 浙江 宁波 315040; 3. 中国药品生物制品检定所, 北京 100050)

摘要:目的 对忍冬藤的化学成分进行研究。方法 采用大孔吸附树脂法、硅胶柱色谱进行成分提取、分离, 运用 MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 等波谱数据确定其结构。结果 从忍冬藤中分离得到 2 个环烯醚萜苷化合物, 分别是马钱素(I)和当药苷(II)。结论 化合物 I、II 均为首次从该植物的茎枝中发现。

关键词:忍冬藤; 马钱素; 当药苷

中图分类号: R284.2 文献标识码: A 文章编号: 1007-7693(2006)03-0199-02

Extraction, separation and identification of loganin and sweroside from Caulis Lonicerae Japonicae

CHEN Jun^{1,2}, MA Shuang-cheng³ (1. College of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310031, China; 2. Ningbo Institute for Drug Control, Ningbo 315040, China; 3. National Institute for Control of Pharmaceutical and Biological Product, Beijing 100050, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To research chemical constituents from Caulis Lonicerae Japonicae. **METHODS** The compounds were separated and purified by column chromatography on macroporous resin and silica gel. Their structures were identified by MS, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectral analysis. **RESULTS** Two iridoid glycosides were obtained and identified as loganin (I) and sweroside (II). **CONCLUSION** Compound I and II are isolated from the Caulis Lonicerae Japonicae for the first time.

KEY WORDS: Caulis Lonicerae Japonicae; loganin; sweroside

忍冬藤为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Tunb. 的干燥茎枝, 为常用中药, 广泛分布于我国, 具有清热解毒、疏风通络功能, 对金银花研究已有很多报道^[1-3], 化学成分主要有咖啡酰奎宁酸类、苷类、黄酮类和挥发油类。笔者报道从忍冬藤药材中提取分离了马钱素(Loganin)和当药苷(Sweroside) 2 个环烯醚萜苷, 并进行了结构鉴定。

1 仪器与材料

熔点用 X-4 型显微熔点测定仪(温度计未校正); ESI-MS 用 Appli-MS 型质谱仪测定; NMR 用 Bruker ACF-500 型核磁共振仪测定, 内标为四甲基硅烷(TMS)。柱色谱用硅胶(160~200 目)及薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品; D101 大孔吸附树脂为天津农药总厂产品; 所用试剂均为分析纯。

忍冬藤药材购于北京同仁堂药店(产地河南), 经中国药品生物制品检定所标本馆张继副主任药师鉴定为忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 的干燥茎枝。

2 提取与分离

取干燥忍冬藤 1kg, 粉碎, 用 10 倍量体积的甲醇加热回流提取 2 次, 每次 1h, 滤过, 甲醇提取液合并, 减压浓缩, 得浸

膏 100g。浸膏加水分散后, 依次用乙酸乙酯、正丁醇分别萃取 3 次, 合并正丁醇萃取液并减压浓缩至无醇味, 浸膏加水适量溶解, 滤过, 滤液经 D-101 大孔吸附树脂柱, 先用蒸馏水反复冲洗至流出液 Molish 反应为阴性, 继用 10% 的乙醇液洗脱, 乙醇洗脱液减压浓缩, 得浸膏 30g。浸膏加少量甲醇溶解, 加适量的柱层析硅胶充分拌匀, 挥去甲醇进行减压硅胶柱层析, 以不同比例氯仿-甲醇为洗脱剂梯度洗脱, 分段收集洗脱液, 经薄层色谱检测, 合并相同流份, 浓缩、结晶, 得化合物 I 和 II 分别为 265mg 和 206mg(该植物中的含量分别为 0.16% 和 0.11%)。

3 鉴定

化合物 I: 白色针状结晶(无水乙醇), mp: 222~223℃, $[\alpha]_D^{20} -82.1^\circ$ (C₂₀H₂₀O); ¹H-NMR(500MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.40(1H, s, H-3), 5.29(1H, dd, *J* = 1.5, 4.5 Hz, H-1), 4.66(1H, *d*, *J* = 8.0 Hz, glucose-H-1'), 4.05(1H, m, H-7), 3.68(3H, s, COOCH₃), 3.21(1H, m, H-5), 2.25(1H, m, H-6β), 1.88(1H, m, H-8), 1.63(1H, m, H-6α), 1.11(3H, dd, *J* = 1.5, 7.0 Hz, CH₃)。 ¹³C-NMR(125MHz, DMSO-*d*₆) δ: 97.7(C-1), 152.1(C-3), 114.0(C-4), 32.2(C-5), 42.2(C-6), 75.1

作者简介:陈军(1968-), 男, 副主任药师, 工作单位宁波市药品检验所, 浙江大学药学院在职研究生。(0574)87848343, ningbochenjun@yahoo.com.cn

(C-7), 42.7 (C-8), 46.5 (C-9), 13.4 (C-10), 169.5 (C-11), 51.6 (C-12, OCH₃), 100.1 (C-1'), 74.7 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.8 (C-6')。ESI-MS (*m/z*): 389 [M-H]⁻。以上数据与文献^[4]报道马钱素一致,故化合物确定为马钱素(Loganin)。

化合物 II: 白色无定形粉末, mp: 222.3℃, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -82.1^{\circ}$ (H₂O); ¹H-NMR (500MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.55 (1H, s, H-3), 5.55 (1H, m, H-8), 5.34 (1H, *dd*, *J* = 17.5, 2.3 Hz, H-10β), 5.26 (1H, *dd*, *J* = 10.2, 2.3 Hz, H-10α), 4.70 (1H, *d*, *J* = 7.9 Hz, glucose-H-1'), 4.42 (2H, m, H-7), 3.32 (3H, s, COOCH₃), 3.20 (1H, m, H-5), 2.72 (1H, m, H-9)。¹³C-NMR (125MHz, DMSO-*d*₆) δ: 98.2 (C-1), 153.9 (C-3), 106.0 (C-4), 28.5 (C-5), 26.0 (C-6), 69.7 (C-7), 133.5 (C-8), 43.8 (C-9), 120.1 (C-10), 168.5 (C-

11), 99.7 (C-1'), 74.7 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献^[4]报道的当药苷一致,故化合物确定为当药苷(Sweroside)。

参考文献

- [1] 高玉敏,王名洲,王建平,等. 金银花化学成分研究[J]. 中草药, 1995, 26(11): 612-615.
- [2] 黄丽英,吕植桢,李继彪,等. 中药金银花化学成分的研究[J]. 中草药, 1996, 27(11): 645-647.
- [3] 邢俊波,李会军,李萍,等. 忍冬花蕾化学成分研究[J]. 中国新药杂志, 2002, 11(11): 856-859.
- [4] 韩淑燕,潘扬,丁岗,等. ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 在山茱萸环烯醚萜类化合物结构鉴定中的应用[J], 中医药学刊, 2004, 22(1): 56-59.

收稿日期: 2005-02-22