



红凉伞抗肿瘤转移化学成分研究

王雪, 唐生安, 翟慧媛, 段宏泉*

(天津医科大学 药学院 基础医学研究中心, 天津 300070)

[摘要] 目的: 研究红凉伞 *Ardisia Crenata* 的化学成分及其抗肿瘤转移活性。方法: 采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱和 HPLC 制备色谱方法分离纯化得到单体化合物, 采用有机波谱方法鉴定化合物结构, 进一步以 Transwell 趋化实验方法测定化合物抗肿瘤转移作用。结果: 从红凉伞乙醇提取物中分离得到 9 个化合物, 分别为 5-羟甲基糠醛 (1), 乙基- β -D-吡喃果糖苷 (2), 丁香酸 (3), 正丁基- β -D-呋喃果糖苷 (4), 正丁基- α -D-呋喃果糖苷 (5), 甲基- α -D-呋喃果糖苷 (6), 岩白菜素 (7), 百两金皂苷 B (8), 车叶草酸 (9)。抗肿瘤转移实验结果表明化合物 1~9 均有明确的抗肿瘤转移作用, 其中化合物 1、5 和 8 的抗肿瘤转移活性较强, 化合物 5 在质量浓度 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下对人乳腺癌细胞 MDA-MB-231 趋化抑制率达到 93.8%。结论: 化合物 2~6 和 9 均为首次从该植物中分离得到; 化合物 1~9 均具有明确的抗肿瘤转移作用, 其中化合物 1、5 和 8 的抗肿瘤转移活性较强。

[关键词] 紫金牛属; 红凉伞; 化学成分; 抗肿瘤转移活性

红凉伞 *Ardisia crenata* Sims f. *hortensis* (Migo) 为紫金牛属植物朱砂根 *A. crenata* 的变种, 又名红八爪^[1], 是湖北省土家族常用民间草药。研究表明, 紫金牛属植物具有止咳化痰, 活血化瘀, 消肿解毒等功效, 主要用于肺结核、黄疸型肝炎、慢性支气管炎及妇女月经不调等疾病的治疗^[2-4]。红凉伞中含有肽类、香豆素类、酚类、醌类、黄酮类及三萜皂苷类等多种生物活性成分^[5-6], 其中皂苷类成分具有显著抗肿瘤、抗 HIV 等活性^[2, 6]。

本文对红凉伞进行了初步化学成分研究, 从中分离得到的 9 个化合物, 利用有机波谱技术鉴定了各化合物的结构, 分别为 5-羟甲基糠醛 (1), 乙基- β -D-吡喃果糖苷 (2), 丁香酸 (3), 正丁基- β -D-呋喃果糖苷 (4), 正丁基- α -D-呋喃果糖苷 (5), 甲基- α -D-呋喃果糖苷 (6), 岩白菜素 (7), 百两金皂苷 B (8), 车叶草酸 (9)。以上化合物 2~6 和 9 为从本植物中首次分离得到。对各化合物进行了抗肿瘤转移活性筛选表明化合物 1~9 均有明确的抗肿瘤转移作用, 其中化合物 1、5 和 8 的抗肿瘤转移活性较强, 化合物 5 在浓度 $0.8 \text{ mg} \cdot$

L^{-1} 下对人乳腺癌细胞 MDA-MB-231 趋化抑制率达到 93.8%。

1 材料

核磁共振仪: Bruker AV 400 instrument (TMS 内标); 液质联用色谱仪: Alliance 2695, Quattro Micro TM ESI (Waters); 半制备高效液相色谱仪: 日本分光公司 (JASCO), PU-2089 (泵), RF2031 和 UV-2075 (检测器); 制备 HPLC 色谱柱: C-18 反相柱 YMC-Pack ODS-A SH-343-5 (20 mm $\times$ 250 mm), GPC (凝胶渗透色谱柱) Shodex Asahipak GS-20G (20 mm $\times$ 500 mm); 凝胶柱色谱: Toyopearl HW-40C (Tosoh); 氘代试剂 (ALDRICH 公司); 柱色谱和薄层色谱用硅胶均系青岛海洋化工厂生产, 所用试剂均系分析纯。

CO₂ 细胞培养箱: HF160W (Thermo 公司); 全自动酶标仪: Model 680 (BD-RAD); 倒置显微镜: CKX41 (Olympus); 超净工作台: SW-CJ-2G (苏州净化设备有限公司); 低速自动平衡离心机: B600 (白洋离心机厂); 蒸汽压力消毒器: YXDGO2 (山东新华医疗器械厂); H-DMEM 培养液: NUL0219 (Hycorne 公司); Hanks 液: 0089n (天津圣东生物科技发展有限公司); 胎牛血清: NUC0153 (Hycorne 公司); 四甲基偶氮唑盐 (MTT, Sigma 公司); 二甲基亚砜 (DMSO, Sigma 公司); BSA (胎牛血清白蛋白, 联星生物技术有限公司分装); EGF: CBL417F (Millipore 公司); Human Plasma Fibronectin NMM1604793 (Millipore

[稿件编号] 20101001001

[基金项目] 天津市基础医学研究中心 P 项目

[通信作者] * 段宏泉, Tel (022) 23542018 E-mail duanhq@tjmu.edu.cn

[作者简介] 王雪, 硕士研究生, 主要从事中药和天然药物活性物质的现代研究



公司)。

人乳腺癌细胞 MDA-MB-231 由天津医科大学肿瘤研究所提供。

红凉伞 *A. crenata* 于 2005 年 4 月采自湖北省建始县, 由中南民族大学生命科学院万定荣教授鉴定, 标本 (D20050108) 存放于天津医科大学药学院。

2 提取分离

取自然干燥的红凉伞 6.6 kg 粉碎后用 95% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 6 h, 提取液减压浓缩, 得浸膏 650 g 浸膏加水混悬后, 分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚提取物 31.7 g 醋酸乙酯提取物 70.8 g 正丁醇提取物 398.8 g。

醋酸乙酯提取物经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯梯度 [石油醚-醋酸乙酯 (3:1, 2:1, 1:1, 1:2), 醋酸乙酯, 含 5% 甲醇的醋酸乙酯, 10% 甲醇的醋酸乙酯, 20% 甲醇的醋酸乙酯, 甲醇] 洗脱, 根据 TLC 检测结果合并相同部分, 然后经凝胶 Toyopearl HW-40 柱色谱 (氯仿-甲醇, 2:1) 分离, 进一步经制备 HPLC 色谱和制备薄层色谱纯化得化合物 1 (83.9 mg), 2 (6.1 mg), 3 (21.1 mg)。

正丁醇提取物经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇-水梯度 [二氯甲烷-甲醇-水 (8:2:0.2, 7:3:0.5, 6:4:0.8, 5:5:1) 甲醇] 洗脱, 根据 TLC 检测结果合并相同部分, 然后经凝胶 Toyopearl HW-40 柱色谱 (氯仿-甲醇, 2:1) 分离, 进一步经制备 HPLC 色谱和制备薄层色谱纯化得化合物 4 (9.0 mg), 5 (14.5 mg), 6 (17.5 mg), 7 (150.9 mg), 8 (168.3 mg), 9 (11.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 无色油状物。ES/MS m/z 127 [M + H]⁺ (分子式 C₆H₆O₃)。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 4.72 (2H, s, -CH₂-O-), 6.52 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-3), 7.22 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-4), 9.58 (1H, s, -CHO); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 152.2 (C-2), 124.9 (C-3), 110.2 (C-4), 162.7 (C-5), 178.4 (C-6, -CHO), 56.4 (C-7, -CH₂OH)。以上数据与文献 [7] 报道的 5-羟甲基糠醛基本一致, 鉴定化合物 1 为 5-羟甲基糠醛。

化合物 2 白色粉末。ES/MS m/z 209 [M + H]⁺ (分子式 C₈H₁₆O₆)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ 1.09 (3H, t, J = 7.0 Hz, H-2'), 3.28 (1H, dd, J = 5.5, 10.7 Hz, H-1), 3.37 (1H, dd, J = 5.4, 10.8 Hz, H-1), 3.45 (2H, q, J = 7.2 Hz, H-1'), 3.53

(2H, m, H-6), 3.60~3.80 (3H, 糖); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ 63.6 (C-1), 100.7 (C-2), 69.4 (C-3), 69.8 (C-4), 69.6 (C-5), 62.6 (C-6), 55.6 (C-1'), 16.0 (C-2')。以上数据与文献 [8] 报道的乙基-β-D-吡喃果糖苷基本一致, 鉴定化合物 2 为乙基-β-D-吡喃果糖苷。

化合物 3 白色粉末。ES/MS m/z 199 [M + H]⁺ (分子式 C₉H₁₀O₅)。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 3.80 (6H, s, -OCH₃ × 2), 7.21 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 145.4 (C-1), 152.6 (C-2, 6), 112.0 (C-3, 5), 125.7 (C-4), 61.2 (-OCH₃), 172.5 (-COOH)。以上数据与文献 [9] 报道的丁香酸基本一致, 鉴定化合物 3 为丁香酸。

化合物 4 白色粉末。ES/MS m/z 237 [M + H]⁺ (分子式 C₁₀H₂₀O₆)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ 0.87 (3H, t, J = 7.6 Hz, H-4'), 1.32 (2H, m, H-3'), 1.41 (2H, m, H-2'), 3.38 (2H, m, H-1'), 3.30~3.50 (3H, 糖), 3.54 (2H, m, H-6), 3.75 (2H, m, H-1); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ 61.6 (C-1), 104.4 (C-2), 76.8 (C-3), 75.8 (C-4), 82.3 (C-5), 63.4 (C-6), 60.6 (C-1'), 32.4 (C-2'), 19.3 (C-3'), 14.3 (C-4')。以上数据与文献 [10] 报道的正丁基-β-D-呋喃果糖苷基本一致, 鉴定化合物 4 为正丁基-β-D-呋喃果糖苷。

化合物 5 白色粉末。ES/MS m/z 237 [M + H]⁺ (分子式 C₁₀H₂₀O₆)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ 0.87 (3H, t, J = 7.3 Hz, H-4'), 1.32 (2H, m, H-3'), 1.45 (2H, m, H-2'), 3.38 (2H, m, H-1'), 3.40~3.80 (3H, 糖), 3.78 (2H, m, H-6), 3.86 (2H, m, H-1); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ 60.7 (C-1), 107.6 (C-2), 81.8 (C-3), 77.1 (C-4), 82.7 (C-5), 61.6 (C-6), 60.3 (C-1'), 32.3 (C-2'), 19.3 (C-3'), 14.2 (C-4')。以上数据与文献 [11] 报道的正丁基-α-D-呋喃果糖苷基本一致, 鉴定化合物 5 为正丁基-α-D-呋喃果糖苷。

化合物 6 淡黄色油状物。ES/MS m/z 195 [M + H]⁺ (分子式 C₇H₁₄O₆)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ 3.17 (3H, s, OCH₃), 3.30~3.80 (3H, 糖); 3.56 (1H, br d, J = 12.0 Hz, 糖), 3.50 (1H, br d, J = 12.0 Hz, 糖); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ 59.9 (C-1), 107.8 (C-2), 81.2 (C-3), 77.4 (C-4), 83.1 (C-5), 61.7 (C-6), 48.5 (C-1')。以上数据与



文献[12]报道的甲基- α -D-呋喃果糖苷基本一致, 鉴定化合物 6 为甲基- α -D-呋喃果糖苷。

化合物 7 白色针晶。ESI/MS m/z 329 $[M + H]^+$ (分子式 $C_{14}H_{16}O_9$)。 1H -NMR (DM SO- d_6 , 400 MHz) δ 3.20 (1H, ddd, $J = 5.5, 8.8, 9.1$ Hz, H-12), 3.45 (1H, m, H-16a), 3.58 (1H, ddd, $J = 2.0, 7.6, 9.5$ Hz, H-11), 3.64 (1H, ddd, $J = 5.4, 8.8, 9.0$ Hz, H-13), 3.77 (3H, s, H-15), 3.85 (1H, br d, $J = 11.5$ Hz, H-16b), 4.00 (1H, dd, $J = 10.3, 9.5$ Hz, H-14), 4.93 (1H, m, HO-C-16), 4.98 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-9), 5.45 (1H, d, $J = 5.6$ Hz, HO-C-12), 5.67 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, HO-C-13), 6.99 (1H, s, H-4), 8.45 (1H, s, HO-C-7), 9.77 (1H, s, HO-C-5); ^{13}C -NMR (DM SO- d_6 , 100 MHz) δ 163.8 (C-2), 151.4 (C-3), 109.9 (C-4), 141.0 (C-5), 148.5 (C-6), 116.14 (C-27), 118.15 (C-28), 72.15 (C-29), 82.12 (C-21), 71.11 (C-212), 74.11 (C-213), 80.12 (C-214), 60.13 (C-215), 61.15 (C-216)。以上数据与文献[13]报道的岩白菜素基本一致, 鉴定化合物 7 为岩白菜素。

化合物 8 白色针晶。ESI/MS m/z 1075 $[M + H]^+$ (分子式 $C_{53}H_{86}O_{22}$)。 1H NMR (DM SO- d_6 , 400 MHz) δ 0.172 (3H, s, 25CH₃), 0.181 (3H, s, 24CH₃), 0.191 (3H, s, 29CH₃), 0.195 (3H, s, 23CH₃), 1.107 (3H, s, 26CH₃), 1.111 (3H, d, $J = 6.12$ Hz, R²CH₃), 1.118 (3H, s, 27CH₃), 4.140 (1H, s, G-21H), 4.142 (1H, s, G-21H), 4.143 (1H, s, A-21H), 5.110 (1H, s, R-21H), 9.140 (1H, s, CHO); ^{13}C NMR (DM SO- d_6 , 100 MHz) δ 39.10 (C-21), 26.10 (C-22), 88.12 (C-23), 39.12 (C-24), 55.12 (C-25), 17.17 (C-26), 34.10 (C-27), 42.12 (C-28), 50.10 (C-29), 36.16 (C-210), 18.17 (C-211), 32.13 (C-212), 85.19 (C-213), 44.11 (C-214), 36.11 (C-215), 76.10 (C-216), 43.15 (C-217), 52.18 (C-218), 33.10 (C-219), 47.19 (C-220), 30.10 (C-221), 31.18 (C-222), 28.10 (C-223), 16.15 (C-224), 16.14 (C-225), 18.14 (C-226), 19.15 (C-227), 77.11 (C-228), 24.13 (C-229), 20.813 (C-230), 10.312 (A-21), 79.12 (A-22), 70.12 (A-23), 74.13 (A-24), 61.15 (A-25), 10.319 (G-21), 75.11 (G-22), 76.18 (G-23), 70.18 (G-24), 76.19 (G-25), 61.12 (G-26), 10.212 (G-21), 76.15 (G-22), 78.11 (G-23), 71.10 (G-24), 77.12 (G-25), 61.12 (G-26), 10.014 (R-21), 71.10 (R-22), 73.10 (R-23), 75.11 (R-24), 68.15 (R-25), 18.13 (R-26)。以上数据与文献[14]报道的百两金皂苷 B 基

本一致, 鉴定化合物 8 为百两金皂苷 B。

化合物 9 白色粉末。ESI/MS m/z 455 $[M + Na]^+$ (分子式 $C_{18}H_{24}O_{12}$)。 1H NMR (DM SO- d_6 , 400 MHz) δ 2.107 (3H, s, A-c), 2.151 (1H, t, $J = 11.7$ Hz, H-29), 2.184 (1H, t, $J = 6.11$ Hz, H-25), 2.199 (1H, t, $J = 8.13$ Hz, H-24c), 3.108 (1H, t, $J = 8.18$ Hz, H-25c), 3.112 (1H, m, H-22c), 3.117 (1H, m, H-23c), 3.142 (1H, dd, $J = 5.16, 11.16$ Hz, H-26c), 3.165 (1H, d, $J = 10.17$ Hz, H-26c), 4.157 (1H, d, $J = 7.18$ Hz, H-21c), 4.161 (1H, d, $J = 7.18$ Hz, H-26), 4.170 (1H, d, $J = 14.19$ Hz, H-210), 4.178 (1H, d, $J = 15.13$ Hz, H-210), 4.194 (1H, d, $J = 8.18$ Hz, H-21), 5.195 (1H, br s, H-27), 7.151 (1H, br s, H-23); ^{13}C NMR (DM SO- d_6 , 100 MHz) δ 99.18 (C-21), 15.310 (C-23), 10.814 (C-24), 41.13 (C-25), 73.18 (C-26), 13.217 (C-27), 14.311 (C-28), 45.11 (C-29), 62.15 (C-210), 17.015 (COOH), 16.815 (CO₂), 2.111 (CH₃), 9.914 (C-21c), 73.16 (C-22c), 77.16 (C-23c), 70.13 (C-24c), 77.10 (C-25c), 61.15 (C-26c)。以上数据与文献[15]报道的车叶草酸基本一致, 鉴定化合物 9 为车叶草酸。

4 抗肿瘤转移实验

4.1.1 MTT 法筛选样品低细胞毒剂量 以 MTT 法^[16]测定各化合物对人乳腺癌细胞的细胞毒性, 以小于对肿瘤细胞生长抑制率 10% 的剂量为抗肿瘤转移活性筛选剂量。

细胞毒性结果见表 1。

4.1.2 对人乳腺癌细胞趋化转移的抑制作用 原理: 在 Transwell 小室上腔直接将 8 Lm 孔径滤膜安放在侵袭腔室的上下腔室之间, 肿瘤细胞在趋化因子诱导下通过变形运动穿过滤膜, 通过衡量与测试药物共培养的肿瘤细胞和空白组肿瘤细胞趋化穿过滤膜的细胞数量变化, 来表达测试药物抑制肿瘤细胞的趋化迁移能力的大小, 进而评价测试药物抗肿瘤转移的活性强弱。

实验步骤: 将 MDAMB-231 细胞铺于 6 孔板, 置于 37 °C, 5% CO₂ 的孵箱内培养 24 h 使其贴壁, 然后加入样品, 37 °C, 5% CO₂ 孵箱内共孵育 24 h。孵育后每孔细胞分别用 0.125% 的胰酶消化, 用含 10% FBS 的培养液终止消化, 1 300 $r\#m\cdot\min^{-1}$ 离心 5 $m\cdot\min$ 倒出上清, 加 0.1% BSA 将细胞混匀后再次 1 300 $r\#m\cdot\min^{-1}$ 离心 5 $m\cdot\min$ 计数, 将细胞密度调成 5×10^5 , 放置在孵箱内备用。

表 1 化合物 1~ 9对 MDA MB2231的生长抑制率

No1	质量浓度 /mg# L ⁻¹	抑制率 /%
1	0.2	2.79
	0.8	12.45
	2.0	16.80
	4.0	5.65
2	0.8	4.05
	4.0	8.71
	20.0	14.36
3	0.8	-0.04
	4.0	6.87
	20.0	6.99
4	0.2	-4.46
	0.8	-9.08
	2.0	-6.19
	4.0	6.28
5	0.2	-4.27
	0.8	4.58
	2.0	6.94
	4.0	17.50
6	0.2	-19.37
	0.8	-21.27
	2.0	-12.91
	4.0	1.47
7	0.8	-19.91
	4.0	-14.72
	20.0	1.11
8	0.2	-13.39
	0.8	6.05
	2.0	6.02
	4.0	57.98
9	0.8	-13.35
	4.0	-2.58
	20.0	6.14

于冰上操作配制趋化因子 EGF, 加于趋化小室的下室, 每孔 30 LL, 将包被好的膜左上剪角光面朝下铺于下室上, 放好胶垫, 固定上室, 将上述细胞悬液加入上室, 每孔 50 LL, 每个样品浓度 3个复孔, 然后置于 CO₂ 孵箱内培养 315 h后, 取出下室, 刮去未趋化的细胞, 用三步染色试剂进行固定和染色, 染色后将膜用石蜡油固定, 于显微镜下计数。

趋化抑制率 =
$$\left(1 - \frac{\text{样品处理细胞在趋化因子作用下的趋化细胞数}}{\text{正常细胞在趋化因子作用下的趋化细胞数}}\right) \times 100\%$$

实验结果见表 2。

5 结果与讨论

本文从红凉伞的乙酸乙酯层和正丁醇层提取分离得到 9 个化合物, 其中 2~ 6和 9为本属植物中首次分离得到, 测定了各化合物抗肿瘤转移活性, 实验

表 2 化合物 1~ 9的趋化抑制率

No1	质量浓度 /mg# L ⁻¹	抑制率 /%
1	0.2	59.4
	0.8	65.7
2	0.8	44.6
	4	53.2
3	0.8	59.7
	4	64.1
4	0.2	48.7
	0.8	56.1
5	0.2	78.1
	0.8	93.8
6	0.2	36.6
	0.8	39.6
7	0.8	54.3
	4	57.8
8	0.2	53.7
	0.8	63.4
9	0.8	57.8
	4	63.0

结果表明: 化合物 1~ 9均有明确的抗肿瘤转移作用, 其中化合物 1, 5和 8的抗肿瘤转移活性较强, 化合物 5在 0.18 mg# L⁻¹下对人乳腺癌细胞趋化抑制率达到 9318%, 有价值进一步深入研究。

[参考文献]

[1] 邹萍, 黄静, 郭弘川, 等. 红凉伞根茎皂苷化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21: 249

[2] 宿树兰, 李永辉, 欧阳臻, 等. 紫金牛属药用植物中三萜皂苷成分的研究进展 [J]. 中药材, 2003, 26(2): 144.

[3] 田振华, 骆红梅, 何燕. 贵州紫金牛属药用植物志愿概况 [J]. 中药材, 1996, 19(3): 116

[4] 江苏新医学院. 中药大词典 (下册) [M]. 上海: 科学技术出版社, 1986 2358.

[5] 尹春萍, 赵彦彪. 鄂西民族药朱砂根 (红凉伞) 的生药鉴定 [J]. 中国民族民间医药杂志, 2004, 66: 42

[6] H ideka K, Elvira D. The genus *Andisia* A novel source of health promoting compounds and phytopharmaceuticals [J]. J Ethnopharmacol 2005, 96: 347

[7] 王庆慧, 李锐, 王金辉. 麦冬化学成分研究. 中国现代中药. [J], 2009, 11(11): 21

[8] Mehni P, Omboon L. Anti-Salmonella activity of constituents of *Andisia elliptica* Thunb [J]. NatProdRes 2006, 20(7): 693

[9] 李燕, 王春兰, 王芳菲, 等. 铁皮石斛中的酚酸类及二氢黄酮类成分 [J]. 中国药理学杂志, 2010, 45(13): 975

[10] Jana D, M ria M, V kdim r M, et al. Exploration of transfructosylation activity in cell walls from *Cryptococcus laurentii* for production of functionalized B2D2fructofuranosides [J]. JM ol Cat B 2007, 45 27

[11] Seung Y L, Sang U G, Jei H L, et al. A new phenylpropane gly

- coside from the rhizome of *Sparganium stoloniferum* [J]. *Arch Pharm Res* 2010 33(4): 515
- [12] 郑春辉, 裴月湖. 土贝母的活性成分研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2005.
- [13] Heitor A De Abreu, Izandina Aparecida dos S Lago, Gilmar P Souza et al. Antioxidant activity of (+) 2bergenin 2a phytoconstituent isolated from the bark of *Sacoglottis uchi* Huber (Humuliaceae) [J]. *Organ Biomol Chem*, 2008 6 2713
- [14] Zhong H J, Ka Z K, Tai C Q, et al. Triterpenoid saponins from *Ardisia crenata* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(5): 1389
- [15] Ufuk , Cavit K, Hasan S, et al. A novel naphthoquinone glycoside from *Rubia perigrina* L. [J]. *Turk J Chem*, 2009 33 561
- [16] 沈传来, 王立新, 许靖霞, 等. MTT法在淋转和 NK 活性检测中的不同适用性 [J]. *上海免疫学杂志*, 1998 18(1): 50

Studies on antitumor or metastatic constituents from *Ardisia Crenata*

WANG Xue, TANG Shengan, ZHA I Hujiuan, DUAN Hongquan*

(School of Pharmaceutical Sciences, Research Center of Basic Medical Sciences, Tianjin Medical University, Tianjin 300070, China)

[Abstract] **Objective** To study the antitumor or metastatic constituents from *Ardisia Crenata*. **Method** Chemical constituents were isolated and purified by repeated column chromatography (silica gel, Toyopearl HW 240C and preparative HPLC). Their structures were elucidated on the basis of spectral data analysis. The antitumor or metastasis assay was applied to evaluate the isolated compounds of their activities. **Result** Nine compounds (1~9) were isolated and their structures were identified by comparison of their spectral data with literature values as follows: 5-hydroxy methyl 2-furaldehyde (1), ethyl 2-fucopyranoside (2), syringic acid (3), n-butyl 2-fucopyranoside (4), n-butyl 2-fucopyranoside (5), methyl 2-fucopyranoside (6), (+) 2bergenin (7), ardisicrispin B (8), asperuloside acid (9). The isolated compounds (1~9) showed positive antitumor or metastatic activities and compounds 1, 5, and 8 showed significant antitumor or metastatic activities. At the concentration of $0.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, compound 5 revealed the value of metastatic inhibition ratio on MDA-MB-2231 was 93.18%. **Conclusion** Compounds 2~6 and 9 were isolated from this plant for the first time. Compounds 1, 5 and 8 showed significant antitumor or metastatic activities.

[Key words] *Ardisia*, *Ardisia crenata*, chemical constituents, antitumor or metastatic activity

doi: 10.4268/cjmm.20110713

[责任编辑 丁广治]