

鞘柄菝葜化学成分研究

曲阜师范大学化学系(273165) 孙学军*

清华大学化学系 巨勇

兰州大学应用有机国家实验室 杜枚 贾忠建

摘要 从鞘柄菝葜 *Smilax stans* Maxim. 根中首次分得9个化合物。经理化常数、光谱分析及与标准样品对照, 鉴定为木栓酮(friedelin), 薯蓣皂甙元(diosgenin), 3, 5, 4'-三羟基芪(3, 5, 4'-trihydroxyl stilbene), 3, 5, 3', 4'-四羟基芪(3, 5, 3', 4'-tetrahydroxyl stilbene), 正丁基-O-β-D-果糖甙(n-butanol-O-β-D-fructopyranoside), 葫萝卜甙(sitosterol-3-O-β-D-glucoside), 薯蓣皂甙(dioscin), 甲基原薯蓣皂甙(methyl protodioscin) 和伪原薯蓣皂甙(pseudo protodioscin)。

关键词 鞘柄菝葜 芪 甙 甙体皂甙

鞘柄菝葜 *Smilax stans* Maxim. 为百合科菝葜属植物, 其根民间代替威灵仙 *Clematis chinensis* Osbeck 入药^[1], 用于治疗风湿腰膝四肢疼痛, 外伤出血等症。其化学成分未见报道, 继百合科菝葜属植物化学成分研究^[2~5], 今对其根茎进行了研究, 从中分得9个单体, 经化学方法、光谱方法及与标准样品对照鉴定其分别为木栓酮(friedelin, I)°薯蓣皂甙元(diosgenin, II), 3, 5, 4'-三羟基芪(3, 5, 4'-trihydroxy stilbene, III), 3, 5, 3', 4'-四羟基芪(3, 5, 3', 4'-tetrahydroxyl stilbene, IV), 正丁基-O-β-D-果糖甙(n-butanol-O-β-D-fructopyranoside, V), 葫萝卜甙(sitosterol-3-O-β-D-glucoside, VI), 薯蓣皂甙(dioscin, VII), 甲基原薯蓣皂甙(methyl protodioscin, VIII) 和伪原薯蓣皂甙(pseudo protodioscin, IX)。其中2个芪类化合物, 药理实验表明具有清除超氧阴离子和抗脂质过氧化作用。

1 材料和仪器

鞘柄菝葜 *S. stans* Maxim. 1990-07采于甘肃天水, 兰州大学生物系张国梁高级工程师鉴定原植物。熔点用Kofler加热台测定, 温度未校正。MS用ZAB-HS型质谱仪测定。NMR用Brucker AM-400型核磁共振仪。IR用Nicolet-170型红外光谱仪, KBr压片。UV用岛津MP-40型紫外分光光度计。柱层析为200~300目粗孔硅胶, 青岛海洋化工厂生产。

2 提取和分离

鞘柄菝葜根粉(1kg)用70%乙醇冷浸提取3次, 合并回收溶剂得浸膏。浸膏用水悬浮, 分别用石油醚-乙酸乙酯(1:1)和正丁醇萃取, 从石油醚-乙酸乙酯萃取部分用硅胶柱层析, 以氯仿-丙酮梯度洗脱, 得I(10mg), II(30mg), III(50mg), IV(15mg); 从正丁醇萃取部分用硅胶反复柱层析, 用不同比例氯仿-甲醇-水洗脱, 分别得到V(20mg), VI(1g), VII(500mg), VIII(2g), IX(30mg)。

3 鉴定

I: 无色针晶, mp260~262°C, L-B试验示其为三萜, IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 2910, 2850, 1720(C=O)。EI-MS m/z: 426(M⁺), 341, 302, 273, 205, 95, 69(100%)。质谱数据与文献报道木栓酮完全一致^[6]。IR及TLC与标准样品相同, 鉴定为木栓酮。

II: 无色针晶, mp204~206°C, L-B反应示其为甙体化合物。其mp、IR、EI-MS、

*Address: Sun Xuejun, Department of Chemistry, Qufu Teacher's University, Qufu

¹H NMR、TLC与薯蓣皂甙元标准品完全一致^[5]。

Ⅲ：淡黄色晶体，mp210~213℃，IR (cm⁻¹) 示其分子中含有羟基 (3240)，烯键 (1630)，苯环 (1588, 1512) 和反式烯氢 (964) 存在。EI-MS m/z: 228 (M⁺, 100%) 177, 145, 117, 89。乙酰化物EI-MS m/z: 354 (M⁺), 312, 270, 228 (100% - M - 3 × 42)，示Ⅲ分子中含有3个可乙酰化的羟基。¹H NMR (CD₃COCD₃) δ ppm: 7.40 (2H, dd, J = 6.7 Hz, 1.7 Hz), 6.85 (2H, dd, J = 6.7, 1.7 Hz)。对位取代苯, 7.00 (1H, d, J = 16.3 Hz), 6.89 (1H, d, J = 16.3 Hz), 反式二取代乙烯基, 6.53 (2H, d, J = 2.3 Hz), 6.33 (1H, t, J = 2.3 Hz), 1, 3, 5-三取代苯基, 3.10 (3H, s, D₂O 可交换, OH)。UV λ_{max} (MeOH) nm: 220, 300。由以上数据推断Ⅲ的结构为3, 5, 4'-三羟基均二苯基乙烯。与文献报道结果一致^[5,7]。

Ⅳ：淡黄色结晶，mp214~216℃，EI-MS m/z: 244 (M⁺, 100%)，227, 197, 173, 乙酰化物EI-MS m/z: 412 (M⁺), 370, 328, 286, 244 (M⁺ - 4 × 42, 100%)，示Ⅳ分子中含有4个可乙酰化的羟基。IR (cm⁻¹) 示分子中含有羟基 (3271)，芳环 (1600, 1518) 和反式烯键存在。¹H NMR (CD₃COCD₃) δ ppm: 7.07 (1H, d, J = 2.0 Hz), 6.94 (1H, d, J = 16.3 Hz), 6.79 (1H, d, J = 16.3 Hz), 6.87 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz), 6.81 (1H, d, J = 8.0 Hz), 6.51 (2H, m)。UV λ_{max} (MeOH) nm: 223, 306, 320。在其MeOH液中加入位移试剂AlCl₃，发现其λ_{max} (MeOH) 320nm处吸收峰发生位移至334nm处，说明Ⅳ分子中含有邻二羟基，从而确定Ⅳ的结构为3, 5, 3', 4'-四羟基均二苯基乙烯。与文献报道一致^[8]。

V：无色晶体，mp150~152℃，IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3438 (OH), 2955, 1448, 1374, 1120, 1056, 947, 909, 861, 72, FAB-MS m/z: 236 (M⁺), 163 (M-73)，酸水解，纸层析检出果糖存在。¹H NMR (CD₃COCD₃) δ: 4.80 (1H, d, J = 9.8 Hz, C_{2'}-H), 4.45 (1H, dd, J = 10.0, 3.5 Hz, C_{5'}-H), 4.32 (1H, d, J = 11.3 Hz, C_{3'}-H), 4.15 (1H, d, J = 11.3 Hz, C_{4'}-H), 4.02 (2H, ddd, J = 1.7, 12.0, 12.0 Hz, C_{6'}-H), 3.68 (2H, m, C₁-OCH₂), 1.55 (2H, m, C₂-CH₂), 1.36 (2H, m, C₃-CH₂), 0.83 (3H, t, C₄-CH₃), 5.06 (4H, br, OH), ¹³C NMR (C₆D₆N) δ: 101.1 (C_{2'}), 71.7 (CH₂, C_{3'}), 71.1 (CH₂, C_{4'}), 70.4 (CH₂, C_{5'}), 64.9 (CH₂, C_{1'}), 63.9 (CH₂, C_{6'}), 60.5 (CH₂, C₁), 32.5 (CH₂, C₂), 19.7 (CH₂, C₃), 14.1 (CH₃, C₄)。上述数据与文献报道^[9]正丁基-O-β-D-果糖吡喃甙一致，确定其为正丁基-O-β-D-果糖吡喃甙。

Ⅵ：白色粒状固体，mp300℃ (分解)。L-B反应和Molish反应示其为一甙体甙。酸水解检出β-谷甙醇和葡萄糖。其IR, TLC与标准品胡萝卜甙完全一致；确定Ⅵ为胡萝卜甙。

Ⅶ：白色针晶，mp294~295℃。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3430 (OH), 1653 (C=C), 983, 918, 898, 867 (强度918 < 898), 25R螺甙烷, 839, 812 (Δ⁵)。FAB-MS m/z: 891 [M + Na]⁺，和875 [M + Li]⁺。酸水解后检出薯蓣皂甙元，葡萄糖，鼠李糖。TLC和IR与标准样品dioscin完全一致^[3]，确定其为薯蓣皂甙。

Ⅷ：白色粉末，mp185~189℃ (分解)。与Ehrlich试剂显桃红色，其IR光谱没有螺甙烷的特征，示其为一呋甙烷甙。FAB-MS给出 m/z: 1085 [M + Na]⁺ 和 1069 [M +
(下转第399页)

Ⅱ: 黄色颗粒结晶, mp 148~149°C, 分子式 $C_{13}H_{10}O_6$, 开闭环反应阳性。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 1750, 1710, 1610, 1596, 1550, 1490, 1450, 1400, 1375, 1348, 1230, 1280, 1140, 1125, 1075, 869, 750。EI-MS m/z : 246 (M^+ , 80), 231 (M^+-CH_3 , 100), 203 ($M^+-CO-CH_3$, 24), 118 (203- CH_3 , 27), 175 (203-CO, 36), 160 (188-CO, 24), 147 (175-CO, 20), 132 (160-CO, 16), 119 (147-CO, 17), 91 (119-CO, 15), 76 (104-CO, 10)。与文献报道的异茴芹素图谱数据一致。[6, 7]

Ⅲ: 无色片晶, mp 137~138°C, 其IR、EI-MS、 1H NMR与文献[8]报道的 β -谷甾醇数据一致。

Ⅳ: 白色固体粉末, mp 71~72°C, 分子式 $C_{18}H_{36}O_2$ 。与IR、EI-MS、 1H NMR与文献[9]报道的硬脂酸一致。

参 考 文 献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上海: 上海科技出版社, 1985. 120
- 2 小菅卓夫. 药学杂志(日), 1985, 105(8): 791
- 3 徐 强. 和汉医药学会志(日), 1987, 4: 278
- 4 Yamaguchi K. Spectral Data Natural Products. Vol I. 1970. 92, 95
- 5 Johann S. Tetrahedron Letter, 1976, 21: 1979
- 6 Lee K H. J Pharm Sci, 1969, 58(6): 681
- 7 李德剑, 等. 中草药, 1986, 17(1): 4
- 8 Yamaguchi K. Spectral Constants of Nature Products. Vol I. 1970. 195
- 9 Ganera B. Tetrahedron, 1978, 34: 3356
(1993-08-30收稿)

(上接第396页)

Li] $^+$, 1H NMR示有甲氧基存在, δ : 3.52 (3H, s), 用 β -葡萄糖酶水解给出葡萄糖和薯蓣皂甙。以上推论与甲基原薯蓣皂甙相符, 其IR, TLC与标准样品[3]对照完全一致, 确定**Ⅵ**为甲基原薯蓣皂甙。

Ⅶ: 白色粉末, mp 180~182°C, IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3500~3280 (OH), 1694 (C=C), 1638 (C=CH), 837, 813, FAB-MS m/z : 1053 [$M+Na$] $^+$, 1037 [$M+Li$] $^+$ 。 1H NMR δ : 1.63 (3H, s, $C_{21}-H$), 上述数据与**Ⅵ**比较少一个MeOH分子, 由IR看出其分子中还存在一个 $>C=C<$, 由此推断**Ⅶ**为 Δ^5 , $^{20, 22}$ 的呋甾烷衍生物, 经与标准样品[2, 3]进行IR、TLC对照, 确定其为伪原薯蓣皂甙。

参 考 文 献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典. 上海: 上海科学技术出版社, 1986. 5543
- 2 巨 勇, 等. 高等学校化学学报, 1991, 12: 1488
- 3 Tu Y, et al. Phytochemistry, 1992, 31: 1349
- 4 Jia Z J, et al. phytochemistry, 1992, 31: 3173
- 5 巨 勇, 等. 中国中药杂志, 1993, 18(10): 611
- 6 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1987.
- 7 Nakajima K, et al. Chem Pharm Bull, 1978, 26: 3050
- 8 Strack D, et al. Phytochemistry, 1989, 28: 2071
- 9 秦文娟, 等. 中国药学杂志, 1992, 27: 626
(1994-02-16收稿)

ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

Studies on Chemical Constituents of Rhizome of Sheathstipe Greenbrier (*Smilax stans*)

Sun Xuejun, Ju Yong, Du Mei, et al

From the rhizome of *Smilax stans* Maxim., nine compounds were isolated and their structures were determined to be friedelin, diosgenin, 3, 5, 4'-trihydroxy stilbene, 3, 5, 3', 4'-tetrahydroxy stilbene, n-butanol-O- β -D-fructopyranoside, sitosterol-3-O- β -D-glucoside, dioscin, methyl protodioscin and pseudo protodioscin on the basis of chemical, spectral methods and comparison with authentic samples.

(Original article on page 395)

Studies on the Chemical Constituents of Dayecai

(*Selaginella doederleinii*)

Chen Ping, Sun Jingyun, Xie Niangeng, et al

Five compounds isolated from the herb of *Selaginella doederleinii* Hiero were identified as doederleinic acid (I), apigenin (II), isopimpinellin (III), β -sitosterol (IV) and stearic acid (V) respectively on the basis of physical and chemical properties and spectral data. I is a new natural product while others were all isolated for the first time from this plant.

(Original article on page 397)

Purification and Quantification of Saponin Constituents of Chinese Honeylocust (*Gleditsia sinensis*)

Chen Daofeng, Zhang Min, Shao Yu, Xu Hongxi

With purified *Gleditsia* saponins (PGS) and their aglycone echinocystic acid as standard, the content of saponin constituents from *G. sinensis* were determined by spectrophotometric method. The recovery of PGS was 101.3%.

(Original article on page 401)

Effect of Different Alcohol Concentration on the Content of Saikosaponin from Chaihu

Zhang Ling, Li Baoguo, , Xu Xingang, et al

Rational processing for the alcoholic precipitation of saikosaponin from Chaihu was studied by the use of TLC densitometry. The concentration of alcohol for the optimum yield of saikosaponin A was found to be 60%.