

土茯苓化学成分研究

第二军医大学药学院植化室(上海 200433) 李伊庆* 易杨华 汤海峰 肖凯

摘要 从土茯苓 *Smilax glabra* 根茎中分得 9 个化合物,经化学方法和光谱分析分别鉴定为槲皮素(I),土茯苓甙(II),琥珀酸(IV),棕榈酸(V),豆甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(VI),胡萝卜甙(VII)及豆甾醇和谷甾醇的混合物(VIII,IX)(化合物 I 另文报道)。II 为一新化合物,其化学结构为 5,7-二羟基色原酮-3-O-α-L-鼠李糖甙,命名为土茯苓甙。VI 和 VIII 为首次从该植物中分得。

关键词 土茯苓 土茯苓甙 色原酮

我们从广东顺德产的土茯苓 *Smilax glabra* 根茎中分得 9 个化合物,利用化学方法和光谱分析鉴定了其中 8 个化合物,分别为槲皮素(I),土茯苓甙(II),琥珀酸(IV),棕榈酸(V),豆甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(VI),胡萝卜甙(VII)及豆甾醇和谷甾醇的混合物(VIII,IX)。

化合物 II 为淡黄色簇晶(MeOH/CHCl₃)。mp227~229°C, Molish 反应阳性,酸水解后检出 L-鼠李糖,铝盐和锆盐枸橼酸反应均为阳性,NaBH₄ 反应阴性,示此化合物可能为类似黄酮类的化合物。¹³CNMR 谱中显示有 15 个碳信号,并有鼠李糖甙端基 C 的特征吸收(δ100.57ppm,s)和甲基吸收信号(δ17.82ppm),通过元素分析及 FAB-MS 和 EI-MS 谱表明分子式为 C₁₅H₁₆O₉,UV 谱中呈现芳香化合物特征吸收,而且加 AlCl₃ 和 AlCl₃/HCl 测试,UV 谱变化很小,显示没有邻二酚羟基;IR 谱显示 II 为含芳环和羰基的甙类化合物。¹HNMRppm:δ6.38, 6.21(1H,d,J=2Hz),显示 II 为芳环四取代衍生物,且两个芳氢为间位偶合,δ10.94ppm 和 12.44ppm 为两个酚羟基质子信号,且可能与羰基缔合,EI-MS 谱中显示有 194 碎片离子峰,为甙元碎片离子峰,还有 RDA 裂解碎片 153,137 和 41,表明化合物 II 的 A 环不可能成甙。¹HNMRppm:δ1.13(3H,d,J=6Hz,

CH₃),5.22(1H,s,C₁-H)显示 L-鼠李糖为 α 构型。¹HNMR 谱中只显示 C 环的一个质子信号 δ8.34ppm(1H,s),说明 C 环 2 位或 3 位成甙。综上所述,化合物 II 分子中存在两个酚羟基,羰基,一分子鼠李糖,且芳环为四取代,II 最可能的结构式为 II_a、II_b 或 II_c,化学结构式见图。

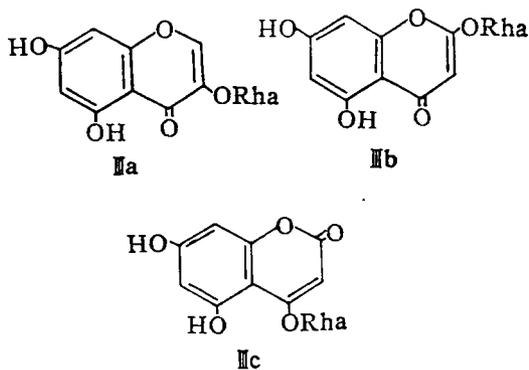


图 化合物 II_a、II_b 或 II_c 的化学结构式

II_c 在 IR 谱中羰基应显示于 1700~1750cm⁻¹,而 II 的羰基出现在 1645cm⁻¹处,更接近于色原酮(~1650cm⁻¹),所以将 II_c 排除。

II_a 类似于异黄酮类化合物,C₂-H 信号在¹HNMR 谱中应 7.6~7.8ppm,当用 DM-SO-d₆ 作溶剂时,可下移到 8.5ppm,II_b 类似于黄酮类化合物 C₃-H 信号应出现在 6.3ppm,而我们所得的化合物 II 示有 δ8.

* Address: Li Yiqi7ng, School of Pharmacy, The Second Military Medical University, Shanghai
现在中国人民解放军第 461 医院药剂科工作,长春 130021。

34ppm(1H, s), 所以化合物Ⅲ的结构应为Ⅲ, 即 5, 7-二羟基色原酮-3-O- α -L-鼠李糖甙(5, 7-二羟基色原酮-3-O- α -L-鼠李糖甙(5, 7-dihydroxyl-chromone-3-O- α -L-rhamnopyranoside)。

1 仪器和材料

熔点用日本 Yanaco MP 型显微测定仪测定, 未校正; 红外光谱用日立 270-50 型红外分光光度计, 紫外光谱用 UV-7530G 紫外可见分光光度计, 核磁共振谱用 Bruker-Spectrospin AC-300P 型核磁共振仪, TMS 为内标, 质谱用 Varian MAT 212 型质谱仪及 Finnigan MAT 95 型质谱仪, 元素分析用 Carlo-Erba 1106 型元素自动分析仪, 薄层层析用硅胶 GF₂₅₄, 柱层析用硅胶 G(10~40 μ), 均为青岛海洋化工厂生产, 大孔吸附树脂为天津试剂二厂产的 GDX-501 树脂, 层析用溶剂均为 AR 级。药材购自海口市药材公司, 由本院生药教研室乔传卓教授鉴定。

2 提取和分离

土茯苓根茎粗粉 15kg, 用 90% 乙醇回流提取得提取物 370g, 再用无水甲醇回流提取, 得甲醇浸膏 105g, 用蒸馏水溶解, 以氯仿和水饱和正丁醇萃取, 正丁醇部分进行低压硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇(8:1)洗脱, 得化合物 I (130mg), 化合物 II (130mg), 氯仿-甲醇(5.5:1)洗脱得化合物 III (90mg)。氯仿部分进行低压硅胶柱层析, 以正己烷-丙酮(8:1)洗脱得化合物 IV (100mg), 正己烷-丙酮(4:1)洗脱得化合物 V (110mg), 萃取后的水溶液去除有机溶剂后通过大孔吸附树脂, 以蒸馏水, 30%, 70%, 95% 乙醇洗脱得化合物 VI (60mg), 化合物 VII (85mg), VIII 和 IX 的混合物(80mg)。

3 鉴定

化合物 I: 黄绿色细针晶(MeOH), mp314~316 $^{\circ}$ C, 其 IR, ¹H, ¹³CNMR 和 EI-MS 数据均与槲皮素^[1]一致。

化合物 II: 淡黄色簇晶(MeOH/CHCl₃)。mp227~229 $^{\circ}$ C, 铝盐及锆盐-枸橼酸

反应阳性; NaBH₄ 反应阴性; Molish 反应阳性。元素分析: 计算值 C: 52.94%, H: 8.89%, O: 38.17%; 实测值 C: 52.93%, H: 8.89%, O: 38.18%。UV λ_{\max} nm: 233, 253, 299(MeOH); 265, 298 sh, 315, 370(AlCl₃); 265, 290 sh, 313, 369(AlCl₃/HCl); 256, 261, 291 sh, 302, 327 sh(NaOAc); 253, 260, 290 sh, 301, 327 sh(NaOAc/H₃BO₃)。IR(KBr) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3400(-OH), 3050(C=CH), 2930(CH₃), 2300, 1645(O=C-C=C), 1620, 1585, 1480(苯基), 1375(CH₃), 1295(<=C-O), 1200(C-O), 1015(甙键 C-O-C), 980, 860, 795(取代苯)。¹HNMR(DMSO-d₆, TMS)ppm: δ 1.13(3H, d, J=6Hz, CH₃), 3.2~3.9(鼠李糖上 H 及 OH 信号), 5.22(1H, s, C₁-H), 8.34(1H, s, C₂-H), 6.21(1H, d, J=2Hz, C₆-H), 6.38(1H, d, J=2Hz, C₈-H), 10.94(1H, s, C₇-OH), 12.44(1H, s, C₅-OH)。¹³CNMR(DMSO-d₆)ppm: δ 17.82(C₆-CH₃), 69.79(C_{5'}), 69.90(C_{2'}), 70.21(C_{3'}), 71.52(C_{4'}), 93.87(C₈), 98.83(C₆), 100.57(C_{1'}), 104.83(C₁₀), 138.09(C₃), 147.98(C₂), 157.25(C₉), 161.52(C₅), 164.31(C₇), 177.03(C₄)。EI-MS(m/z): 194(M⁺-Rha+H⁺), 153, 137, 41。

化合物 IV: 无色片晶(丙酮/正己烷)。mp187~189 $^{\circ}$ C。其 IR, ¹H, ¹³CNMR 和 EI-MS 数据与琥珀酸^[2]一致。

化合物 V: 白色结晶(丙酮/正己烷), mp60~62 $^{\circ}$ C, 其 IR, ¹H, ¹³CNMR, EI-MS 数据均与棕榈酸^[2]一致。

化合物 VI: 白色片晶(MeOH-CHCl₃), mp276~280 $^{\circ}$ C。Molish 反应及 L-B 反应阳性, 经水解后检出 D-葡萄糖和豆甾醇。IR $\nu_{\text{cm}^{-1}}$: 3350(-OH), 2930, 1630(CH₃), 2870, 1430(CH₂), 1370~1180(异丙基)及 1040, 1020(甙键)。

化合物 VII: 白色片晶(MeOH-CHCl₃), mp287~292 $^{\circ}$ C, Molish 反应及 L-B 反应均呈阳性, 水解后检出 D-葡萄糖和 β -谷甾醇,

此化合物与胡萝卜甙标准品混合熔点不下降,IR 谱,TLC 均与胡萝卜甙^[3]一致。

参 考 文 献

1 中国科学院上海药物研究所植化室. 黄酮体化合物鉴定

手册. 北京: 科学出版社, 1981. 377, 641, 479

2 曹正中, 等. 中草药, 1993, 24(5): 234

3 姚建忠, 等. 药学学报, 1994, 29(11): 845

(1995-08-14 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Glabrous Greenbrier (*Smilax glabra*)

Li Yiqing, Yi Yanghua, Tang Haifun, et al

Nine compounds were isolated from *Smilax glabra* Roxb. Eight of them were identified as quercetin (I), tufulingoside (II), succinic acid (IV), palmitic acid (V), stigmasterol-3-O- β -D-glucopyranoside (VI), sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside (VII) and a mixture of stigmasterol (VIII) and β -sitosterol (IX) by chemical and spectral analysis. II was a new compound, its chemical structure was 5,7-dihydroxyl-chromone-3- α -L-rhamnopyranoside, named tufulingoside. VI and VIII were found from this plant for the first time. Compound I will be reported separately in a forthcoming article.

毛脉酸模中两个化合物的结构研究

黑龙江中医药大学中药系(哈尔滨 150040) 王振月* 蔡学勤** 康毅华 魏峰***

摘 要 从毛脉酸模 *Rumex gmelini* 根部的甲醇提取物中分得 5 个化合物, 运用化学方法及光谱 (¹H, ¹³CNMR, C-H Cosy, DEPT 和选择性远程 DEPT) 解析, 鉴定其中 2 个化合物的结构分别为白藜芦醇 (I), 白藜芦醇-3-O- β -D-葡萄糖甙 (II)。另外 3 个化合物是: 胡萝卜甙, 蔗糖, 对羟基桂皮酸。化合物 I 和 II 在毛脉酸模根中首次发现。

关键词 毛脉酸模 白藜芦醇 白藜芦醇-3-O- β -D-葡萄糖甙

毛脉酸模 *Rumex gmelini* Turcz. 是蓼科酸模属植物, 民间药用根, 对淋病、上呼吸道感染、癣病和疮毒有确切疗效^[1]。该植物广泛分布于黑龙江省大小兴安岭及张广才岭东部山区, 资源十分丰富^[2]。作者从毛脉酸模根部的甲醇提取物中分离到 5 个化合物, 本文仅报道化合物 I 和 II 的结构。

I 为土黄色粉末, IR 显示有苯环结构, IR (KBr) cm^{-1} : 1608, 1587, 1511, 1462, 1443。 ¹³CNMR 谱显示有 10 个碳信号 (δ 158.55, 157.26, 139.34, 128.12, 128.12, 127.93, 125.69, 115.59, 104.37, 101.82ppm), 都是

不饱和碳。DEPT 谱显示 δ 158.55, 157.26, 139.34, 128.12ppm 是季碳信号, 其中 δ 158.55, 157.26ppm 是连有 OH 的季碳信号, 其它 6 个碳是 CH 信号。另外, δ 158.55ppm 的峰高是 δ 157.26ppm 峰高的 2 倍, 说明 δ 158.55ppm 是 2 个连有 OH 的季碳重叠峰; δ 127.93, 115.59, 104.37ppm 的峰高是其它 CH 碳峰高的 2 倍, 说明它们都是 2 个碳的重叠峰。8 个碳每 2 个碳相互重叠, 说明分子中有对称结构。FAB-MS 显示其分子量为 228, 所以碳的个数是 14, 氧的个数是 3, 氢的个数是 12。在 ¹HNMR 谱中, δ 9.54 和 9.19ppm 是酚

* Address: Wang Zhenyue, Department of Chinese Materia Medica, Heilongjiang College of Traditional Chinese Medicine, Haerbin

** 齐齐哈尔市药检所 *** 中国中医研究院中药研究所