

土茯苓酚苷类成分研究

袁久志¹, 袁德强^{1*}, 陈英杰¹, 李巍, 小池一男², 二阶堂保², 姚新生^{1*}

(1. 沈阳药科大学 天然药物化学教研室, 辽宁 沈阳 110016; 2. 东邦大学 药学部)

摘要: 目的 研究土茯苓的化学成分。方法 用硅胶、大孔树脂、ODS 柱色谱及 HPLC 方法进行分离纯化, 根据理化性质和光谱数据进行结构鉴定。结果 得到 6 个化合物, 分别为 2, 4, 6-三羟基苯乙酮-2, 4-二-O- β D-吡喃葡萄糖苷(I)、3, 4, 5-三甲氧基苯基-1-O- β D-吡喃葡萄糖苷(II)、3, 4, 5-三甲氧基苯基-1-O- $[\beta$ D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)]- β D-吡喃葡萄糖苷(III)、3, 4-二羟基苯乙醇-3-O- β D-吡喃葡萄糖苷(IV)、8, 8'-双二氢丁香苷元葡萄糖苷(8, 8'-bisdihydrosyringenin glucoside, V)、白藜芦醇-3-O- β D-吡喃葡萄糖苷(VI)。结论 化合物 I 为首次从天然界中分得, 其余化合物为首次从土茯苓中分得。

关键词: 土茯苓; 化学成分; 酚苷

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)09-0967-03

Phenolic glycosides from rhizome of *Smilax glabra*YUAN Jiu-zhi¹, DOU De-qiang¹, CHEN Ying-jie¹, LI Wei²,KA ZUO Koike², TAMOTSU N ikaido², XAO Xin-sheng¹

(1. Department of Natural Products Chemistry, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 2. School of Pharmaceutical Sciences, Toho University, Chiba 274-8510, Japan)

Abstract: **Object** To investigate the chemical constituents from the rhizome of *Smilax glabra* Roxb. **Methods** The compounds were isolated by column chromatography on silica gel, Diaion HP-20, ODS, and HPLC, their structures were determined on the basis of their spectroscopic evidences. **Results** Six compounds were identified as: 2, 4, 6-trihydroxyacetophenone-2, 4-di-O- β D-glucopyranoside (I), 3, 4, 5-trimethoxyphenyl-1-O- β D-glucopyranoside (II), 3, 4, 5-trimethoxyphenyl-1-O- $[\beta$ D-apiofuransyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- β D-glucopyranoside (III), 3, 4-dihydroxyphenethyl-3-O- β D-glucopyranoside (IV), 8, 8'-bisdihydrosyringenin glucoside (V), resveratrol-3-O- β D-glucopyranoside (VI). **Conclusion** Compound I is obtained from the nature for the first time, other compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Smilax glabra* Roxb.; chemical constituents; phenolic glycoside

土茯苓为百合科植物光叶菝葜 *Smilax glabra* Roxb. 的干燥根茎, 为药典收载品种, 具有除湿、解毒、通利关节之功效, 用于湿热淋浊、带下、痈肿、瘰疬、梅毒及汞中毒所致的肢体拘挛、筋骨疼痛^[1]。本文报道从土茯苓的正丁醇部位分离得到的 6 个化合物, 分别为 2, 4, 6-三羟基苯乙酮-2, 4-二-O- β D-吡喃葡萄糖苷(I)、3, 4, 5-三甲氧基苯基-1-O- β D-吡喃葡萄糖苷(II)、3, 4, 5-三甲氧基苯基-1-O- $[\beta$ D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)]- β D-吡喃葡萄糖苷(III)、3, 4-二羟基苯乙醇-3-O- β D-吡喃葡萄糖苷(IV)、8, 8'-双

二氢丁香苷元葡萄糖苷(8, 8'-bisdihydrosyringenin glucoside, V)、白藜芦醇-3-O- β D-吡喃葡萄糖苷(VI)。其中化合物 I 为首次从天然界中分离得到, 其余为首次从该植物中分离得到。

化合物 I: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{25}$ -75.4 (c, 0.77, MeOH)。ESI-MS m/z : 515.5 $[M + Na]^+$, 结合碳谱数据分析, 确定化合物 I 的分子式为 $C_{20}H_{28}O_{14}$ 。碳谱中可见两组糖信号 δ 102.0, 74.9, 78.6, 71.6, 78.5, 62.9 和 δ 101.2, 74.8, 78.0, 71.7, 78.5, 62.9, 其数值均与 β D-吡喃葡萄糖一

* 收稿日期: 2004-02-18

作者简介: 袁久志(1972-), 男, 黑龙江伊春人, 讲师, 1993 年和 1996 年于沈阳药科大学分别获理学学士和硕士学位, 主要从事中药鉴定及天然药物化学研究, 已在国内外发表文章 6 篇。E-mail: yuanjiuzhi@sohu.com

* 通讯作者

致。氢谱中可见两个糖端基氢信号 δ 5.02 (1H, d, $J = 7.6$ Hz) 和 δ 5.10 (1H, d, $J = 7.8$ Hz), 故确定化合物 I 含有两个 β -D-吡喃葡萄糖基。化合物 I 的碳谱可见 20 个碳信号, 扣除两组糖信号后余下 8 个碳信号, 包括 6 个苯环碳, 一个甲基 (δ 28.2) 和一个羰基 (δ 205.5)。氢谱中可见苯环上的两个间位氢信号分别为 δ 6.47 (1H, d, $J = 2.3$ Hz) 和 δ 6.24 (1H, d, $J = 3.2$ Hz), 根据氢信号裂分推测化合物 I 含有一个 1, 2, 4, 6-四取代苯环。碳谱中 δ 162.2、165.0、166.8 示为苯环上的三个连氧碳信号, 其化学位移均处于较低场, 推测它们彼此处于间位。在 HMBC 谱中, 甲基氢信号 δ 2.72 (3H, s) 分别与羰基碳 δ 205.5 (C-7) 和芳环碳 δ 108.6 (C-1) 有远程相关, 故确定苯环上连有一个乙酰基。根据以上分析, 化合物 I 的苷元鉴定为 2, 4, 6-三羟基苯乙酮。在 HMBC 谱中, 葡萄糖端基氢 δ 5.10 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1) 与 δ 162.2 (C-2) 有远程相关, 另一葡萄糖端基氢 δ 5.02 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, Glc-H-1) 与 δ 165.0 (C-4) 有远程相关, 故两个葡萄糖分别连接在苯环的 2 位和 4 位。综合以上分析, 化合物 I 鉴定为 2, 4, 6-三羟基苯乙酮-2, 4-二-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (2, 4, 6-trihydroxyacetophenone-2, 4-di-O- β -D-glucopyranoside)。化合物 I 为首次从自然界中分离得到^[2], 其 NMR 数据未见文献报道, 结构式见图 1。

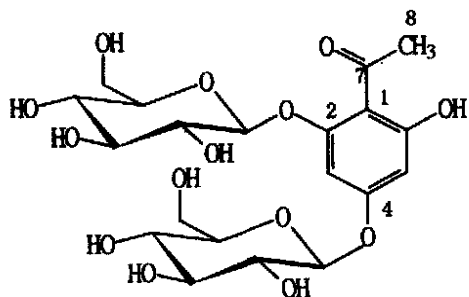


图 1 化合物 I 的化学结构

Fig. 1 Structure of compound I

1 仪器与试剂

比旋光度用 JASCO DIP-370 型旋光仪测定, ESI-MS 用 JEOL JMS-AX505HA 型质谱仪测定, NMR 用 JEOL ECP-500 型核磁共振仪测定, TMS 内标。常规提取分离用甲醇、氯仿、醋酸乙酯等溶剂均为日本 Wako 公司产品, 柱色谱用 Kieselgel 60 (70~230 目, Merck), Diaion HP-20 和 LiChroprep RP-18 (Merck), 薄层色谱用 Kieselgel 60F₂₅₄ 预制板 (Merck), 10% 硫酸乙醇溶液为显色剂。土茯苓购于辽宁省药材公司, 经沈阳药科大学孙启时教授鉴定

为土茯苓 *S. glabra* Roxb.。

2 提取与分离

土茯苓干燥根茎 6 kg, 80% 乙醇回流提取 2 次, 减压回收溶剂。将提取物溶于适量水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 得到石油醚萃取物 (13.8 g), 醋酸乙酯萃取物 (15.1 g) 和正丁醇萃取物 (36.4 g)。正丁醇萃取物上 Diaion HP-20 大孔树脂柱, 分别用水、40% 甲醇和甲醇洗脱。40% 甲醇洗脱部分 (5.9 g) 经硅胶柱色谱分离 (氯仿-甲醇-水) 和 ODS 柱色谱分离 (甲醇-水), 最后经制备 HPLC 反复纯化得到化合物 I (8 mg)、II (14 mg)、III (11 mg)、IV (11 mg)。甲醇洗脱部分 (12.5 g) 用相同的方法得到化合物 V (3 mg)、VI (4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} - 75.4$ (c, 0.77, MeOH), 分子式 $C_{20}H_{28}O_{14}$, 1H -NMR (500 MHz, CD₃OD) δ (3H, s, H-8), 5.02 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, Glc-H-1), 5.10 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1), 6.24 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-5), 6.47 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-3)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD₃OD) δ 108.6 (C-1), 162.2 (C-2), 95.8 (C-3), 165.0 (C-4), 99.7 (C-5), 166.8 (C-6), 205.5 (C-7), 33.7 (C-8), 102.0 (Glc-C-1), 74.9 (Glc-C-2), 78.6 (Glc-C-3), 71.6 (Glc-C-4), 78.5 (Glc-C-5), 62.9 (Glc-C-6), 101.2 (Glc-C-1), 74.8 (Glc-C-2), 78.0 (Glc-C-3), 71.7 (Glc-C-4), 78.5 (Glc-C-5), 62.9 (Glc-C-6)。ESI-MS m/z : 515.5 $[M + Na]^+$, 501.5, 421.7, 310.3, 288.4。化合物 I 鉴定为 2, 4, 6-三羟基苯乙酮-2, 4-二-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (2, 4, 6-trihydroxyacetophenone-2, 4-di-O- β -D-glucopyranoside)。

化合物 II: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} - 54.9$ (c, 1.00, MeOH), 分子式 $C_{15}H_{22}O_8$, 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、ESI-MS 光谱数据与文献中 3, 4, 5-三甲氧基苯基-1-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (3, 4, 5-trimethoxyphenyl-1-O- β -D-glucopyranoside) 一致^[3]。

化合物 III: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} - 80.8$ (c, 0.82, MeOH), 分子式 $C_{20}H_{30}O_{13}$, 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、ESI-MS 数据与文献中 3, 4, 5-三甲氧基苯基-1-O- $[\beta$ -D-呋喃糖基-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-吡喃葡萄糖苷 (3, 4, 5-trimethoxyphenyl-1-O- $[\beta$ -D-apiofuransyl-(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-glucopyranoside) 一致^[4]。

化合物 IV: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{25} - 46.9$ (c,

0.75, MeOH), 分子式 $C_{14}H_{20}O_8$ 。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、EIMS 数据与文献中 3, 4-二羟基苯乙醇-3-O- β D-吡喃葡萄糖苷(3, 4-dihydroxyphenethyl-3-O- β D-glucopyranoside)一致^[5]。

化合物 V: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D - 7.6$ (c, 0.13, MeOH), 分子式 $C_{28}H_{40}O_{13}$ 。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、EIMS 数据与文献中 8, 8'-bisdihydrosyringenin glucoside 一致^[6]。

化合物 VI: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D - 28.8$ (c, 0.15, MeOH), 分子式 $C_{20}H_{22}O_8$ 。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、EIMS 数据与文献白藜芦醇-3-O- β D-吡喃葡萄糖苷(resveratrol-3-O- β D-glucopyranoside)一致^[7]。

References

[1] ChP (中国药典) [S]. Vol I. 2000.

- [2] Bogner R, Tokes A L, Frenzel H. Mono- and diglucosides of phloracetophenone and their conversion into chalcone, flavone, and phlorizin glucosides [J]. *Acta Chim*, 1969, 61 (1): 79-91.
- [3] Shimomura H, Sashida Y, Oohara M, et al. Phenolic glucosides from *Parabenzoin praecox* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(2): 644-646.
- [4] Kitagawa I, Wei H, Nagao S, et al. Characterization of 3', 4'-O'-caffeoylsyringoside, a new secoiridoid glucoside, and kelpapayosides A and B, two new phenolic apoglucoisides, from bark of *Anthocephalus chinensis* (Rubiaceae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(6): 1162-1167.
- [5] Sugiyama M, Kikuchi M. Studies on constituents of *Osmanthus species X*. Structures of phenolic glucosides from leaves of *Osmanthus asiaticus* Nakai [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(1): 325-326.
- [6] Fumiko A, Tatsuo Y. Lignans from *Trachelospermum asiaticum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34 (10): 4340-4345.
- [7] Aburjai T A. Antiplatelet stilbenes from aerial parts of *Rheum palaestinum* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(5): 407-410.

辽东槭木叶中 3 个皂苷的鉴定

张雷¹, 王志才¹, 郭明全², 陈燕萍^{1*}, 马兴元^{1*}

(1. 吉林大学化学学院, 吉林 长春 130021; 2. 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)

摘要: 目的 对辽东槭木叶中分离得到的 3 个皂苷类化合物的结构进行鉴定。方法 利用多级串联电喷雾质谱结合其它色谱方法对其结构进行分析。结果 分别鉴定为辽东槭木皂苷 V、辽东槭木皂苷 VII、辽东槭木皂苷 X。结论 3 个皂苷类化合物均为首次从该植物叶中得到。

关键词: 辽东槭木叶; 辽东槭木皂苷; 多级串联电喷雾质谱

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)09-0969-03

Identification of three saponins from leaves of *Aralia elata*

ZHANG Lei¹, WANG Zhi-cai¹, GUO Ming-quan², CHEN Yan-ping¹, MA Xing-yuan¹

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China; 2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: **Object** To determine the structures of three saponins isolated from leaves of *Aralia elata* (Miq.) Seem. **Methods** HPLC and electrospray ionization and tandem mass spectrometry were used for purification and structure identification. **Results** Three saponins were identified as congnunoside V, congnunoside VII, and congnunoside X. **Conclusion** These saponins are obtained from the leaves of *A. elata* for the first time.

Key words: leaves of *Aralia elata* (Miq.) Seem; congnunoside V; congnunoside VII; congnunoside X; electrospray ionization and tandem mass spectrometry

辽东槭木别名龙牙槭木, 俗称刺老芽 *Aralia elata* (Miq.) Seem, 为五加科槭木属植物^[1]。其性味

辛苦, 微毒。具有补气安神、强精滋肾、祛风活血、除湿止痛的功能。从 20 世纪 50 年代至今, 对该植物根

* 收稿日期: 2004-02-10

作者简介: 张雷(1975-), 女, 硕士, 讲师, 从事天然药物分析。

* 通讯作者 Tel: (0431) 5619467

Tel: (0431) 5619467