

小木通茎的化学成分研究(I)

闫利华¹, 徐丽珍¹, 邹志梅¹, 杨世林^{2,3*}

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094; 2. 中药制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330006; 3. 江西中医学, 江西 南昌 330006)

摘要:目的 研究小木通 *Clematis armandii* 茎的化学成分。方法 采用反复硅胶柱色谱分离, Sephadex LH-20 及重结晶等方法进行分离纯化, 根据波谱数据结合理化性质解析化合物结构。结果 从小木通的茎中分离得到 10 个化合物, 其结构分别鉴定为豆甾醇(I)、3 β -羟基豆甾-5, 22-二烯-7-酮(II)、5 α -豆甾烷-3 β , 6 α -二醇(III)、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷(IV)、胡萝卜苷(V)、葡萄糖(VI)、正二十二烷酸(VII)、5-羟甲基-2-咪喃醛(VIII)、3-甲氧基-4-羟基-苯甲酸(IX)和阿魏酸(X)。结论 除 V 外, 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 小木通; 川木通; 甾醇

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)03-0340-03

Chemical constituents from stems of *Clematis armandii* (I)YAN Li-hua¹, XU Li-zhen¹, ZOU Zhong-mei¹, YANG Shi-lin^{2,3*}

(1. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing, 100094, China; 2. National Pharmaceutical Engineering Center for Solid Preparation in Chinese Herbal Medicine, Nanchang 330006, China; 3. Jiangxi College of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China)

Key words: *Clematis armandii* Franch. *Caulis Clematidis Armandii*; steroids

小木通 *Clematis armandii* Franch. 为毛茛科铁线莲属植物, 主要分布于我国西南部省区, 为多年生常绿木质藤本。其干燥木质藤茎作为川木通入药, 具清热利尿、通经下乳之功效, 用于治疗水肿, 淋病, 小便不通, 关节痹痛, 经闭乳少等症^[1]。笔者对小木通的 95% 乙醇提取物进行了药理筛选, 发现其有较强的抗炎作用。已有的化学研究表明, 铁线莲属植物含有三萜皂苷、黄酮、木脂素、香豆素、生物碱等化学成分^[2]。为了寻找其有效成分, 阐明其药效物质基础, 更好地开发和利用铁线莲属植物资源, 本实验对小木通的化学成分进行了较为系统的研究。从小木通茎 95% 乙醇提取物的石油醚和氯仿萃取部分得到 10 个化合物, 分别鉴定为豆甾醇(I)、3 β -羟基豆甾-5, 22-二烯-7-酮(II)、5 α -豆甾烷-3 β , 6 α -二醇(III)、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷(IV)、胡萝卜苷(V)、葡萄糖(VI)、正二十二烷酸(VII)、5-羟甲基-2-咪喃醛(VIII)、3-甲氧基-4-羟基-苯甲酸(IX)和阿魏酸(X)。除 V 外, 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

熔点测定用 X-4 数字显微熔点测定仪, 核磁

用 Varian UNITY INOVA-600 型超导核磁共振仪, 质谱用 Micromass ZabSpec 磁质谱仪。溶剂均为分析纯, 为北京化工厂产品, 色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。植物样品于 1997 年采自云南, 由中国医学科学院药用植物研究所云南分所李再林教授鉴定。

2 提取和分离

小木通干燥藤茎 9.5 kg, 粉碎, 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h。回收乙醇, 将浓缩的提取物悬浮于水中, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取。将石油醚层(35 g)经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯溶剂系统梯度洗脱, 收集各馏分合并后得到 17 个组分(Fr A1~Fr A17)。Fr A5[(96:4)洗脱物]再经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯(98:2)洗脱得到化合物 VI(1.5 g); Fr A7[(91:9)洗脱物]经重结晶纯化得到化合物 I(4 g)。将氯仿层(50 g)经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯-甲醇系统梯度洗脱, 收集各馏分合并后得到 30 个组分(Fr B1~Fr B30)。Fr B14[(7:3:0.2)洗脱物]经硅胶柱色谱石油醚-丙酮(9:1)洗脱, 各部分再分别

收稿日期: 2006-07-28

作者简介: 闫利华(1980-), 女, 山西吕梁人, 在读博士, 研究方向为天然产物化学。 Tel: (010)62899705

E-mail: yanlh2829@hotmail.com

* 通讯作者: 杨世林 E-mail: yangshilin9705@hotmail.com

经 Sephadex LH-20 纯化得到化合物 I (10 mg)、Ⅷ (300 mg)、K (30 mg)、X (10 mg); Fr B18[(7:3:0.8)洗脱物]经硅胶柱色谱石油醚-丙酮(85:15)等度洗脱, Sephadex LH-20 纯化得到化合物 Ⅲ (5 mg); Fr B20[(7:3:1.2)洗脱物]进一步纯化得到化合物 IV (5 g)、V (3 g); 化合物 VI (15 mg) 从 Fr B26[(7:3:2.5)洗脱物]中纯化得到。

3 结构鉴定

化合物 I: $C_{29}H_{48}O$, 无色针晶。mp 142~144 °C; EI-MS m/z (%): 412(M^+ , 100), 397(11), 394(9), 379(10), 327(5), 300(40), 273(27), 271(50), 255(80), 231(20), 213(30); 1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 5.35(1H, t, $J=2.4$ Hz, H-6), 5.16(1H, dd, $J=15.0, 8.4$ Hz, H-22), 5.02(1H, dd, $J=15.0, 8.4$ Hz, H-23), 3.52(1H, m, H-3), 0.70(3H, s, CH_3 -18), 1.01(3H, s, CH_3 -19), 1.03(3H, d, $J=6.6$ Hz, CH_3 -21), 0.79(3H, d, $J=6.6$ Hz, CH_3 -26), 0.85(3H, d, $J=6.6$ Hz, CH_3 -27), 0.82(3H, t, $J=6.6$ Hz, CH_3 -29); ^{13}C -NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 I 为豆甾醇 (stigmasterol)。

化合物 Ⅱ: $C_{29}H_{46}O_2$, 无色针晶。mp 150~152 °C; EI-MS m/z (%): 426(M^+ , 100), 383(55), 314(70), 287(100), 283(63); 1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 5.69(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 5.18(1H, dd, $J=15.0, 8.4$ Hz, H-22), 5.03(1H, dd, $J=15.0, 8.4$ Hz, H-23), 3.68(1H, m, H-3), 0.70(3H, s, CH_3 -18), 1.21(3H, s, CH_3 -19), 1.03(3H, d, $J=6.6$ Hz, CH_3 -21), 0.80(3H, d, $J=6.0$ Hz, CH_3 -26), 0.85(3H, d, $J=6.0$ Hz, CH_3 -27), 0.82(3H, t, $J=7.2$ Hz, CH_3 -29); ^{13}C -NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道完全一致^[4], 故鉴定化合物 Ⅱ 为 3 β -羟基豆甾-5, 22-二烯-7-酮 (3 β -hydroxy-stigmast-5, 22-dien-7-one)。

化合物 Ⅲ: $C_{29}H_{52}O_2$, 无色片状结晶。mp 213~214 °C; EI-MS m/z (%): 432(M^+ , 100), 400(45), 233(56), 232(80), 214(20), 95(80), 81(50); 1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ : 3.59(1H, m, H-3), 3.43(1H, m, H-6), 0.65(3H, s, CH_3 -18), 0.81(3H, s, CH_3 -19), 0.92(3H, d, $J=7.2$ Hz, CH_3 -21), 0.85(3H, d, $J=6.6$ Hz, CH_3 -26), 0.82(3H, d, $J=6.6$ Hz, CH_3 -27), 0.84(3H, t, $J=6.6$ Hz, CH_3 -29); ^{13}C -NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 Ⅲ 为 5 α -豆甾烷-3 β , 6 α -二醇 (5 α -stig-

mastane-3 β , 6 α -diol)。

表 1 化合物 I~Ⅲ的 ^{13}C -NMR数据($CDCl_3$, 150 MHz)

Table 1 ^{13}C -NMR Data of compounds I-Ⅲ ($CDCl_3$, 150 MHz)

碳位	I	Ⅱ	Ⅲ	碳位	I	Ⅱ	Ⅲ
1	37.3	36.4	37.3	16	28.9	29.0	28.2
2	31.7	31.2	31.2	17	56.9	54.7	56.2
3	71.8	70.6	71.3	18	12.0	12.2	12.0
4	42.3	41.8	32.3	19	19.4	17.3	13.5
5	140.8	165.0	51.8	20	40.5	40.2	36.2
6	121.7	126.1	69.6	21	21.1	21.4	18.7
7	31.9	202.2	41.8	22	138.3	138.1	34.0
8	31.9	45.4	34.4	23	129.3	129.5	26.2
9	50.2	50.0	53.9	24	51.2	51.2	45.9
10	36.5	38.3	36.3	25	31.9	31.9	29.3
11	21.2	21.2	21.2	26	19.0	19.0	19.8
12	39.7	38.6	39.9	27	21.2	21.1	19.1
13	42.2	43.0	42.6	28	25.4	25.4	23.1
14	56.0	50.1	56.2	29	12.2	12.3	12.1
15	24.4	26.4	24.2				

化合物 IV: $C_{35}H_{58}O_6$, 白色无定型粉末。mp 281~283 °C; EI-MS m/z (%): 412[M^+]; FAB-MS m/z : 597[$M+Na$] $^+$ 。其与豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷对照品混合熔点不下降, 用 TLC 鉴别, 其 R_f 值和对照品完全一致。故鉴定化合物 IV 为豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (stigmasterol-3-O- β -D-glucopyranoside)。

化合物 V: $C_{35}H_{60}O_6$, 白色无定型粉末。mp 295~297 °C; EI-MS m/z : 414[M^+], FAB-MS m/z : 599[$M+Na$] $^+$ 。其与胡萝卜苷对照品混合熔点不下降, 用 TLC 鉴别, 其 R_f 值和对照品完全一致。故鉴定化合物 V 为胡萝卜苷 (daucosterol)。

化合物 VI: $C_6H_{12}O_6$, 白色结晶性粉末, 易溶于水。mp 145~147 °C; 其与葡萄糖对照品混合熔点不下降, 用 TLC 鉴别, 喷以 α -萘酚-浓硫酸显紫红色斑点, 且 R_f 值和对照品完全一致, 故鉴定化合物 VI 为葡萄糖 (glucose)。

化合物 VII: $C_{22}H_{44}O_2$, 白色片状结晶。mp 62~64 °C; EI-MS m/z (%): 340(M^+ , 100), 326(15), 312(30)等一系列递减 14 的碎片; 73(90), 129(60), 185(30), 241(20)等一系列相差 56 的含羧基碎片, 以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 VII 为正二十二烷酸 (docosanoic acid)。

化合物 VIII: $C_8H_6O_3$, 黄色油状液体。EI-MS、 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献报道一致^[7,8], 故鉴定化合物 VIII 为 5-羟甲基-2-呋喃醛 (5-hydroxymethyl-2-furaldehyde)。

化合物 IX: $C_8H_8O_4$, 无色针晶。mp 182~184

℃;EI-MS、¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道一致^[9],故鉴定化合物Ⅺ为3-甲氧基-4-羟基-1-苯甲酸(3-methoxy-4-hydroxy-benzoic acid)。

化合物X:C₁₀H₁₀O₄,无色针晶。mp 136~137℃;EI-MS、¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道一致^[10],鉴定化合物X为阿魏酸(ferulic acid)。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.
- [2] Huang W W. Advances in studies on chemical constituents and pharmacological effects of *Clematis* L. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(3): 285-288.
- [3] Zhang X Q, Qi J, Ye W C, et al. Chemical constituents from *Xanthium sibiricum* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2004, 35(5): 404-405.
- [4] Liu R, Gu Q Q, Cui C B, et al. Chemical constituents of *Schefflera venulosa* and their antitumor activities [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36(3): 328-332.
- [5] Cui Y L, Mu Q, Hu C Q. Studies on the chemical constituents of *Caragana rosea* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2004, 39(3): 173-175.
- [6] Qiao C F, Hao X J, Wang Z T, et al. Studies on chemical constituents of *Alpinia jiangnanfen* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2002, 27(2): 130-131.
- [7] Hajj T E, Masroua A, Martin J C, et al. Synthèse de l'hydroxyméthyl-5 furanne carboxaldéhyde-2 et de ses dérivés par traitement acide de sucres sur résins échangeuses d'ions [J]. *Bull Soc Chim Fr*, 1987, 5: 857-861.
- [8] Hearn M T W. Carbon-13 chemical shifts in some substituted furans and thiophenes [J]. *Aust J Chem*, 1976, 29: 107-113.
- [9] Tan J J, Jiang S H, Zhu D Y. Studies on the chemical constituents of *Pleurospermum lindleyanum* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2005, 17(3): 267-271.
- [10] Yang B H, Zhang W D, Gu Z B, et al. Studies on chemical constituents in bark of *Larix olgensis* var. *koreana* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(4): 270-272.

苗药地瓜藤化学成分的研究

关永霞^{1,2}, 杨小生^{1*}, 佟丽华², 杨波², 郝小江¹

(1. 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 佳木斯大学, 黑龙江 佳木斯 154002)

摘要:目的 研究苗药地瓜藤 *Ficus tikoua* Bur 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 等色谱技术分离纯化, 根据理化性质及色谱数据鉴定结构。结果 从地瓜藤乙醇提取物的石油醚萃取部分分得 4 个化合物, 分别为 4-豆甾烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, I)、佛手内酯(bergapten, II)、β-香树脂醇(β-amyrin, III)、β-谷甾醇(β-sitosterol, IV); 从乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部分分得 5 个化合物, 分别是香豆酸甲酯(methyl *p*-coumarate, V)、咖啡酸甲酯(caffeic acid methyl ester, VI)、尿囊素(allantoin, VII)、齐墩果酸(oleanolic acid, VIII)和胡萝卜苷(daucosterol, IX)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分得。

关键词: 地瓜藤; 榕属; 4-豆甾烯-3-酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)03-0342-03

Chemical constituents in *Ficus tikoua* of Miao nationality

GUAN Yong-xia^{1,2}, YANG Xiao-sheng¹, TONG Li-hua², YANG Bo², HAO Xiao-jiang¹

(1. The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Jiamusi University, Jiamusi 154002, China)

Key words: *Ficus tikoua* Bur; *Ficus* L.; stigmast-4-en-3-one

地瓜藤 *Ficus tikoua* Bur 系桑科榕属植物^[1], 多年生落叶匍匐灌木, 全株有乳汁, 产于广西、贵州、湖南等地, 在贵州作为苗族习用药材。地瓜藤味苦、性寒, 清热利湿、活血通络、解毒消肿, 主治肺热咳嗽、痢疾、小儿消化不良、风湿疼痛、带下、跌打损伤^[1]。国内外对该属植物的药理学研究表明, 该属植物具有降血糖、松弛平滑肌、抗肿瘤、抗菌等作用^[2], 表明

该属植物具有潜在的药用价值。为了有效地开发利用这一民族药资源, 本实验对其化学成分进行了较为系统的研究, 分离得到了 9 个化合物, 经过鉴定分别为 4-豆甾烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, I)、佛手内酯(bergapten, II)、β-香树脂醇(β-amyrin, III)、β-谷甾醇(β-sitosterol, IV)、香豆酸甲酯(methyl *p*-coumarate, V)、咖啡酸甲酯(caffeic acid methyl es-

收稿日期: 2006-06-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30460150), 国家重大基础研究前期研究专项(973 前期)(2004CCA03800)

* 通讯作者 杨小生 E-mail: yang_xiaosheng@yahoo.com