

- [3] 国家中医药管理局中华本草委员会. 中华本草 [M]. 第七册. 第十九卷. 上海: 上海科学技术出版社, 2004.
- [4] 余振喜, 王钢力, 林瑞超, 等. 萝卜素化学成分的分离 I [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(8): 656-658.
- [5] 薛恒跃, 王钢力, 李 萍, 等. 萝卜素化学成分的分离 IV [J]. 中国药理学杂志, 2008, 43(10): 739-741.
- [6] Kumar R, Bhan S, Kalla A K, et al. 28-Norolean-16, 21-diene triterpenes from *Phlomis spectabilis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(8): 2797-2799.
- [7] Damtoft S, Jensen S R, Nielsen B J. ^{13}C -NMR and ^1H -NMR spectroscopy as a tool in the configurational analysis of iridoid glucosides [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(12): 2717-2732.

小果菝葜化学成分的研究

张红生¹, 康利平¹, 邹 鹏¹, 韩立峰², 熊呈琦¹, 赵 阳¹, 谭大维¹, 马百平^{1*}, 文德鉴³

(1. 军事医学科学院 放射与辐射医学研究所, 北京 100850; 2. 天津中医药大学, 天津 300193;

3. 湖北民族学院, 湖北 恩施 445000)

摘要:目的 研究小果菝葜 *Smilax davidiana* 的化学成分。方法 采用 60%乙醇回流提取, 大孔吸附树脂 SP825、Sephadex L H-20、硅胶和 ODS 柱色谱, 以及制备 HPLC 等方法进行分离纯化, 并根据化合物的光谱数据鉴定其结构。结果 从小果菝葜中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为白藜芦醇 (I)、反式白藜芦醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (II)、顺式白藜芦醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (III)、槲皮素-3-O-α-L-吡喃鼠李糖苷 (IV)、3-O-α-L-吡喃鼠李糖苷 (V)、儿茶素 (VI)、表儿茶素 (VII)、1-O-苄基-α-L-吡喃鼠李糖基 (1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (VIII)、1-O-苄基-α-L-吡喃鼠李糖基 (1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (IX)、1-O-苄基-β-D-吡喃鼠李糖基 (1→2)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (X)、2, 4, 6-三羟基苯乙酮-2, 4-二-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (XI)、3-甲基-正丁醇-1-O-α-L-吡喃鼠李糖基 (1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (XII)。结论 化合物 V、VIII—X 和 XII 为首次从菝葜属植物中分离得到, 化合物 I—IV、VI、VII 和 XI 为首次从该植物中分离得到。

关键词:小果菝葜; 百合科; 结构鉴定

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)01-0011-04

Chemical constituents from *Smilax davidiana*

ZHANG Hong-sheng¹, KANG Li-ping¹, ZOU Peng¹, HAN Li-feng², XIONG Cheng-qi¹,

ZHAO Yang¹, TAN Da-wei¹, MA Bai-ping¹, WEN De-jian³

(1. Institute of Radiation Medicine, Academy of Military Medical Sciences, Beijing 100850, China; 2. Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China; 3. Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Smilax davidiana*. **Methods** The compounds were extracted with 60% alcohol, isolated by repeated column chromatography on macroporous adsorptive resins SP825, Sephadex L H-20, silica gel, ODS and preparative HPLC, and their structures were elucidated by the spectroscopic methods. **Results** Twelve compounds were isolated and identified as resveratrol (I), *trans*-resveratrol-3-O-β-D-glucopyranoside (II), *cis*-resveratrol-3-O-β-D-glucopyranoside (III), quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside (IV), 3-O-methoxyl-quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside (V), catechin (VI), epicatechin (VII), 1-O-benzyl-α-L-rhamnopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside (VIII), 1-O-phenethyl-α-L-rhamnopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside (IX), 1-O-phenethyl-β-D-apiofuranosyl-(1→2)-β-D-glucopyranoside (X), 2, 4, 6-trihydroxyacetophenone-2, 4-di-O-β-D-glucopyranoside (XI), and 3-methyl-butanol-1-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside (XII). **Conclusion** Compounds V, VIII—X, and XII are obtained from the plants of *Smilax* L. for the first time, and compounds I—IV, VI, VII, and XI are isolated from *S. davidiana* for the first time.

Key words: *Smilax davidiana* A. DC.; Liliaceae; structure identification

①收稿日期: 2008-07-20

作者简介: 张红生 (1978—), 河南开封人, 军事医学科学院 2005 级硕士研究生, 研究方向为中草药有效成分研究。

Tel: (010) 66932247 E-mail: zhanghongs@sina.com

*通讯作者 马百平 Tel/Fax: (010) 66930265 E-mail: ma_bp@sohu.com

菝葜属植物种类较多,我国约有60种和一些变种,分布于华东及广西、湖南、湖北、河南等地区,资源丰富。目前,菝葜属药用植物主要为菝葜和土茯苓两类药材,但是同属多植物混用现象比较严重,因此有必要对混杂代用品进行化学成分以及药理学方面的研究。药用菝葜均为根茎入药,具有祛风利湿、解毒消肿的作用,主要用于治疗关节风湿痛、乳糜尿、癌肿以及妇科炎症等^[1,2]。国内外学者对本属植物的化学成分和药理活性研究报道较多^[3~6],但未见有关小果菝葜的研究报道。为了更好开发利用菝葜属植物资源,笔者对采集的几种菝葜进行了活性筛选,结果表明小果菝葜60%乙醇提取物具有促进细胞增殖的作用,为了阐述其活性成分,本实验对小果菝葜60%乙醇提取物进行了较为系统的化学成分研究,从中分离了12个化合物,并利用MS、¹H-NMR和¹³C-NMR等波谱技术进行了结构鉴定。

1 仪器与材料

Micromass ZabSpec 高分辨磁质谱仪。Varian^{UNITY} INOVA 600 超导核磁共振谱仪。高效液相色谱仪为 Waters 2695 Alliance Separations Module, Empower Pro 工作站;色谱柱: Apollo C₁₈ 柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm);检测器: Alltech ELSD 2000, 温度: 100 °C, 气流量: 2.4 L/min;制备液相色谱仪为浙大智达 N 2000 工作站, ASI Solvent Delivery Module;色谱柱: Lichrospher C₁₈ 柱(250 mm × 10 mm, 10 μm);检测器: RI Detector K 2301;柱色谱大孔吸附树脂 SP825(日本三菱公司);开放 C₁₈ 柱色谱填料为 ODS-A(12 nm, 50 μm, 日本 YMC 公司);Sephadex LH-20(瑞典 Pharmacia);薄层色谱硅胶 H 和薄层色谱用硅胶板 GF₂₅₄(青岛海洋化工厂);薄层显色: 10% 硫酸乙醇溶液;所用试剂均为分析纯。

小果菝葜药材 2005 年由湖北民族学院医学院文德鉴讲师采于湖北省恩施, 经天津中医药大学李天祥讲师鉴定为菝葜属植物小果菝葜 *Smilax davidiana* A. DC., 标本存放于天津中医药大学标本馆。

2 提取与分离

小果菝葜根茎 19 kg, 切片, 60% 乙醇回流提取 3 次, 减压回收乙醇, 离心, 上清液通过大孔吸附树脂 SP825 柱色谱, 依次用 10%、35%、85% 和 95% 乙醇梯度洗脱, 收集 35% 和 85% 乙醇部分, 浓缩干燥, 得 Fr. A (177.4 g) 和 Fr. B (70.2 g)。取 Fr. A (70 g) 通过硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇-水(70 : 15 : 1) 为洗脱剂, 薄层色谱检测, 合并浓缩得 Fr. A₁ ~

Fr. A₆, Fr. A₃ 通过薄层制备色谱, 氯仿-甲醇-水-甲酸(70 : 25 : 2 : 2) 上行展开, 得化合物 I(30 mg); Fr. A₄ 通过 ODS 柱色谱, 甲醇-水(35 : 65) 为洗脱剂, 得化合物 II(5.5 mg) 和 III(3.4 mg); Fr. A₅ 通过硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇-水(70 : 20 : 1) 为洗脱剂, 得化合物 IV(21 mg) 和 V(25 mg)。取 Fr. B (70 g) 通过硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇-水(70 : 25 : 2) 为洗脱剂, 薄层色谱显色, 合并浓缩得到 Fr. B₁ ~ Fr. B₅, Fr. B₁ 通过 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 氯仿-甲醇(3 : 7) 为洗脱剂, 再通过制备液相色谱, 甲醇-水(23 : 77) 为流动相, 得化合物 VI(12 mg) 和 VII(11 mg); Fr. B₂ 通过 ODS 柱色谱, 乙腈-水(15 : 85) 为洗脱剂, 得化合物 VIII(38 mg) 和 IX(16 mg); Fr. B₃ 通过 ODS 柱色谱, 乙腈-水(12 : 88) 为洗脱剂, 得化合物 X(45 mg) 和 XI(19 mg); Fr. B₄ 通过 ODS 柱色谱, 乙腈-水(11 : 89) 为洗脱剂, 得化合物 XII(17 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 浅黄色粉末, 分子式: C₁₄H₁₂O₃; FAB-MS (positive mode) m/z : 228.0 [M]⁺; ¹H-NMR(C₅D₅N, 600 MHz) δ: 7.53(2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 7.35(1H, d, J = 16.8 Hz, H-b), 7.23(1H, d, J = 16.8 Hz, H-a), 7.19(2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 7.17(2H, d, J = 2.0 Hz, H-2, 6), 7.02(1H, d, J = 2.0 Hz, H-4); ¹³C-NMR(C₅D₅N, 150 MHz) δ: 160.6(C-3, 5), 159.0(C-4'), 140.9(C-1), 129.2(C-1'), 129.0(C-a), 128.6(C-2', 6'), 126.9(C-b), 116.6(C-3', 5'), 105.9(C-2, 6), 103.5(C-4)。以上数据与文献一致^[7], 确定其结构为 3, 5, 4'-三羟基芪, 即白藜芦醇。

化合物 II: 灰白色粉末, 分子式: C₂₀H₂₂O₈; FAB-MS (positive mode) m/z : 390.0 [M]⁺; ¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 600 MHz) δ: 7.39(2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 7.02(1H, d, J = 16.2 Hz, Hb), 6.85(1H, d, J = 16.2 Hz, Ha), 6.75(2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.72(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.56(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.33(1H, d, J = 2.5 Hz, H-4), 4.89(1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ: 158.8(C-3), 158.3(C-5), 157.3(C-4'), 139.3(C-1), 129.9(C-2'), 128.5(C-6'), 127.9(C-b), 127.6(C-a), 125.2(C-1'), 115.5(C-3'), 115.0(C-5'), 109.0(C-6), 107.2(C-2), 102.7(C-4), 100.7(C-1''), 77.1(C-5''), 76.8(C-3''), 73.2(C-2''), 69.7(C-4''), 60.9(C-6'')。以上氢谱数

据中 Ha、Hb 的 $J_{a,b}$ 值为 16.2 Hz, 显示其为反式产物, 波谱数据与文献一致^[8], 确定其结构为反式白藜芦醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 III 灰白色粉末, 分子式: $C_{20}H_{22}O_8$; FAB-MS (positive mode) m/z : 391.0 $[M+H]^+$; 1H -NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 7.07 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.64 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, J = 12.6 Hz, Hb), 6.38 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.33 (1H, d, J = 12.6 Hz, Ha), 6.31 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.29 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-4), 4.64 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 158.5 (C-3), 158.1 (C-5), 156.7 (C-4'), 138.9 (C-1), 129.9 (C-1'), 129.8 (C-b), 127.9 (C-2'), 127.6 (C-6'), 127.3 (C-a), 115.0 (C-3'), 115.0 (C-5'), 109.0 (C-6), 107.3 (C-2), 102.5 (C-4), 100.6 (C-1''), 76.8 (C-5''), 76.5 (C-3''), 73.1 (C-2''), 69.4 (C-4''), 60.4 (C-6'')。以上氢谱数据中 Ha、Hb 的 $J_{a,b}$ 值为 12.6 Hz, 显示其为顺式产物, 波谱数据与文献一致^[8], 确定其结构为顺式白藜芦醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 IV: 黄色无定形粉末, 分子式: $C_{21}H_{20}O_{11}$; FAB-MS (positive mode) m/z : 449.2 $[M+H]^+$; 1H -NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 7.30 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2'), 7.26 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.26 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 177.6 (C-4), 164.8 (C-7), 161.3 (C-5), 157.9 (C-9), 156.5 (C-2), 148.5 (C-4'), 145.3 (C-3'), 134.1 (C-3), 121.1 (C-1'), 120.7 (C-6'), 115.6 (C-2'), 115.5 (C-5'), 103.9 (C-10), 101.8 (C-1''), 98.9 (C-6), 93.7 (C-8), 71.2 (C-4''), 70.6 (C-3''), 70.3 (C-2''), 70.0 (C-5''), 17.5 (C-6'')。以上数据与文献一致^[9], 确定其结构为槲皮素-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 V: 黄色无定形粉末, 分子式: $C_{22}H_{22}O_{11}$; 1H -NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 7.43 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 7.39 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6'), 6.93 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.43 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 5.29 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-1''), 3.85 (3H, s, -OCH₃); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 177.6 (C-4), 164.4 (C-7), 161.2 (C-5), 157.1 (C-9), 156.5 (C-2), 149.5 (C-4'), 147.2 (C-3'), 134.2 (C-

3), 122.5 (C-1'), 120.6 (C-6'), 115.4 (C-2'), 112.7 (C-5'), 104.0 (C-10), 101.7 (C-1''), 98.7 (C-6), 93.8 (C-8), 71.1 (C-4''), 70.6 (C-3''), 70.0 (C-2''), 70.4 (C-5''), 17.4 (C-6''), 55.7 (-OCH₃)。根据以上核磁数据, 结合文献^[9], 确定其结构为 3'-甲氧基槲皮素-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 VI: 灰白色粉末, 分子式: $C_{15}H_{14}O_6$; FAB-MS (positive mode) m/z : 290.0 $[M]^+$; 1H -NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 6.71 (1H, s, H-2'), 6.67 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-6'), 6.58 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5'), 5.86 (1H, d, J = 1.4 Hz, H-6), 5.67 (1H, d, J = 1.4 Hz, H-8), 4.46 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-2), 3.80 (1H, m, H-3), 2.64 (1H, dd, J = 15.6, 4.8 Hz, H-4a), 2.34 (1H, dd, J = 15.6, 7.8 Hz, H-4b); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 156.4 (C-7), 156.1 (C-5), 155.3 (C-9), 144.8 (C-3', 4'), 130.5 (C-1'), 118.4 (C-6'), 115.0 (C-5'), 114.5 (C-2'), 99.0 (C-10), 95.1 (C-6), 93.8 (C-8), 81.0 (C-2), 66.3 (C-3), 27.8 (C-4)。以上数据与文献一致^[10], 确定其结构为儿茶素。

化合物 VII: 灰黄色粉末, 分子式: $C_{15}H_{14}O_6$; FAB-MS (positive mode) m/z : 291.0 $[M+H]^+$; 1H -NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 6.87 (1H, s, H-2'), 6.65 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-6'), 6.63 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-5'), 5.88 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 5.70 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 4.72 (1H, s, H-2), 3.99 (1H, m, H-3), 2.67 (1H, dd, J = 16.2, 4.2 Hz, H-4a), 2.47 (1H, dd, J = 18.6, 4.2 Hz, H-4b); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 156.5 (C-9), 156.2 (C-7), 155.7 (C-5), 144.8 (C-3'), 144.5 (C-4'), 130.5 (C-1'), 117.9 (C-6'), 114.9 (C-5'), 114.7 (C-2'), 98.4 (C-10), 95.0 (C-6), 94.0 (C-8), 78.2 (C-2), 64.9 (C-3), 28.2 (C-4)。以上数据与文献一致^[10], 确定其结构为表儿茶素。

化合物 VIII: 浅黄色粉末, 分子式: $C_{19}H_{28}O_{10}$; FAB-MS (positive mode) m/z : 417.1 $[M+H]^+$; 1H -NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 7.39 (2H, d, J = 7.2 Hz, H-2, 6), 7.34 (2H, m, H-3, 5), 7.28 (1H, m, H-4), 4.76 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-7a), 4.55 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-7b), 4.21 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 4.64 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 137.8 (C-1), 128.1 (C-2, 6), 127.8 (C-3, 5), 127.2 (C-4), 70.7 (C-7), 101.9 (C-1'), 73.4 (C-2'), 75.5 (C-3'), 69.5 (C-

4¹), 76.6(C-5¹), 67.1(C-6¹), 100.9(C-1¹), 70.2(C-2¹), 70.5(C-3¹), 72.0(C-4¹), 68.3(C-5¹), 17.9(C-6¹)。以上数据与文献一致^[11], 确定其结构为 1'- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 IX: 浅黄色粉末, 分子式: $C_{20}H_{30}O_{10}$; FAB-MS(positive mode) m/z : 431.1 $[M + H]^+$; 1H -NMR(DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 7.27(4H, m, H-2, 3, 5, 6), 7.18(1H, m, H-4), 3.16(1H, m, H-7a), 2.98(1H, m, H-7b), 3.89(1H, m, H-8a), 3.68(1H, m, H-8b), 4.18(1H, d, J = 7.8 Hz, H-1¹), 4.59(1H, d, J = 1.0 Hz, H-1¹), 1.12(3H, d, J = 6.0 Hz, H-6¹); ^{13}C -NMR(DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 138.7(C-1), 128.8(C-2, 6), 128.1(C-3, 5), 125.9(C-4), 70.6(C-8), 35.7(C-7), 102.9(C-1¹), 73.3(C-2¹), 75.3(C-3¹), 69.4(C-4¹), 76.6(C-5¹), 66.9(C-6¹), 100.7(C-1¹), 70.2(C-2¹), 70.5(C-3¹), 72.0(C-4¹), 68.3(C-5¹), 17.9(C-6¹)。结合文献[11, 12], 确定其结构为 1'- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 X: 白色粉末, 分子式: $C_{19}H_{28}O_{10}$; FAB-MS(positive mode) m/z : 417.1 $[M + H]^+$; 1H -NMR(DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 7.27(4H, brs, H-2, 3, 5, 6), 7.19(1H, m, H-4), 3.26(2H, m, H-7a, 7b), 3.91(1H, m, H-8a), 3.68(1H, m, H-8b), 4.18(1H, d, J = 7.8 Hz, H-1¹), 4.86(1H, brs, H-1¹); ^{13}C -NMR(DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 138.7(C-1), 128.8(C-2, 6), 128.2(C-3, 5), 126.0(C-4), 70.1(C-8), 35.6(C-7), 102.8(C-1¹), 73.3(C-2¹), 75.5(C-3¹), 69.5(C-4¹), 76.6(C-5¹), 63.1(C-6¹), 109.2(C-1¹), 75.8(C-2¹), 78.7(C-3¹), 67.6(C-4¹), 73.2(C-5¹)。以上数据与文献一致^[12], 确定其结构为 1'- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 XI: 白色粉末, 分子式: $C_{20}H_{28}O_{14}$; FAB-MS(positive mode) m/z : 493.1 $[M + H]^+$; 1H -NMR(DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 6.34(1H, d, J = 1.8 Hz, H-3), 6.14(1H, d, J = 1.8 Hz, H-5), 5.01(1H, d, J = 7.8 Hz, H-1¹), 4.98(1H, d, J = 7.8 Hz, H-1¹), 2.66(3H, s, H-8); ^{13}C -NMR(DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 203.6(C-7), 164.6(C-6), 163.2(C-4), 160.3(C-2), 106.6(C-1), 100.4(C-1¹), 99.1(C-1¹), 97.3(C-5), 94.2(C-3), 77.1(C-5¹), 77.0(C-5¹), 76.6(C-3¹), 76.4(C-3¹), 73.1(C-2¹), 72.9(C-2¹), 69.8(C-4¹), 69.7(C-4¹), 60.8(C-6¹), 60.7(C-

6¹), 33.1(C-8)。以上数据与文献一致^[13], 确定其结构为 2,4,6-三羟基苯乙酮-2,4-二-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 XII: 浅黄色粉末, 分子式: $C_{17}H_{32}O_{10}$; FAB-MS(positive mode) m/z : 397.2 $[M + H]^+$; 1H -NMR(DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 4.57(1H, d, J = 4.8 Hz, H-1¹), 4.07(1H, d, J = 5.4 Hz, H-1¹), 3.78(2H, m, H-1), 3.14(2H, m, H-2), 1.67(1H, m, H-3), 1.12(3H, d, J = 6.0 Hz, H-6¹), 0.84(6H, d, J = 6.0 Hz, H-4, 5); ^{13}C -NMR(DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 102.8(C-1¹), 100.9(C-1¹), 76.7(C-5¹), 75.3(C-3¹), 73.3(C-2¹), 71.9(C-4¹), 70.6(C-3¹), 70.5(C-2¹), 70.2(C-4¹), 68.3(C-5¹), 67.1(C-1), 66.8(C-6¹), 38.1(C-2), 24.3(C-3), 22.5(C-4), 22.4(C-5), 17.9(C-6¹)。根据以上波谱数据, 结合文献[11], 确定其结构为 3-甲基-正丁醇-1-O- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

致谢: 天津中医药大学标本馆李天祥讲师鉴定药材, 军事医学科学院仪器测试分析中心薛燕和陈合兵老师进行质谱和核磁共振测试。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院 中药大辞典 [M]. 第4版. 上海: 上海科学技术出版社, 1996.
- [2] 阮金兰, 邹健, 蔡亚玲. 菝葜的抗炎活性成分研究 [J]. 医药导报, 2005, 24(8): 670-672.
- [3] 刘虎歧, 高锦明, 邱明华, 等. 菝葜属的生物学和化学研究进展 [J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13(1): 90-93.
- [4] Bernardo R R, Pinto V A, Parente P J. Steroidal saponins from *Smilax officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(2): 465-469.
- [5] 吕永宁, 陈东升, 邓俊刚, 等. 菝葜对小鼠佐剂性关节炎作用的研究 [J]. 中药材, 2003, 26(5): 344-346.
- [6] Shu X S, Gao Z H, Yang X L. Anti-inflammatory and antinociceptive activities of *Smilax china* L. aqueous extract [J]. *J Ethnopharmacol*, 2006, 103(3): 327-332.
- [7] 巨勇, 杜牧, 贾忠建, 等. 防己叶菝葜化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1993, 18(10): 611-613.
- [8] 华燕, 周建于, 倪伟, 等. 虎杖的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13(6): 16-18.
- [9] 张琳, 金媛媛, 田景奎. 田基黄的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(5): 341-344.
- [10] Ban J Y, Jeon S Y, Bae K, et al. Catechin and epicatechin from *Smilax china* rhizome protect cultured rat cortical neurons against amyloid β protein (25-35)-induced neurotoxicity through inhibition of cytosolic calcium elevation [J]. *Life Sci*, 2006, 79(24): 2251-2259.
- [11] Hamerski L, Bomm M D, Silva D H S, et al. Phenylpropanoid glucosides from leaves of *Coussarea hydrangeifolia* (Rubiaceae) [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(16): 1927-1932.
- [12] Murakami T, Kohno K, Ninomiya K, et al. Medicinal foodstuffs. XXV. ¹Hepatoprotective principle and structures of ionone glucoside, phenethyl glycosides flavonol oligoglycosides from young seedpods of garden peas, *Pisum sativum* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(8): 1003-1008.
- [13] 袁久志, 窦德强, 陈英杰, 等. 土茯苓酚苷类成分研究 [J]. 中草药, 2004, 35(9): 967-969.