

- [12] Shengmin S, Karen L, Woo SJ, et al. Antioxidative phenolic compounds isolated from almond skins (*Prunus amygdalus* Batsch) [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(8): 2459-2463.
- [13] Yukihiro G, Masaaki S, Ushio S. Inhibitors of prostaglandin biosynthesis from *Mucuna birdwoodiana* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(7): 2675-2677.
- [14] Ludwig B C A, Hassan M S, Robert J J C L, et al. Isolation of vomifolol and dihydrovomifolol from *Cannabis* [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15: 830-831.
- [15] Rolf A, Lennart N L. Monoaryl and cyclohexenone glycosides from needles of *Pinus sylvestris* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(2): 559-562.
- [16] Holger K, Cornelia W, Jurgen G, et al. 2-Hydroxy-2, 6, 10, 10-tetramethyl-1-oxaspiro [4.5] dec-6-en-8-one: precursor of 8, 9-dehydrotheaspirone in white-fleshed nectarines [J]. *J Agric Food Chem*, 1997, 45(4): 1309-1313.
- [17] 杨燕军, 舒惠一, 闵知大. 巴戟天和恩施巴戟的蒽醌化合物 [J]. *药学报*, 1992, 27(5): 358-364.

绵萆薢化学成分研究

姜 哲¹, 李雪征², 李 宁³, 金光洙^{*}

(1. 延边大学附属医院, 吉林 延吉 133000; 2. 延边大学药学院, 吉林 延吉 133000;
3. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:目的 研究绵萆薢 *Dioscorea septemloba* 的化学成分。方法 用乙醇提取, 石油醚、醋酸乙酯萃取, 反复硅胶柱色谱技术分离纯化, 根据理化性质, 气质联用分析和光谱数据比较鉴定化学结构。结果 分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 4, 8-二甲基-1, 7-壬二烯(), 5-异丙基-2, 8-二甲基环癸酮(), 3, 7-二甲基-6-辛烯-1-醇甲酯(), 十二酸甲酯(), *N, N*⁴-二硝基-1, 2-环己二胺(), 1-辛炔-4-醇(), β -谷甾醇(), 棕榈酸(), 豆甾醇(), 6, 7-二羟基-2-甲氧基-1, 4-菲二酮(), 薯蓣皂苷元(), 鲁可斯皂苷元(), 豆甾醇-3-*O*- β -D-葡萄糖苷()。结论 化合物 ~ 、 、 、 、 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 绵萆薢; 6, 7-二羟基-2-甲氧基-1, 4-菲二酮; 鲁可斯皂苷元

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2009)07-1024-03

Chemical constituents in *Dioscorea septemloba*

JIANG Zhe¹, LI Xue-zheng², LI Ning³, JIN Guang-zhu^{*}

(1. Hospital of Yanbian University, Yanji 133000, China; 2. College of Pharmacy, Yanbian University, Yanji 133000, China;
3. Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract : Objective To study the chemical constituents of *Dioscorea septemloba*. **Methods** The compounds were isolated by GC-MS and chromatography on silica gel column and identified on the basis of physico-chemical constants and spectral analysis. **Results** Thirteen compounds were isolated and their structures were identified as 4, 8-dimethyl-1, 7-nonadiene (), 5-isopropyl-2, 8-dimethylcyclodeca (), 3, 7-dimethyl-6-octen-1-ol-formate (), dodecanoic acid methyl ester (), *N, N*⁴-dinitro-1, 2 cyclohexanddiamine (), 1-octyn-4-ol (), β -sitosterol (), palmitic acid (), stigmasterol (), 6, 7-dihydroxy-2-methoxy-1, 4-phenanthrenedione (), diosgenin (), ruscogenin (), and stigmasterol-3-*O*- β -D-glucoside (). **Conclusion** Compounds — , , , and are obtained from this plant for the first time.

Key words : *Dioscorea septemloba* Thunb. ; 6, 7-dihydroxy-2-methoxy-1, 4-phenanthrenedione; ruscogenin

绵萆薢为绵萆薢 *Dioscorea septemloba* Thunb.
及福州薯蓣 *D. futschauensis* Uline ex R. Knuth

的干燥根茎, 分布于我国浙江西部至南部、江西、福建、湖北西南部、湖南、广东北部、广西东北部。绵萆

* 收稿日期: 2008-11-16

基金项目: 吉林省科技厅重点项目 (20050909)

作者简介: 姜 哲, 男 (朝鲜族), 吉林延吉人, 延边大学附属医院药剂科主管药师, 主要从事天然药物化学及临床药学工作。

Tel.: (0433) 2670042 E-mail: jingzhe95@yahoo.com.cn

* 通讯作者 金光洙 E-mail: gzjin@ybu.edu.cn

蕨作为一传统中药,具有祛风利湿作用,主治风湿顽痹、腰膝疼痛、小便不利、湿热疮毒^[1]。笔者在抗肿瘤活性筛选时发现绵萆薢甲醇提取物低极性部分具有明显的抗肿瘤活性,因此对石油醚提取物和醋酸乙酯提取物进行了成分研究,分离得到化合物为 4,8-二甲基-1,7-壬二烯()、5-异丙基-2,8-二甲基环癸酮()、3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇甲酯()、十二酸甲酯()、*N,N*′-二硝基-1,2-环己二胺()、1-辛炔-4-醇()、 β -谷甾醇()、棕榈酸()、豆甾醇()、6,7-二羟基-2-甲氧基-1,4-萘二酮()、薯蓣皂苷元()、鲁可斯皂苷元()、豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷(),其中化合物 ~ 、 、 和 为首次从该植物中分得。

1 仪器和材料

核磁共振光谱用 JEOL JNM A500(¹H-NMR, 500 MHz, ¹³C-NMR, 125 MHz) 型核磁共振仪测定(TMS 内标); EIMS 用 JEOL JMS700(direct inlet, 70 eV) 质谱仪和 VG7070 型质谱仪测定;熔点用 WC-1 型显微熔点测定仪测定;TLC 用硅胶 GF₂₅₄;柱色谱硅胶(200~300 目)均系青岛海洋化工厂生产;试剂规格均为分析纯;实验用药材产地湖南,购于延边医药公司,由延边大学药学院刘永镇教授鉴定为绵萆薢 *D. septemloba* Thunb.。

2 提取与分离

绵萆薢(3.2 kg) 95%乙醇加热回流提取 3 次,每次 3 h,合并醇提液,减压回收乙醇至无醇味,得醇浸膏,用适量水溶解,依次用石油醚、醋酸乙酯萃取,回收溶剂,分得石油醚、醋酸乙酯提取物及水相残余部分。石油醚提取物经反复硅胶柱色谱,分别用不同比例的石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,洗脱物分别进行 GC-MS 分析得到化合物 ~ 和重结晶处理得到化合物 ~ 。醋酸乙酯提取物经反复硅胶柱色谱,分别用不同比例的氯仿-甲醇梯度洗脱,经重结晶得到化合物 ~ 。

3 结构鉴定

化合物 ~ 通过气相色谱质谱联用法分析鉴定了其结构,见表 1。

化合物 :白色片状结晶(MeOH), mp 137~138。Liebermann-Burchard 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 412, 2 962, 2 933, 2 851, 1 649, 1 464, 1 076。EIMS 谱中给出分子离子峰 m/z : 414 [M]⁺ 和碎片峰 399, 396, 381, 255。¹H-NMR(CDCl₃) 谱中,高场区 δ 0.7~2.3 给出甾醇类特征脂肪氢信号;一个连氧碳上质子信号 δ 3.5(1H, m, H-3), 一

表 1 通过 GC-MS 分析鉴定的化合物 ~

Table 1 Analysis of compounds — by GC-MS

编号	保留时间	化合物名称	质量分数/ %
4.99	4.99	4,8-二甲基-1,7-壬二烯	16.49
5.11	5.11	5-异丙基-2,8-二甲基环癸酮	18.33
5.39	5.39	3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇甲酯	36.53
9.95	9.95	十二酸甲酯	7.93
14.25	14.25	<i>N,N</i> ′-二硝基-1,2-环己二胺	9.32
14.64	14.64	1-辛炔-4-醇	2.96

个烯氢质子信号 δ 5.3(1H, m, H-6)。化合物 与 β -谷甾醇对照品 IR 数据一致。TLC 中[(正己烷-醋酸乙酯 5:1)洗脱] R_f = 0.45, 与 β -谷甾醇对照品对照,显色行为一致,因此鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 :白色粉末状结晶(MeOH), mp 60~62。EIMS m/z : 256 [M]⁺, 213, 185, 157, 143, 129, 及连续失去亚甲基碎片离子 69, 57, 43。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 373, 1 705, 1 053, 2 924, 2 852。¹H-NMR(CDCl₃) δ : 2.35(2H, t), 1.63(2H, m), 1.25(24H, brs), 0.88(3H, t)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ : 180.5(C-1), 34.0(C-2), 31.9(C-4), 29.2(C-6), 29.5(C-7~12), 29.4(C-13), 29.3(C-5), 29.1(C-4), 24.6(C-3), 22.7(C-15), 14.1(C-16)。与文献报道^[2]对照,将其鉴定为棕榈酸。

化合物 :白色粉末状结晶(MeOH), mp 137~138。Liebermann-Burchard 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 429, 1 464, 1 380, 1 061。¹H-NMR(CDCl₃) δ : 0.69(3H, s), 0.83(3H, d, *J* = 6.5 Hz), 0.85(6H, d, *J* = 6.5 Hz), 1.02(3H, s), 1.03(3H, d, *J* = 6.7 Hz), 3.52(1H, m), 5.36(1H, d, *J* = 5.5 Hz)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ : 37.5(C-1), 31.9(C-2), 70.9(C-3), 43.2(C-4), 140.2(C-5), 121.7(C-6), 31.0(C-7), 31.3(C-8), 51.1(C-9), 36.6(C-10), 21.3(C-11), 39.9(C-12), 42.6(C-13), 56.9(C-14), 24.6(C-15), 29.1(C-16), 56.4(C-17), 12.6(C-18), 19.5(C-19), 40.8(C-20), 21.8(C-21), 138.8(C-22), 128.9(C-23), 51.5(C-24), 32.0(C-25), 19.1(C-26), 21.4(C-27), 25.5(C-28), 11.9(C-29)。化合物 与豆甾醇对照品 IR 数据一致。其 NMR 数据与文献报道^[3]对照一致,将其鉴定为豆甾醇。

化合物 :红色无定形粉末(MeOH), mp 268~270; EIMS (negative) m/z : 269.0588; ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 6.22(1H, s, H-3), 8.94(1H, s, H-5), 7.21(1H, s, H-8), 7.97(1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-9), 7.80(1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-10), 3.84(3H, s, CH₃)。 ¹³C-NMR(CDCl₃) δ : 188.3(C-4), 180.4(C-

1), 158.2 (C-2), 150.9 (C-6), 149.3 (C-7), 133.8 (C-8a), 131.6 (C-9), 128.5 (C-10a), 125.1 (C-4b), 124.3 (C-4a), 118.9 (C-10), 112.2 (C-3), 110.3 (C-8), 109.6 (C-5), 56.2 (-COCH₃)。将其 NMR 数据与文献报道^[4]对照, 鉴定为 6,7-二羟基-2-甲氧基-1,4-萘二酮。

化合物 : 白色针状结晶 (MeOH), mp 204 ~ 206。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹) 中给出羟基吸收峰: 3452, 甾体母核特征吸收峰: 980, 919, 897, 867。EIMS m/z : 414, 300, 282, 271, 139, 126, 115。¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.79 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-27), 1.03 (3H, s, H-19), 1.59 (3H, d, J = 6.1 Hz, H-21), 3.38 (2H, m, H-26), 3.43 (1H, m, H-3), 5.34 (1H, d, J = 5.1 Hz, H-6)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 37.3 (C-1), 31.8 (C-2), 71.8 (C-3), 42.0 (C-4), 140.8 (C-5), 121.4 (C-6), 32.0 (C-7), 31.5 (C-8), 50.1 (C-9), 36.8 (C-10), 20.9 (C-11), 39.9 (C-12), 40.2 (C-13), 56.6 (C-14), 31.8 (C-15), 80.8 (C-16), 62.2 (C-17), 16.3 (C-18), 19.4 (C-19), 41.6 (C-20), 14.5 (C-21), 109.3 (C-22), 31.4 (C-23), 28.9 (C-24), 30.5 (C-25), 66.8 (C-26), 17.1 (C-27)。将其 NMR 数据与文献报道^[5]对照, 鉴定为薯蓣皂苷元。

化合物 : 白色片状结晶 (MeOH), mp 210 ~ 211。EIMS m/z : 431, 271, 139, 126, 115。¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.79 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-27), 0.99 (3H, s, H-19), 1.50 (3H, d, J = 6.1 Hz, H-21), 3.37 (1H, m, H-1), 3.47 (1H, m, H-3), 5.58 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-6)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 73.1 (C-1), 42.9 (C-2), 68.4 (C-3), 42.9 (C-4), 135.3 (C-5), 126.2 (C-6), 32.5 (C-7), 31.5 (C-8), 50.4 (C-9), 41.4 (C-10), 33.4 (C-11), 40.2 (C-12), 39.7 (C-13), 56.5 (C-14), 32.1 (C-

15), 80.8 (C-16), 62.0 (C-17), 16.3 (C-18), 13.2 (C-19), 41.6 (C-20), 14.5 (C-21), 109.3 (C-22), 30.3 (C-23), 28.8 (C-24), 31.9 (C-25), 66.8 (C-26), 17.1 (C-27)。将其 NMR 数据与文献报道^[6]对照, 鉴定为鲁可斯皂苷元。

化合物 : 白色颗粒状固体 (MeOH), mp 263 ~ 265。Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均呈阳性;¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.59, 0.77, 0.95, 0.96, 1.02, 1.04 (6 个 CH₃), 3.65 (1H, m, H-3), 4.23 (1H, d), 5.05 (2H, m, H-22, 23), 5.37 (1H, brs, H-6)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 37.2 (C-1), 29.8 (C-2), 79.7 (C-3), 38.9 (C-4), 141.3 (C-5), 122.0 (C-6), 31.9 (C-7), 31.8 (C-8), 50.1 (C-9), 36.7 (C-10), 22.5 (C-11), 39.7 (C-12), 42.3 (C-13), 56.1 (C-14), 24.9 (C-15), 29.3 (C-16), 56.7 (C-17), 12.2 (C-18), 19.3 (C-19), 40.5 (C-20), 21.0 (C-21), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 51.3 (C-24), 31.9 (C-25), 19.0 (C-26), 22.6 (C-27), 25.6 (C-28), 12.2 (C-29), 101.3 (C-1), 76.1 (C-2), 77.4 (C-3), 70.3 (C-4), 77.2 (C-5), 63.5 (C-6)。其他光谱数据均与豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷^[7]的文献对照基本一致, 因此鉴定该化合物为豆甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷。

参考文献:

- [1] 李雪征, 金光洙. 绵萆薢的研究进展 [J]. 中国野生植物资源, 2002, 21(5): 8-10.
- [2] 李 宁, 李 锐, 冯志国, 等. 过山蕨中有机酸类化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(7): 970-972.
- [3] 薛 芊, 郭美丽, 张 戈. 青箱子化学成分研究 [J]. 药学服务与研究, 2006, 6(5): 345-346.
- [4] Ma C, Wang W, Chen Y Y, et al. Neuroprotective and antioxidant activity of compounds from the aerial parts of *Dioscorea opposita* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68: 1259-1261.
- [5] 钱士辉, 袁丽红, 杨念云, 等. 盾叶薯蓣中甾体类化合物的分离与结构鉴定 [J]. 中药材, 2006, 29(11): 1174-1176.
- [6] 刘 伟, 王著禄, 梁华清. 湖北山麦冬化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1989, 24(10): 749-754.
- [7] 王俊儒, 彭树林, 王明奎. 大火草根部的化学成分 [J]. 植物学报, 1999, 41(1): 107.

心叶淫羊藿化学成分研究

杨 云* 张寒娟, 贺海花, 朱振华

(河南中医学院药学院, 河南 郑州 450008)

摘 要:目的 研究心叶淫羊藿 *Epimedium brevicornum* 的化学成分。方法 通过多种色谱手段, 对淫羊藿的叶子进行成分分离, 通过理化方法和化合物波谱数据进行结构鉴定。结果 分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为对硝基

* 收稿日期: 2008-09-15

基金项目: 郑州市科技攻关项目 (074SGY33203-3)

*通讯作者 杨 云 Tel: (0371) 65680605 E-mail: mervynxiaohan@yahoo.com