

大通筋化学成分研究

刘慧琼, 安洁, 吕华冲*

(广东药学院, 广州 510006)

[摘要] 目的:对中药大通筋的化学成分进行研究。方法:利用硅胶柱色谱、薄层色谱等多种色谱分离技术进行分离纯化,根据理化常数和波谱数据鉴定化合物结构。结果:从大通筋根茎中共分离得到 9 个单体化合物,分别鉴定为 β -谷甾醇(1),表木栓醇(2),木栓酮(3),5,3',5'-三甲氧基-7-甲基黄酮(4),大黄素甲醚(5),大黄素(6),5,6,4'-三羟基-7,8-二甲氧基黄酮(7), β -胡萝卜素(8),蒙花苷(9)。结论:所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 大通筋; 菝葜属; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)18-0059-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015180059

Chemical Constituents from *Smilax hypoglauca* LIU Hui-qiong, AN Jie, LYU Hua-chong* (*Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China*)

[Abstract] Nine compounds were isolated from the rhizome of *Smilax hypoglauca* by column chromatography on silica gel and recrystallization. The structures of the these isolated compounds were identified by spectroscopic analysis (MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR). These compounds were identified as β -sitosterol (1), epifredelinol (2), friedelin (3), 7-methyl-5, 3', 5'-trimethoxy-flavone (4), physcion (5), emodin (6), 5, 6, 4'-trihydroxy-7, 8-dimethoxy-flavone (7), β -daucosterol (8), linarin (9). All compounds were isolated from this plant for the first time.

[Key words] *Smilax hypoglauca*; *Smilax*; chemical constituents

大通筋又名粉背菝葜,分布于江西、福建、广东、贵州等地^[1],其根茎具有祛风湿、利筋骨、通经活络之功能。治疗腰腿痛,坐骨神经痛等^[2],疗效显著,在民间使用深受群众欢迎。中药大通筋被广泛用于临床,如一些地区中医院,已制成大通筋合剂和大通筋注射剂,治疗坐骨神经痛、风湿性关节炎、类风湿性关节炎、脊椎增生性病变、痛经等,疗效满意^[3-5]。为进一步开发利用大通筋这一传统中药资源,阐明其药效物质基础,为大通筋的科学利用提供依据,本实验对大通筋根茎的化学成分进行系统研究。利用各种色谱分离技术从大通筋根茎乙醇提取物中分离鉴定出 9 个化合物,分别是 β -谷甾醇(1),表木栓醇(2),木栓酮(3),5,3',5'-三甲氧基-7-甲基黄酮(4),大黄素甲醚(5),大黄素(6),5,6,4'-三羟基-7,8-二甲氧基黄酮(7), β -胡萝卜素(8),蒙花苷(9)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 材料

Advance-400 MHz 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司),LCQ Advantage MAX 型质谱仪(美国 Finnigan 公司),薄层色谱和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产;石油醚(60~90℃),乙酸乙酯,三氯甲烷,丙酮和甲醇均为分析纯。

实验用大通筋药材,采自福建,经广东药学院生药教研室刘基柱老师鉴定为大通筋 *Smilax hypoglauca* 的干燥根茎,标本保存在广东药学院天然药物化学教研室。

2 提取与分离

大通筋根茎 25 kg,粉碎后,分 8,8.5,8.5 kg 3 次投料,首次回流提取用 8 倍量 95% 乙醇,其余用 6 倍量 95% 乙醇回流提取。每次投料回流提取 4 次,提取时间 3 h。提取液减压浓缩得浸膏。浸膏加蒸馏水混悬,分别用石油醚,三氯甲烷,乙酸乙酯溶剂

[收稿日期] 20141125(004)

[基金项目] 药科学院青年教师科研培育基金项目

[第一作者] 刘慧琼,硕士,讲师,从事天然药物成分分离及活性研究,Tel:020-39352140,E-mail:moonlhq@163.com

[通讯作者] *吕华冲,硕士,教授,从事药物活性筛选研究,Tel:020-39352140,E-mail:huachong_lu@yahoo.com.cn

少量多次萃取,萃取至萃取层颜色不再发生变化,分别浓缩不同溶剂的萃取液,得石油醚部分(28 g),三氯甲烷部分(47 g),乙酸乙酯部分(43 g)。石油醚部分用硅胶柱色谱分离,石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得 Fr. p1 ~ Fr. p4。Fr. p1 和 Fr. p3 分别经石油醚反复重结晶得化合物 1 和化合物 4。Fr. p2 经多次硅胶柱色谱,石油醚-丙酮梯度洗脱,石油醚反复重结晶得化合物 2 和化合物 3。Fr. p4 经多次硅胶柱色谱,石油醚-丙酮系统梯度洗脱得化合物 5。三氯甲烷部分用硅胶柱色谱,石油醚-乙酸乙酯溶剂系统梯度洗脱得到组分 Fr. t1 ~ Fr. t3。组分 Fr. t1 和 Fr. t2 分别经反复重结晶得化合物 4 和化合物 5。Fr. t3 经硅胶柱色谱,三氯甲烷-甲醇梯度洗脱,反复重结晶得化合物 6 和化合物 7。乙酸乙酯部分经硅胶柱色谱,三氯甲烷-甲醇梯度洗脱,在三氯甲烷-甲醇(100:4)得化合物 7,三氯甲烷-甲醇(100:5)得化合物 8,在三氯甲烷-甲醇(10:1)的组分,经多次硅胶柱色谱,反复重结晶得化合物 9。

3 结构鉴定

化合物 1 白色结晶(CCl_3); mp 206 ~ 208 °C; Liebermann-Burchard 反应阳性; IR (KBr) cm^{-1} : 3 423, 2 937, 2 868, 1 642, 1 485, 1 380; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.68 (3H, s), 0.81 (3H, d, $J = 7.0$ Hz), 0.82 (3H, d, $J = 6.8$ Hz), 0.84 (3H, t, $J = 7.3$ Hz), 0.92 (3H, d, $J = 6.8$ Hz), 1.01 (3H, s), 2.18 (2H, m), 3.49 (1H, m), 3.52 (1H, s), 5.35 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 5.53 (1H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 36.1 (C-1), 31.6 (C-2), 71.8 (C-3), 42.3 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.1 (C-9), 37.2 (C-10), 21.0 (C-11), 39.7 (C-12), 42.3 (C-13), 56.7 (C-14), 24.2 (C-15), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 11.9 (C-18), 19.8 (C-19), 36.5 (C-20), 19.4 (C-21), 33.9 (C-22), 29.0 (C-23), 45.8 (C-24), 19.3 (C-25), 23.0 (C-26), 18.9 (C-27), 26.0 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据和文献[6]报道的数据基本一致,确定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 2 无色片状结晶(石油醚); mp 232 ~ 235 °C; FAB-MS m/z 429 [M + 1]⁺; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.87, 0.96, 0.97, 0.99, 1.00, 1.02, 1.16 (3H \times 7, s, CH_3 -24 ~ 30), 0.94 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, CH_3 -23), 3.73 (1 H, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 16.4 (C-1), 35.1 (C-2), 72.5 (C-3), 49.2 (C-4), 37.7 (C-5), 41.7 (C-6), 17.5 (C-7), 53.2 (C-8), 37.1 (C-9), 61.3 (C-10), 35.3

(C-11), 30.6 (C-12), 38.4 (C-13), 39.6 (C-14), 32.3 (C-15), 36.1 (C-16), 30.0 (C-17), 42.8 (C-18), 35.5 (C-19), 28.2 (C-20), 32.7 (C-21), 39.3 (C-22), 11.5 (C-23), 15.8 (C-24), 18.2 (C-25), 18.6 (C-26), 20.1 (C-27), 31.9 (C-28), 35.0 (C-29), 32.1 (C-30)。以上数据与文献[7]报道的数据基本一致,鉴定为 3- β -羟基木栓烷,即表木栓醇。

化合物 3 白色片状结晶(石油醚); mp 267 ~ 268 °C; IR (KBr) cm^{-1} 1 711; FAB-MS m/z 427 [M + 1]⁺; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.76 (3H, s, CH_3 -24), 0.88 (3H, s, CH_3 -25), 0.86 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, CH_3 -23), 0.98 (3H, s, CH_3 -29), 0.95 (3H, s, CH_3 -26), 1.04 (3H, s, CH_3 -27), 1.20 (3H, s, CH_3 -30), 1.17 (3H, s, CH_3 -28); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 21.6 (C-1), 41.2 (C-2), 211.2 (C-3), 57.5 (C-4), 42.9 (C-5), 39.3 (C-6), 18.2 (C-7), 53.4 (C-8), 37.3 (C-9), 35.9 (C-10), 36.0 (C-11), 29.1 (C-12), 38.1 (C-13), 37.2 (C-14), 33.7 (C-15), 36.1 (C-16), 29.2 (C-17), 42.9 (C-18), 35.8 (C-19), 28.1 (C-20), 33.8 (C-21), 39.2 (C-22), 11.8 (C-23), 11.9 (C-24), 12.5 (C-25), 19.7 (C-26), 18.6 (C-27), 29.0 (C-28), 37.9 (C-29), 36.0 (C-30)。以上数据与文献[8]报道数据基本一致,确定化合物 3 为木栓酮(friedelin)。

化合物 4 黄色针状结晶(三氯甲烷); mp 289 ~ 291 °C; UV 259, 348 nm; IR (KBr) cm^{-1} 2 920, 1 665 (C=O), 1 608, 1 512 (Ar); FAB-MS m/z 327 [M + 1]⁺; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.98 (3H, s, - CH_3), 3.89 (3H, s, - OCH_3), 3.98 (3H, s, - OCH_3), 4.01 (3H, s, - OCH_3), 6.42 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 6.30 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.93 (1H, s, H-3), 7.66 (2H, s, H-2', 6'), 7.51 (1H, s, H-4'); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 165.4 (C-2), 103.9 (C-3), 178.9 (s, C-4), 155.2 (s, C-5), 99.1 (s, C-6), 162.4 (s, C-7), 95.4 (C-8), 157.0 (s, C-9), 102.7 (s, C-10), 112.5 (s, C-1'), 91.8 (d, C-2', 6'), 151.8 (d, C-3', 4'), 96.3 (s, C-4'), 55.2 (s, - OCH_3), 55.6 (s, - OCH_3), 55.9 (s, - OCH_3), 30.1 (s, - CH_3)。经鉴定该化合物为 5,3',5'-三甲氧基-7-甲基黄酮。

化合物 5 橙黄色针状结晶(甲醇); mp 195 ~ 196 °C; FAB-MS m/z 285 [M + 1]⁺; $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , 400 MHz) δ : 12.3 (1H, s, α -OH), 12.1 (1H, s, α -OH), 7.63 (1H, br. s, H-4), 7.36 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-5), 7.08 (1H, br. s, H-2), 6.68 (1H, d,

$J = 2.4$ Hz, H-7), 3.86 (3H, s, -OCH₃), 2.38 (3H, s, Ar-CH₃); ¹³C-NMR (acetone-*d*₆, 125 MHz) δ : 166 (s, C-1), 106.6 (s, C-2), 148 (s, C-3), 124.2 (s, C-4), 121.2 (s, C-5), 162.5 (s, C-6), 106.7 (s, C-7), 165.2 (s, C-8), 190.8 (s, C-9), 182.0 (s, C-10), 108.2 (s, C-1a), 135.2 (s, C-4a), 133.2 (s, C-5a), 113.5 (s, C-8a), 56 (-OCH₃), 21.5 (-CH₃)。以上波谱数据与文献[9]报道基本一致,确定化合物**5**为大黄素甲醚。

化合物**6** 橙红色结晶针状结晶(甲醇); mp 225 ~ 226 °C; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 12.05 (1H, s, α -OH), 11.97 (1H, s, α -OH), 11.32 (1H, s, β -OH), 7.44 (1H, br. s, H-4), 7.11 (1H, br. s, H-2), 7.10 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-5), 6.56 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-7), 2.40 (3H, s, Ar-CH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 189.8 (C-9), 181.2 (C-10), 165.7 (C-3), 164.6 (C-1), 161.5 (C-8), 148.2 (C-6), 135.1 (C-5a), 134.7 (C-4a), 124.1 (C-5), 120.4 (C-7), 113.3 (C-8a), 108.9 (C-1a), 108.8 (C-4), 107.9 (C-2), 21.48 (-CH₃)。以上波谱数据与文献[10]报道基本一致,确定化合物**6**为大黄素。

化合物**7** 浅黄色针晶(甲醇); mp 233 ~ 234 °C; FAB-MS m/z 331 [M + 1]⁺; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 12.52 (1H, s, 5-OH), 10.42 (1H, s, 4'-OH), 9.12 (1H, s, 6-OH), 7.96 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.84 (1H, s, H-3), 3.96 (3H, s, 8-OCH₃), 3.92 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 164.0 (C-2), 103.4 (C-3), 182.7 (C-4), 141.8 (C-5), 134.2 (C-6), 148.0 (C-7), 133.0 (C-8), 143.1 (C-9), 106.1 (C-10), 121.3 (C-1'), 128 (C-2', C-6'), 116.1 (C-3', C-5'), 161.4 (C-4'), 61.0 (-OCH₃), 62.0 (-OCH₃)。以上数据与文献[11]报道数据基本一致,鉴定化合物**7**为5,6,4'-三羟基-7,8-二甲氧基黄酮。

化合物**8** 白色粉末状固体(三氯甲烷); mp 280 ~ 282 °C; Molish 反应阳性; 硅胶 TLC 检识,展开剂 CHCl₃-MeOH (10:1), CHCl₃-EtOH (9:1), 浓硫酸-香草醛显色。均显示与胡萝卜苷对照品有相同的 R_f 值,显示斑点颜色一致。IR (KBr) cm⁻¹: 3 400, 2 925, 2 860, 1 640, 1 440, 1 380, 1 370, 1 160, 1 075, 880, 840, 800。通过以上熔点测定、定性反应、TLC 鉴定及红外数据,可推知化合物**8**为 β -胡萝卜苷。

化合物**9** 白色结晶(甲醇); mp 266 ~ 267 °C;

FAB-MS m/z 615 [M + Na]⁺, 599 [M + Li]⁺; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 13.08 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 7.15 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.90 (1H, s, H-3), 6.79 (1H, s, H-8), 6.43 (1H, s, H-6), 5.06 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, glc-H-1), 4.54 (1H, s, rha-H-1), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃), 1.06 (3H, d, $J = 5.0$ Hz, rha-CH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 163.9 (C-2), 104.8 (C-3), 179.4 (C-4), 161.0 (C-5), 98.9 (C-6), 162.9 (C-7), 94.7 (C-8), 157.3 (C-9), 104.8 (C-10), 122.7 (C-1'), 128.8 (C-2', 6'), 114.0 (C-3', 5'), 162.54 (C-4'), 55.8 (4'-OCH₃), 100.0 (glc-1), 73.1 (glc-2), 76.1 (glc-3), 69.6 (glc-4), 75.1 (glc-5), 66.2 (glc-6), 98.3 (rha-1), 70.4 (rha-2), 70.6 (rha-3), 72.9 (rha-4), 68.6 (rha-5), 17.1 (rha-6)。以上数据与文献[12]报道基本一致,确定化合物**9**为蒙花苷(linarin)。

[参考文献]

- [1] 《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志. 第十五卷[M]. 北京: 科学出版社, 1978: 208.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006: 2258-2259.
- [3] 刘秉温. 关于大通筋的实名考证[J]. 福建中医药, 1989, 20(7): 37-38.
- [4] 纪辉煌. 大通筋注射液治疗坐骨神经痛[J]. 中医正骨, 1997, 9(4): 56.
- [5] 罗仰洪. 大通筋注射液治疗痛经 101 例[J]. 福建中医药, 1987, 18(1): 16.
- [6] 徐润生, 袁珂, 殷明文, 等. 羽芒菊化学成分研究[J]. 中草药, 2009, 40(7): 1015-1018.
- [7] 罗建光, 孔令义. 巴西甘薯叶亲脂性成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(2): 166-168.
- [8] Jagroop S, Dahiya. Pentacyclic triterpenes from the fungus, *Leptosphaeria maculans* [J]. Phytochemistry, 1991, 30(4): 1235-1237.
- [9] 敏德, 徐丽萍, 张治针, 等. 天山大黄的化学成分研究(I)[J]. 中国中药杂志, 1998, 23(4): 416-418.
- [10] 王振月, 李延冰, 匡海学, 等. 毛脉酸模根中大黄酚、大黄的分离鉴定[J]. 中医药学报, 1996(2): 54.
- [11] 郑健, 赵东升, 吴斌, 吴立军. 留兰香中化学成分分离与鉴定[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(10): 749-751.
- [12] Zhang H Y, Pan J X. Phenylpropanoid glycosides and flavonoid glycosides isolated from buds of *Buddleja officinalis* Maxim [J]. J Chin Pharm Sci, 1996, 5(2): 105-107.

[责任编辑 顾雪竹]