

· 化学与分析 ·

短葶山麦冬须根乙酸乙酯部位化学成分

吴炎, 李永伟, 戚进, 余伯阳*

(中国药科大学中药复方研究室, 南京 211198)

[摘要] **目的:** 研究短葶山麦冬须根乙酸乙酯部位中的化学成分。**方法:** 用色谱法分离短葶山麦冬的化学成分, 用波谱法鉴定其结构。**结果:** 从短葶山麦冬须根乙酸乙酯部位中分离并鉴定了8个化合物, 其结构分别为3,5-dihydroxy-7-methoxy-3-(4-hydroxybenzyl) chroman-4-one (**1**), 3,5-dihydroxy-7-methoxy-6-methyl-3-(4-hydroxybenzyl) chroman-4-one (**2**), (4R, 5S)-5-(3-hydroxy-2,6-dimethylphenyl)-4-isopropylidihydrofuran-2-one (**3**), 金色酰胺醇酯 (**4**), 大黄素 (**5**), 豆甾醇 (**6**), 对羟基桂皮酰胺 (**7**), β -胡萝卜素 (**8**)。**结论:** 化合物**1**为新的高异黄酮, 化合物**4~6**为首次从该属植物中分离得到, 化合物**8**为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 短葶山麦冬; 化学成分; 结构鉴定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)01-0040-04

[doi] 10.11653/syjf2014010040

Ethyl Acetate-soluble Chemical Constituents of Fibrous Roots of *Liriope muscari*

WU Yan, LI Yong-wei, QI Jin, YU Bo-yang*

(Department of Complex Prescription of Traditional Chinese Medicine,
China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the ethyl acetate-soluble chemical constituents of fibrous roots of *Liriope muscari*. **Method:** The compounds were separated by using various kinds of chromatography and their structures were identified on the basis of chemical and spectroscopic methods. **Result:** Eight compounds were isolated from the fibrous roots of *Liriope muscari*. Their structures were established as 3, 5-dihydroxy-7-methoxy-3-(4-hydroxybenzyl) chroman-4-one (**1**), 3, 5-dihydroxy-7-methoxy-6-methyl-3-(4-hydroxybenzyl) chroman-4-one (**2**), (4R, 5S)-5-(3-hydroxy-2, 6-dimethylphenyl)-4-isopropylidihydrofuran-2-one (**3**), aurantiamide acetate (**4**), emodin (**5**), stigmasterol (**6**), *N-p*-coumaroyltyramine (**7**), β -daucosterin (**8**). **Conclusion:** Compound **1** was isolated and established as a novel homoisoflavanone. Compounds **4-6** were isolated from this genus for the first time. Compound **8** was isolated from this plant for the first time.

[Key words] *Liriope muscari*; chemical constituents; structure identification

短葶山麦冬为百合科山麦冬属植物短葶山麦冬

的干燥块根, 具有滋阴生津、润肺清心的功能, 可用于热病伤津、心烦口渴等症^[1], 主产于福建泉州和仙游等地。本研究组已对该植物化学成分做了较为详细的研究^[2-4], 而对其小极性化学成分研究较少。为进一步完善该植物的化学信息, 全面反映该植物的活性物质基础, 对短葶山麦冬须根乙酸乙酯部位进行了化学成分研究, 共从中分离并鉴定了8个化合物, 化合物**1**为新的高异黄酮, 化合物**4~6**为首

[收稿日期] 20130319(009)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81073008)

[第一作者] 吴炎, 硕士研究生, 从事中药药效物质基础研究, Tel:025-83271321, E-mail:wuyan1219@yeah.net

[通讯作者] *余伯阳, 教授, 博士生导师, 从事生药质量控制及药效物质基础研究, Tel:025-83271321, E-mail:boyangyu59@163.com

次从该属植物中分离得到,化合物 **8** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与药材

X-4 型显微熔点测定仪(温度未校正),Brucker AV-300,AV-500 型核磁共振仪(TMS 内标),HP-1100LC/API/MSD system 型质谱仪,Beckman 型分光光度计,Buchi Rotavapor R-200 型旋转蒸发仪。

柱色谱用硅胶(100~200目,200~300目)和薄层色谱用硅胶(GF₂₅₄)为青岛海洋化工厂产品,柱色谱葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品,所用试剂规格为分析纯和色谱纯。短葶山麦冬须根样品购于福建省泉州市,经中国药科大学中药复方研究室戚进副教授鉴定为百合科山麦冬属植物短葶山麦冬 *Liriope muscari* (Decne.) Bailey。药材标本保存于中国药科大学中药复方研究室标本室,标本编号 20100425。

2 提取分离

短葶山麦冬须根 20 kg,经 75% 乙醇加热回流提取 3 次,第 1 次加 10 倍量,第 2 次加 8 倍量,第 3 次加 6 倍量,每次 1.5 h,分别滤过合并滤液,减压浓缩得浸膏约 9.6 kg。取短葶山麦冬须根乙醇提取物加水分散,以乙酸乙酯萃取,减压回收溶剂,得到乙酸乙酯部分 45 g。

取短葶山麦冬须根乙酸乙酯部位(45 g),经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(85:15~6:4)梯度洗脱得到 Fr. A, Fr. B;然后以氯仿-甲醇(30:1~6:1)梯度洗脱得到 Fr. C,Fr. D,Fr. E。Fr. B 经反复硅胶色谱,以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱分离得化合物 **3** (4 mg) 和化合物 **6** (10 mg)。Fr. C 经石油醚-乙酸乙酯和氯仿-甲醇梯度洗脱分别得到化合物 **4** (7 mg) 和化合物 **5** (15 mg)。Fr. D 经反复硅胶色谱和 ODS 柱色谱得到化合物 **1** (4 mg) 和化合物 **2** (12 mg)。Fr. E 经反复硅胶色谱,以氯仿-甲醇梯度洗脱和 Sephadex LH-20 凝胶色谱,得到化合物 **7** (5 mg) 和化合物 **8** (16 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 淡黄色无定形粉末(甲醇),与 FeCl₃ 试剂反应阳性,提示该化合物含有酚羟基。[α]_D²³-114.3 (c 0.119, MeOH), IR (KBr) cm⁻¹: 3 239 (-OH), 1 645 (C=O), 1 511, 1 475, 1 439 (芳环)。ESI-MS 显示其准分子离子峰 315.0[M-H]⁻,表明该化合物的相对分子质量为 316;结合 HR-ESI-TOFMS 给出的[M+Na]⁺ 分子离子峰 m/z : 339.0848 (calcd 339.0839), 推测该化合物的分子式为

C₁₇H₁₆O₆。¹H-NMR 谱中显示存在 δ 4.07 和 δ 3.97 (each 1H, d, J = 11.0 Hz, H-2) 2 个双峰信号,以及特征性的 δ 2.91 和 δ 2.81 (each 1H, d, J = 14.0 Hz, H-9) 双峰信号,结合相应的¹³C-NMR 谱 δ 41.21(C-9)的信号,提示该化合物为二氢高异黄酮类化合物^[5]; δ 3.81(3H, s)的氢信号提示存在 1 个甲氧基基团(-OCH₃)。同时在氢谱中出现了由 δ 7.05(2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6') 和 δ 6.70(2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5') 构成的一个典型的苯环 AA'BB'系统。结合其¹³C-NMR 谱数据,并与文献[6-7]对照,推测该化合物与化合物 3,5-dihydroxy-7-methoxy-6-methyl-3-(4-hydroxybenzyl) chroman-4-one 结构类似,差别仅在于结构上减少了 1 个甲基和多出了 1 个氢信号。HMBC 谱(图 1)中多出的这个信号分别与 C-5, C-7 相关,而 H-8 位质子分别与 C-7, C-8a 相关,表明 C-6 位无甲基信号,也进一步证实了上述推断,故鉴定该化合物为 3,5-dihydroxy-7-methoxy-3-(4-hydroxybenzyl) chroman-4-one。其波谱数据归属如下:¹H-NMR (500 MHz, MeOD) δ : 4.07 (1H, d, J = 11.0, H-2a), 3.97 (1H, d, J = 11.0, H-2b), 6.03 (1H, d, J = 2.5, H-6), 6.06 (1H, d, J = 2.5, H-8), 2.91, 2.87 (each, 1H, d, J = 14.0, H-9), 7.05 (2H, d, J = 8.5, H-2', 6'), 6.70 (2H, d, J = 8.5, H-3', 5'), 3.81 (3H, s, 7-OMe)。¹³C-NMR (125 MHz, MeOD) δ : 73.5 (C-2), 74.1 (C-3), 200.8 (C-4), 166.0 (C-5), 96.6 (C-6), 170.3 (C-7), 95.4 (C-8), 41.2 (C-9), 102.7 (C-4a), 164.8 (C-8a), 127.3 (C-1'), 158.0 (C-4'), 133.3 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 56.8 (7-OMe)。该化合物为一个新的黄酮成分。

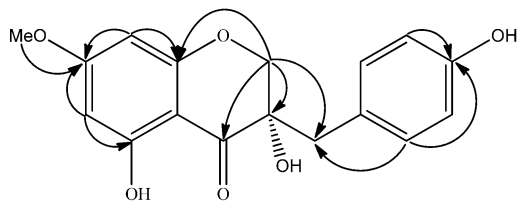


图 1 化合物 **1** 的主要碳氢远程相关(H→C)

化合物 **2** 淡黄色粉末(甲醇),三氯化铁反应呈阳性。ESI-MS (m/z) 329.0[M-H]⁻,¹H-NMR (500 MHz, MeOD) δ : 4.06 (1H, d, J = 11.0, H-2a), 3.96 (1H, d, J = 11.0, H-2b), 6.06 (1H, s, H-8), 2.87, 2.84 (each, 1H, d, J = 14.0, H-9), 7.06 (2H, d, J = 8.5, H-2', 6'), 6.74 (2H, d, J = 8.5, H-3', 5'), 1.94 (3H, s, 6-Me), 3.80 (3H, s,

7-OMe)。¹³C-NMR (125 MHz, MeOD) δ : 73.2 (C-2), 74.0 (C-3), 200.7 (C-4), 161.8 (C-5), 107.2 (C-6), 167.7 (C-7), 92.2 (C-8), 41.2 (C-9), 102.1 (C-4a), 162.9 (C-8a), 127.2 (C-1'), 157.7 (C-4'), 133.2 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 7.5 (6-Me), 56.9 (7-OMe)。以上数据与文献[6-7]报道一致, 鉴定化合物 2 为 3,5-dihydroxy-7-methoxy-6-methyl-3-(4-hydroxybenzyl) chroman-4-one。

化合物 3 白色粉末(氯仿), ESI-MS (m/z) 246.9 [M - H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 2.70, 2.52 (each, 1H, m, H-3), 2.75 (1H, m, H-4), 5.62 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-5), 1.75 (1H, m, H-6), 0.97 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-7), 0.79 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-8), 6.69 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-4'), 6.87 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-5'), 2.25 (3H, s, 2'-CH₃), 2.30 (3H, s, 6'-CH₃)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 176.2 (C-2), 32.1 (C-3), 47.7 (C-4), 82.7 (C-5), 29.2 (C-6), 18.6 (C-7), 21.5 (C-8), 135.0 (C-1'), 123.4 (C-2'), 152.8 (C-3'), 115.3 (C-4'), 129.6 (C-5'), 128.8 (C-6'), 12.4 (2'-CH₃), 20.4 (6'-CH₃)。以上数据与文献[8]报道一致, 故鉴定化合物 3 为 (4*R*, 5*S*)-5-(3-hydroxy-2,6-dimethylphenyl)-4-isopropylidihydrofuran-2-one。

化合物 4 白色针晶(氯仿), ESI-MS (m/z) 443 [M - H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 2.02 (3H, s, H-1), 3.92, 3.82 (each, 1H, dd, $J=4.0, 11.5$ Hz, H-3), 4.33 (1H, m, H-4), 6.08 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-5), 4.76 (1H, m, H-7), 6.72 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H-8), 3.22 (1H, dd, $J=6.0, 13.5$ Hz, H-10), 3.06 (1H, dd, $J=8.5, 13.5$ Hz, H-10), 2.77 (1H, dd, $J=6.5, 13.5$ Hz, H-11), 2.72 (1H, dd, $J=7.0, 13.5$ Hz, H-11), 7.52 (1H, t, $J=7.5$ Hz, H-4'), 7.70 (2H, d, $J=7.5$ Hz, H-2', 6'), 7.43 (2H, t, $J=7.5$ Hz, H-3', 5')。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 20.8 (C-1), 170.7 (C-2), 64.6 (C-3), 49.5 (C-4), 170.2 (C-6), 55.0 (C-7), 167.1 (C-9), 38.4 (C-10), 37.5 (C-11), 133.7 (C-1'), 131.9 (C-4'), 127.03 (C-3', 5'), 128.8 (C-2', 6'), 136.7 (C-1''), 128.6 (C-4''), 128.6 (C-2'', 6''), 129.3 (C-3'', 5''), 136.6 (C-1'''), 126.7 (C-4'''), 129.1 (C-3''', 5'''), 128.1 (C-2''', 6''')。以上数据与文献[9]报道一致, 鉴定化合物 4 为金色酰胺醇酯。

化合物 5 桔红色针晶(乙酸乙酯-石油醚 2:

1), 易溶于乙酸乙酯, 丙酮。ESI-MS (m/z) 268.9 [M - H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, Acetone-d₆) δ : 7.11 (1H, s, H-2), 7.54 (1H, s, H-4), 7.23 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-5), 6.64 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-7), 2.45 (3H, s, CH₃), 12.03, 12.15 (each, 1H, s, OH); ¹³C-NMR (125 MHz, Acetone-d₆) δ : 167.0 (C-1), 122.2 (C-2), 150.2 (C-3), 125.6 (C-4), 111.2 (C-5), 164.0 (C-6), 109.6 (C-7), 167.0 (C-8), 192.4 (C-9), 182.8 (C-10), 134.9 (C-4a), 110.3 (C-8a), 115.2 (C-9a), 137.3 (C-10a), 22.7 (-CH₃)。以上波谱数据与文献[10]报道一致, 鉴定该化合物为大黄素。

化合物 6 白色针状晶体(氯仿), Libermann-Burchard 反应呈阳性, 5% 硫酸-乙醇体系显紫红色。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 3.52 (1H, m, H-3), 5.39 (1H, t, $J=1.4$ Hz, H-6), 5.14 (1H, dd, $J=12.1, 6.9$ Hz, H-22), 5.01 (1H, dd, $J=12.1, 7.0$ Hz, H-23); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 37.3 (C-1), 31.7 (C-2), 71.8 (C-3), 42.2 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.9 (C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.9 (C-14), 24.4 (C-15), 28.9 (C-16), 56.0 (C-17), 11.7 (C-18), 19.8 (C-19), 40.5 (C-20), 21.2 (C-21), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 51.2 (C-24), 31.9 (C-25), 21.1 (C-26), 19.0 (C-27), 25.4 (C-28), 12.0 (C-29)。以上波谱数据与文献[11]报道一致, 鉴定化合物 6 为豆甾醇。

化合物 7 白色粉末(甲醇), TLC 检测在 254 nm 下有暗斑, 365 nm 下有蓝色荧光, FeCl₃ 反应阳性(淡红棕色)。ESI-MS (m/z) 282 [M - H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, MeOD) δ : 7.01 (1H, d, $J=8.10$ Hz, H-2), 6.79 (1H, d, $J=8.40$ Hz, H-3), 6.79 (1H, d, $J=8.40$ Hz, H-5), 7.01 (1H, d, $J=8.10$ Hz, H-6), 7.30 (1H, d, $J=15.60$ Hz, H-7), 6.41 (1H, d, $J=15.90$ Hz, H-8), 7.38 (1H, d, $J=8.40$ Hz, H-2'), 6.98 (1H, dd, $J=2.0, 8.5$ Hz, H-3'), 6.68 (1H, d, $J=8.40$ Hz, H-5'), 7.38 (1H, d, $J=8.40$ Hz, H-6'), 2.65 (1H, t, $J=7.50$ Hz, H-7'), 3.34 (2H, dd, $J=6.60, 13.20$ Hz, H-8'); ¹³C-NMR (125 MHz, MeOD) δ : 126.0 (C-1), 129.5 (C-2), 115.7 (C-3), 155.4 (C-4), 115.7 (C-5), 129.4 (C-6), 138.5 (C-7), 118.8 (C-8), 165.3 (C-9), 129.54 (C-1'), 129.07 (C-2'), 115.59 (C-

3'), 158.53(C-4'), 115.07(C-5'), 129.36(C-6'), 34.36(C-7'), 40.59(C-8')。以上波谱数据与文献[12]报道一致,鉴定化合物7为对羟基桂皮酰酪胺。

化合物8 白色粉末,Libermann-Burchard 反应和 Molish 反应呈阳性,5% 硫酸-乙醇体系显紫红色。与 β -胡萝卜素对照品共薄层,在3种展开系统中Rf值完全一致,且显色相同,二者混合熔点不下降,故鉴定化合物8为 β -胡萝卜素。

4 讨论

短葶山麦冬被《中国药典》(1995年版)收载于“山麦冬”项下,长期以来在市场上作为麦冬的替代品使用^[2]。国内外学者对麦冬化学成分研究较多,而对短葶山麦冬化学成分研究较少。本研究从短葶山麦冬中分离得到一个新的和一个已知高异黄酮成分,首次发现该植物含有蒽醌、多肽等类型的化学成分,进一步丰富了该植物的化学信息。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:25.
- [2] Yu BY, Hirai Y, Sholi J, et al. Comparative studies on the constituents of *Ophiopogonis* tuber and its congeners, VI. Studies on the constituents of the subterranean part of *Liriope spicata* var. *prolifer* and *L. muscari* (1) [J]. Chem Pharm Bull, 1990, 38(7):1931.
- [3] Zhi-Hong Cheng, Tao Wu, S W Annie Bligh, et al. Cis-eudesmane sesquiterpene glycosides from *Liriope muscari* and *Ophiopogon japonicas* [J]. J Nat Prod,

2004, 67:1761.

- [4] 程志红, 吴毅, 余伯阳, 等. 短葶山麦冬化学成分的研究[J]. 中草药, 2005, 36(6):823.
- [5] 郭焕杰, 赵焕新, 白虹, 等. 玉竹中甾体皂苷及高异黄酮类化合物波谱学特征[J]. 中医药学报, 2012, 40(5):41.
- [6] Watanabe Y, Sanada S, Ida Y, et al. Comparative studies on the constituents of *Ophiopogonis* tuber and its congeners. IV. Studies on the homoisoflavonoids of the *O. jaburan* (KUNTH) LODD [J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33(12):5358.
- [7] Wen-Jie Li, Xian Long Cheng, Jing Liu, et al. Phenolic compounds and antioxidant activities of *Liriope muscari* [J]. Molecules, 2012, 17:1797.
- [8] Li Wen-Jie, Zhang Zhi-Hao, Cheng Xian-Long, et al. Two new compounds isolated from *Liriope muscari* [J]. Molecules, 2012, 17, 8773.
- [9] 王明焱, 苏镜娱, 曾陇梅, 等. 用2DNMR确定金色酰胺醇酯的结构[J]. 分析测试学报, 2000, 19(5):45.
- [10] 彭涛, 邢煜君, 张前军, 等. 石龙芮化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(6):66.
- [11] 段秀君, 马宏伟. 百合有效部位的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(9):56.
- [12] Zhao G, Hui Y, Rupprecht J K, et al. Additional bioactive compounds and trilobacin, a novel highly cytotoxic acetogenin, from the bark of *Asimina triloba* [J]. J Nat Prod, 1992, 55(3):347.

[责任编辑 邹晓翠]