

小木通的化学成分

任国杰, 许枬*, 张宏达, 谢雪
(辽宁中医药大学, 辽宁大连 116600)

[摘要] 目的: 系统研究小木通的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱和中低压制各色谱等技术分离小木通的化学成分, 利用理化性质和波谱法鉴定其结构。结果: 从小木通中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 4,7-二甲氧基-5-甲基-香豆素(1), 异松脂素(2), 松脂素(3), (+)-2-(3,4-dimethoxyphenyl)-6-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane(4), matairesinol(5), 落叶松脂素(6), justieiresinol(7), 丁香脂素(8), 鹅掌楸苷(9), 3-甲氧基-对苯二酚-4-O-β-D-葡萄糖苷(10), 3,5-二甲氧基-对苯二酚-1-O-β-D-葡萄糖苷(11)。结论: 除了化合物 9 外, 其余 10 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 小木通; 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(2012)01-0092-04

Study on Chemical Constituents of *Clematis armandii*

REN Guo-jie, XU Nan*, ZHANG Hong-da, XIE Xue

(Liaoning University Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Clematis armandii*. **Method:** The constituents were separated and purified on the chromatography of silica gel, Sephadex LH20 and RP silica gel; their structures were elucidated on the spectra data. **Result:** Eleven compounds were identified as siderin (1), epipinoresinol (2), pinioresinol (3), (+)-2-(3,4-dimethoxyphenyl)-6-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octane (4), matairesinol (5), lariciresinol (6), justieiresinol (7), syringaresinol (8), lirioidendrin (9), tachioside (10), koaburaside (11). **Conclusion:** Ten compounds were isolated from *C. armandii* for the first time except compound 9.

[Key words] *Clematis armandii*; chemical constituent; structural research

小木通是毛茛科铁线莲属植物小木通的木质藤茎, 是《中国药典》收载的川木通的 2 个原植物来源之一, 具有利尿通淋、清心除烦、通经下乳的功效, 用于淋证、水肿、心烦尿赤、口舌生疮、经闭少乳、湿热痹痛^[1]。有关其化学成分研究较少^[2-5], 很大程度上限制了其质量的控制及对其药

效成分的认识和临床有效应用^[2-5]。到目前为止, 2010 年版《中国药典》未收载其含量测定标准, 定性鉴别项也只采用对照药材, 没有特征对照品^[1]。为了提高小木通的质量控制标准, 阐明其有效成分, 揭示其药效作用, 本文对其进行了系统的化学成分分离, 共得到 11 个化合物, 其中 10 个为首次从该植物得到。

1 材料

安捷伦 1100 高效液相色谱仪, Burker-ARX-600 型核磁共振光谱仪, VG7070 型质谱仪。柱色谱与薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品, 试剂为天津市科密欧化学试剂有限公司产品。小木通药材为上海药房股份有限公司亳州徐重道中药饮片厂产品(批号 090830), 经辽宁中医药大学王冰教授鉴定为小木通 *Clematis armandii* Franch.。

[收稿日期] 20110728(015)

[基金项目] 国家中医药管理局中医药科学技术研究专项课题(06-07ZQ03)

[第一作者] 任国杰, 在读硕士研究生, 研究方向: 生药学及新药开发, Tel: 15140525815, E-mail: fgrhrfy@163.com

[通讯作者] * 许枬, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向: 生药学及新药开发, Tel: 15941185673, E-mail: xudanbs@163.com

2 提取分离

取小木通药材 10 kg,用 95% 乙醇提取 1 次(提取时间 1.5 h),80% 乙醇提取 2 次(每次 1 h),合并提取液,回收溶剂,浓缩得乙醇提取物 974 g。取乙醇提取物 900 g,以氯仿萃取,回收溶剂得氯仿提取物 172.5 g,水层 727.5 g。氯仿提取物经硅胶柱色谱分离,用石油醚-丙酮梯度洗脱,每 500 mL 收集 1 份,经薄层色谱检查,合并相同斑点的流份,共得到 8 个流份(Fr. A ~ Fr. I)。Fr. D 经硅胶柱分离,以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,得到 6 个流份,Fr. D5 经凝胶柱(2 mm × 120 mm)纯化得到化合物 1,Fr. E 经硅胶柱分离,以氯仿-丙酮梯度洗脱,得到 16 个流份(Fr. E1 ~ Fr. E16)。Fr. E3 经凝胶柱(2 mm × 120 mm)分离,液相制备得到化合物 2 ~ 5。Fr. E5 经凝胶柱(2 mm × 120 mm)分离,液相制备得到化合物 6,7。Fr. E14 经反复凝胶柱(2 mm × 120 mm)纯化得到化合物 8。水层经硅胶柱色谱分离用氯仿-甲醇梯度洗脱,收集流份,合并相同斑点流份,得到 4 个流份(Fr. J ~ Fr. M)。Fr. J 反复硅胶柱分离,凝胶柱(2 mm × 120 mm)纯化,C₁₈反相硅胶柱纯化,得到化合物 9 ~ 11。

3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末,硫酸香草醛显红色。ESI-MS 给出 $m/z: 221 [M + 1]^+$ 的准分子离子峰。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 5.53 (1H, s, H-3), 6.61 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.66 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 3.94 (3H, s, OCH₃), 3.84 (3H, s, OCH₃), 2.61 (3H, s, CH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 163.0 (C-2), 87.4 (C-3), 169.6 (C-4), 138.3 (C-5), 115.5 (C-6), 161.8 (C-7), 98.6 (C-8), 156.5 (C-9), 107.7 (C-10), 55.8 (OCH₃), 55.4 (OCH₃), 23.4 (CH₃)。以上数据与文献[6]报道一致,故鉴定该化合物为 siderin。

化合物 2 白色粉末,硫酸香草醛显红色。ESI-MS 给出 $m/z: 376 [M + 1 + NH_3]^+$, $359 [M + 1]^+$ 的准分子离子峰。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 6.94 (2H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2, 2'), 6.76 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5, 5'), 6.80 (2H, dd, $J = 1.8, 8.4$ Hz, H-6, 6'), 4.39 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-7), 2.88 (1H, m, H-8), 4.08 (1H, dd, $J = 9.5$ Hz, Ha-9), 3.80 (1H, m, H_b-9), 4.81 (1H, $J = 5.3$ Hz, H-7'), 3.30 (1H, m, H-8'), 3.31 (1H, m, Ha-9'), 3.80 (1H, m, H_b-9'), 3.84 (3H, s, -OCH₃), 3.85 (3H, s, -OCH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ:

132.2 (C-1), 131.2 (C-1'), 109.5 (C-2, 2'), 147.8 (C-3), 147.6 (C-3'), 145.8 (C-4, 4'), 114.6 (C-5, 5'), 118.5 (C-6, 6'), 86.1 (C-7), 86.0 (C-7'), 54.0 (C-8), 53.8 (C-8'), 71.2 (C-9), 71.1 (C-9'), 55.3 (OCH₃), 54.9 (OCH₃)。以上数据与文献[7]报道一致,故鉴定该化合物为 epipinoresinol。

化合物 3 白色粉末,硫酸香草醛显红色。ESI-MS 给出 $m/z: 376 [M + 1 + NH_3]^+$, $359 [M + 1]^+$ 的准分子离子峰。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 6.92 (2H, brs, H-2, 2'), 6.76 (4H, m, H-5, 6, 5', 6'), 4.66 (2H, d, $J = 4.2$ Hz, H-7, 7'), 3.07 (2H, m, H-8, 8'), 3.80 (2H, m, Ha-9, 9'), 4.17 (2H, dd, $J = 6.6, 9$ Hz, Hb-9, 9'), 3.81 (6H, s, 2 × OCH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 132.3 (C-1, 1'), 109.5 (C-2, 2'), 145.8 (C-3, 3'), 147.6 (C-4, 4'), 114.6 (C-5, 5'), 118.6 (C-6, 6'), 85.9 (C-7, 7'), 53.8 (C-8, 8'), 71.1 (C-9, 9'), 54.9 (2 × OCH₃)。以上数据与文献[8]报道一致,故鉴定该化合物为 pinoresinol。

化合物 4 白色粉末,硫酸香草醛显红色。ESI-MS 给出 $m/z: 376 [M + 1 + NH_3]^+$, $359 [M + 1]^+$ 的准分子离子峰。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 6.94 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.96 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-2''), 6.76-6.78 (2H, m, H-5', 5''), 6.79-6.82 (2H, m, H-6', 6''), 3.05 (2H, m, H-1, 5), 3.83 (2H, m, Ha-4, 8), 4.18 (2H, dd, $J = 6.9, 9.1$ Hz, H_b-4, 8), 4.66 (2H, d, $J = 4.3$ Hz, H-2, 6), 3.84 (3H, s, -OCH₃), 3.85 (3H, s, -OCH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 129.9 (C-1'), 132.4 (C-1''), 109.1 (C-2'), 114.5 (C-2''), 145.1 (C-3'), 147.3 (C-3''), 145.9 (C-4'), 147.6 (C-4''), 109.4 (C-5'), 114.6 (C-5''), 117.9 (C-6'), 118.7 (C-6''), 49.8 (C-1, 5), 82.0 (C-2), 69.1 (C-4), 87.9 (C-6), 70.5 (C-8), 54.1 (OCH₃), 54.9 (OCH₃)。以上数据与文献[9]报道基本一致,故可鉴定该化合物为 (+)-2-(3,4-dimethoxyphenyl)-6-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octane。

化合物 5 白色粉末,硫酸香草醛显红色。ESI-MS 给出 $m/z: 376 [M + 1 + NH_3]^+$, $381 [M + Na]^+$, $739 [2M + Na]^+$ 的准分子离子峰。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 6.59 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.70 (1H, brs, H-2'), 6.71 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 6.73 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 6.54 (1H, dd,

$J = 1.8, 7.8$ Hz, H-6), 6.61 (1H, dd, $J = 1.8, 7.8$ Hz, H-6'), 3.95 (1H, dd, $J = 7.8, 9$ Hz, Ha-9), 4.18 (1H, dd, $J = 7.8, 9$ Hz, Hb-9), 2.57 ~ 2.70 (2H, m, Ha, b-7), 2.86 (1H, $J = 7.2, 13.8$ Hz, Ha-7'), 2.91 (1H, dd, $J = 8.4$ Hz, 13.8 Hz, Hb-7'), 2.51 ~ 2.55 (2H, m, H-8, 8'), 3.81 (3H, s, -OCH₃), 3.89 (3H, s, -OCH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 128.4 (C-1), 127.8 (C-1'), 110.3 (C-2), 110.9 (C-2'), 146.0 (C-3, 3'), 143.2 (C-4), 143.4 (C-4'), 113.0 (C-5), 113.1 (C-5'), 119.2 (C-6), 120.0 (C-6'), 35.9 (C-7), 32.3 (C-7'), 39.5 (C-8), 44.7 (C-8'), 69.9 (C-9), 178.6 (C-9'), 53.3 (OCH₃), 53.2 (OCH₃)。以上数据与文献[7]报道一致,故鉴定该化合物为 matairesinol。

化合物 6 白色粉末,硫酸香草醛显红色。ESI-MS 给出 m/z : 378 [M + 1 + NH₃]⁺, 383 [M + Na]⁺, 743 [2M + Na]⁺ 的准分子离子峰。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.82 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.74 (1H, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.67 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6), 6.93 (1H, brs, H-2'), 6.80 (1H, brd, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 4.77 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7), 2.40 (1H, m, H-8), 3.66 (1H, dd, $J = 6.6, 10.4$ Hz, Ha-9), 3.86 (1H, m, Hb-9), 2.52 (1H, $J = 13.2, 11.4$ Hz, Ha-7'), 2.95 (1H, $J = 4.8, 13.2$ Hz, Hb-7'), 2.75 (1H, m, H-8'), 3.75 (1H, dd, $J = 6.6, 8.4$ Hz, Ha-9'), 4.00 (1H, dd, $J = 6.6, 8.4$ Hz, Hb-9'), 3.85 (3H, s, -OCH₃), 3.86 (3H, s, -OCH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 134.2 (C-1), 132.0 (C-1'), 109.2 (C-2), 111.9 (C-2'), 147.5 (C-3), 147.5 (C-3'), 145.5 (C-4), 144.3 (C-4'), 114.5 (C-5), 114.7 (C-5'), 118.3 (C-6), 120.7 (C-6'), 82.5 (C-7), 32.1 (C-7'), 52.5 (C-8), 42.3 (C-8'), 58.9 (C-9), 72.0 (C-9'), 54.9 (2 \times OCH₃)。以上数据与文献[10]报道一致,故鉴定该化合物为 lariciresinol。

化合物 7 白色粉末,硫酸香草醛显红色。ESI-MS 给出 m/z : 391 [M + 1]⁺, 408 [M + 1 + NH₃]⁺, 413 [M + Na]⁺ 的准分子离子峰。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.79 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-2'), 6.71 (1H, d, $J = 7.8, 1.2$ Hz, H-5'), 6.64 (1H, dd, $J = 7.8$ Hz, 1.2 Hz, H-6'), 6.62 (2H, brs, H-2, 6), 4.77 (1H, d, $J = 6.6$ Hz, H-7), 2.37 (1H, m, H-8), 3.65 (1H, dd, $J = 6.6$ Hz, 10.8 Hz, Ha-9), 3.79 (1H, dd, 7.0, 10.8 Hz, Hb-9), 2.50 (1H, $J =$

13.8, 11.4 Hz, Ha-7'), 2.92 (1H, $J = 5.4, 13.8$ Hz, Hb-7'), 2.72 (1H, m, H-8'), 3.73 (1H, dd, $J = 6.6, 8.4$ Hz, Ha-9'), 3.99 (1H, dd, $J = 6.6, 7.8$ Hz, Hb-9'), 3.84 (6H, 2 \times OCH₃), 3.86 (3H, OCH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 132.1 (C-1), 130.5 (C-1'), 101.2 (C-2, 6), 110.4 (C-2'), 146.2 (C-3, 5), 142.8 (C-3'), 133.0 (C-4), 132.9 (C-4'), 113.2 (C-5'), 119.1 (C-6'), 81.2 (C-7), 30.6 (C-7'), 51.1 (C-8), 40.8 (C-8'), 57.5 (C-9), 70.5 (C-9'), 53.3 (OCH₃), 53.7 (2 \times OCH₃)。以上数据与文献[11]报道基本一致,故鉴定该化合物为 justieiresinol。

化合物 8 白色粉末,硫酸香草醛显红色。ESI-MS 给出 m/z : 419 [M + 1]⁺, 441 [M + Na]⁺, 858 [2M + Na]⁺ 的准分子离子峰。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.61 (4H, brs, H-2, 6, 2', 6'), 4.75 (2H, d, $J = 4.2$ Hz, H-7, 7'), 3.12 (2H, m, H-8, 8'), 4.31 (2H, dd, $J = 6.6, 9$ Hz, Ha-9, 9'), 5.57 (2H, dd, $J = 3.6, 9.6$ Hz, Hb-9, 9'), 3.93 (12H, s, 4 \times OCH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 132.0 (C-1, 1'), 102.6 (C-2, 6, 2', 6'), 147.1 (C-3, 5, 3', 5'), 134.2 (C-4, 4'), 86.0 (C-7, 7'), 54.2 (C-8, 8'), 71.7 (C-9, 9'), 56.2 (4 \times OCH₃)。以上数据与文献[12]报道一致,故鉴定该化合物为 syringaresinol。

化合物 9 白色粉末,硫酸香草醛显红色。ESI-MS 给出 m/z : 760 [M + 1 + NH₃]⁺, 765 [M + Na]⁺ 的准分子离子峰。¹H-NMR (600 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 6.92 (4H, brs, H-2, 6, 2', 6'), 4.94 (2H, d, $J = 3.0$ Hz, H-7, 7'), 3.14 (2H, m, H-8, 8'), 4.36 (2H, m, Ha-9, 9'), 4.35 (2H, m, Hb-9, 9'), 5.80 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1), 3.92 (12H, s, 4 \times OCH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, pyridine-*d*₆) δ : 135.6 (C-1, 1'), 104.6 (C-2, 6, 2', 6'), 153.6 (C-3, 5, 3', 5'), 137.9 (C-4, 4'), 85.8 (C-7, 7'), 54.4 (C-8, 8'), 71.9 (C-9, 9'), 56.3 (4 \times OCH₃), 104.5 (C-1''), 75.6 (C-2''), 78.0 (C-3''), 71.2 (C-4''), 78.3 (C-5''), 62.2 (C-6'')。以上数据与文献[13]报道一致,故鉴定该化合物为 liriodendrin。

化合物 10 白色粉末,硫酸香草醛显红色。ESI-MS 给出 m/z : 320 [M + 1 + NH₃]⁺, 325 [M + Na]⁺, 627 [2M + Na]⁺ 的准分子离子峰。¹H-NMR (600 MHz, D₂O) δ : 6.91 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-2), 6.93 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.73 (1H, dd,

$J = 3.0, 8.4$ Hz, H-6), 3.92 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 5.06 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, D_2O) δ : 150.6 (C-1), 103.0 (C-2), 148.1 (C-3), 140.9 (C-4), 115.7 (C-5), 108.9 (C-6), 101.3 (C-1'), 73.0 (C-2'), 76.1 (C-3'), 69.5 (C-4'), 75.6 (C-5'), 60.6 (C-6'), 56.0 (OCH_3)。以上数据与文献[14]报道一致,故鉴定该化合物为 tachioside。

化合物 11 白色粉末,硫酸香草醛显红色。ESI-MS 给出 $m/z:332[\text{M}]^+$ 的分子离子峰。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, pyridine- d_5) δ : 6.87 (2H, brs, H-2, 6), 5.52 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1), 3.71 (6H, s, $2 \times \text{OCH}_3$)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, pyridine- d_5) δ : 151.3 (C-1), 96.4 (C-2, 6), 149.1 (C-3, 5), 132.6 (C-4), 103.5 (C-1'), 74.9 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.4 (C-4'), 78.8 (C-5'), 62.4 (C-6'), 56.0 ($2 \times \text{OCH}_3$)。以上数据与文献[15]报道一致,故鉴定该化合物为 3, 5-dimethoxy-4-hydroxy-1- O - β - D -glucoside。

[参考文献]

- [1] 中国药典.一部[S]. 2010:34.
 [2] 黄文武,孔德云,杨培明. 小木通木脂素成分研究[J]. 中国天然药物,2003,1(4):199.
 [3] 闫力华,徐丽珍,邹忠梅,等. 小木通茎的化学成分研究(I)[J]. 中草药,2007,38(3):340.
 [4] 黄文武,孔德云,杨培明. 小木通的化学成分研究(I)[J]. 中草药,2004,35(6):621.
 [5] 唐远,万德先,裴瑾,等,川木通的研究进展[J]. 时珍国医国药,2007,18(10):2346.

- [6] 王俊儒,彭树林,王明奎,等. 大火草根部的化学成分[J]. 植物学报,1999,41(1):107.
 [7] Maiada M A Rahman, Paul M Deloick, David E Jackson, et al. Lignans of *Forsythia intermedia* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(6): 1971.
 [8] Takeshi Deyama. The constituents of *Eucommia ulmoides* OLIV. I. Isolation of (+)-medioresinol di- O - β - D -glucopyranoside [J]. Chem Pharm Bull, 1983, 31(9):2993.
 [9] Jalifah Latip, Thomas G Hartley, Peter G Waterman. Lignans and coumarins metabolites from *Melicope hayesii* [J]. Phytochemistry, 1999, 51: 107.
 [10] Haruhisa Kizu, Hideki Shimana, Tsuyoshi Tomimori. Studies on the constituents of *Celmatis* species. VI [J]. Chem Pharm Bull, 1995, 43(12):2187.
 [11] Chang-Yih duh. Plant anticancer agents XLII. Cytotoxic constituents from *Wiksteromia elliptica* [J]. J Nat Prod, 1986, 49(4): 706.
 [12] 王利勤,许兴,沈旸,等. 牛心朴须根的化学成分研究[J]. 天然产物研究与研发,2002,14(5):1.
 [13] Takeshi Deyama. The constituents of eucommia ulmoides OLIV. I. Isolation of (+)-medioresinol di- O - β - D -glucopyranoside [J]. Chem Pharm Bull, 1983, 31(9):2993.
 [14] Zhong Xi-Ning, Hideaki Otsuka, Toshinori Ide, et al. Hydroquinone diglycoside acyl esters from the leaves of *Myrsine seruinii* [J]. Phytochemistry, 1999, 52: 923.
 [15] Chung Mei-Ing, Lai Mei-sun, Yen Ming-hong, et al. Phenolics from *Hypericum geminiflorum* [J]. Phytochemistry, 1997, 44(5): 943.

[责任编辑 邹晓翠]