

[成分分析]

黑果菝葜根茎化学成分的研究

刘 敏, 郑小花, 朱根华, 黄慧莲*, 舒积成, 邵 峰, 刘荣华

(江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室, 江西 南昌 330004)

摘要: 目的 对黑果菝葜 *Smilax glauco-china* Warb 根茎的化学成分进行研究。方法 黑果菝葜乙醇提取物的正丁醇部位采用硅胶、Sephadex LH-20、半制备柱进行分离纯化, 通过理化性质和波谱数据鉴定所得化合物的结构。结果 从中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为苯乙醇- β -D-龙胆二糖苷 (1)、2-phenylethyl-*O*- β -D-xylopyranosyl- (1 \rightarrow 6) - β -D-glucopyranoside (2)、phenylethyl *D*-rutinoside (3)、phenylethyl β -D-glucoside (4)、hydrangeifolin I (5)、icariside D1 (6)、calophymembranside B (7)、2-hydroxyphenol-1-*O*- β -D- glucopyranosyl- (6 \rightarrow 1) - α -L-rhamnopyranoside (8)、 β -谷甾醇 (9)、胡萝卜苷 (10)。结论 所有化合物均为首次从该植物分离得到。

关键词: 黑果菝葜; 根茎; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2017)03-0540-04

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2017.03.020

Chemical constituents from the rhizomas of *Smilax glauco-china*

LIU Min, ZHENG Xiao-hua, ZHU Gen-hua, HUANG Hui-lian*, SHU Ji-cheng, SHAO Feng, LIU Rong-hua

(Ministry of Education Key Laboratory of Modern Traditional Chinese Medicine Preparations, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents from the rhizomas of *Smilax glauco-china* Warb. **METHODS** The n-butanol fraction of ethanol extract of *S. glauco-china* was isolated and purified by silica, Sephadex LH-20 and semi-preparative column, then the structures of obtained compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** Ten compounds were isolated and identified as phenethanol- β -D-gentiobioside (1), 2-phenylethyl-*O*- β -D-xylopyranosyl- (1 \rightarrow 6) - β -D-glucopyranoside (2), phenylethyl *D*-rutinoside (3), phenylethyl β -D-glucoside (4), hydrangeifolin I (5), icariside D1 (6), calophymembranside B (7), 2-hydroxyphenol-1-*O*- β -D-glucopyranosyl- (6 \rightarrow 1) - α -L-rhamnopyranoside (8), β -sitosterol (9), daucosterol (10). **CONCLUSION** All the compounds are isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Smilax glauco-china* Warb; rhizomas; chemical constituents; isolation and identification

黑果菝葜 *Smilax glauco-china* Warb 为百合科菝葜属多年生植物, 又名粉菝葜、金刚藤头、粘鱼须、龙须菜 (《救荒本草》)、金岗藤 (《简易草药》)、铁菱角、饭巴坨、冷饭巴 (《四川常用中草药》), 广泛分布于江苏、安徽、浙江、福建、江西、湖南、湖北、四川、贵州、河南及陕西^[1]。该植物性味甘平, 《四川常用中草药》记载其有“祛风, 清热, 利湿, 解毒的功效, 主治风湿痹

证, 腰腿疼痛, 跌打损伤, 小便淋涩, 瘰疬, 痈肿疮毒, 疔疮”^[2]。

研究发现, 菝葜属植物主要含有甾体皂苷 (替告皂苷、薯蓣皂苷、拉肖皂苷、呐索皂苷、菝葜皂苷等)、黄酮 (二氢查二酮、二氢黄酮醇)、萜类 (云杉鞣酚、白藜芦醇)、有机酸 (熊果酸、甲酰基苯酚) 等化合物, 具有抗炎、抗肿瘤、抗菌、镇痛、细胞免疫抑制、神经保护等作用^[3-5]。

收稿日期: 2016-05-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31370376, 81360628); 江西省科技厅重点研发计划 (20151BBG70141)

作者简介: 刘 敏 (1991—), 女, 硕士, 从事药物分析研究。Tel: 13036219729, E-mail: 675458010@qq.com

* 通信作者: 黄慧莲 (1973—), 女, 教授, 从事中药分析研究。Tel: (0791) 87118658, E-mail: huilianh@163.com

本实验对该植物根茎的化学成分进行了研究,从其乙醇提取物中分离得到10个化合物,分别鉴定为苯乙醇- β -D-龙胆二糖苷(**1**)、2-phenylethyl-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside(**2**)、phenylethyl *D*-rutinoside(**3**)、phenylethyl β -D-glucoside(**4**)、hydrangeifolin I(**5**)、icariside D1(**6**)、calophymembranside B(**7**)、2-hydroxyphenol-1-*O*- β -D-glucopyranosyl-(6 \rightarrow 1)- α -L-rhamnopyranoside(**8**)、 β -谷甾醇(**9**)、胡萝卜苷(**10**),均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与试剂

LC3000 高效液相色谱仪(北京创新通恒科技有限公司);Agilent 1200 高效液相色谱仪(美国安捷伦科技公司);AV-400M 核磁共振仪(德国 Bruker 公司)。Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶为瑞士 Pharmacia 公司生产。所用试剂均为分析纯。

黑果菝葜根茎于2013年5月采自湖南省乌云界自然保护区,经吉首大学张代贵老师鉴定为正品,凭证标本保存于江西中医药大学现代制剂教育部重点实验室,编号20130501。

2 提取分离

取黑果菝葜根茎30 kg,乙醇回流提取,减压浓缩至无醇味,得总浸膏513 g,混悬于适量蒸馏水中,依次用乙酸乙酯和正丁醇进行萃取,经减压回收溶剂后,得到乙酸乙酯部位107 g、正丁醇部位201 g。将正丁醇部位用适量水混悬,过AB-8大孔吸附树脂柱(10 cm \times 40 cm),依次用水、30%乙醇、50%乙醇、70%乙醇、95%乙醇洗脱,得D、C、B、A部分。D部分(97 g)先过硅胶柱,氯仿-甲醇系统(15:1~2:1)梯度洗脱,得到D1~D4。D3过硅胶柱,氯仿-甲醇(9:1~2:1)梯度洗脱,得到7个流份,流份7过Sephadex LH-20凝胶柱,制备高效液相色谱洗脱(乙腈:水=11:89),得到化合物**1**(23 mg),同法再得到化合物**2**(3.1 mg)、**3**(5.3 mg)、**4**(8.0 mg)、**5**(4.5 mg)、**6**(5.6 mg)、**7**(8.8 mg)、**8**(3.0 mg)、**9**(10 mg)、**10**(15 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**:无色粉末,可溶于吡啶。¹H-NMR(C₅D₅N, 400 MHz) δ : 7.1~7.2(5H, m, H-2~3, 5~6), 6.39(1H, m, H-4), 2.96(2H, t, J = 7.3 Hz, H-7), 4.05(2H, m, H-8), 4.78(1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 5.08(1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'')。¹³C-NMR(C₅D₅N, 100 MHz)

δ : 139.4(C-1), 129.4(C-2, 6), 128.7(C-3, 5), 127.2(C-4), 36.6(C-7), 71.7(C-8), 104.6(C-1'), 75.0(C-2'), 78.4(C-3'), 70.6(C-4'), 77.2(C-5'), 70.1(C-6'), 105.5(C-1''), 75.2(C-2''), 78.5(C-3''), 71.6(C-4''), 78.5(C-5''), 62.8(C-6'')。以上数据与文献[6]报道基本一致,故鉴定化合物**1**为苯乙醇- β -D-龙胆二糖苷。

化合物**2**:无色粉末,可溶于吡啶。¹H-NMR(C₅D₅N, 400 MHz) δ : 7.13~7.25(5H, m, H-2~6), 3.1~4.1(2H, m, H-7), 2.92(2H, t, J = 7.3 Hz, H-8), 4.28(1H, d, J = 5.1 Hz, H-1'), 3.1~4.1(5H, m, H-2'~6'), 4.30(1H, d, J = 4.7 Hz, H-1''), 3.1~4.1(5H, m, H-2''~5'')。¹³C-NMR(C₅D₅N, 100 MHz) δ : 140.0(C-1), 129.3(C-2), 130.0(C-3), 127.2(C-4), 130.0(C-5), 129.3(C-6), 37.2(C-7), 71.8(C-8), 104.4(C-1'), 75.0(C-2'), 77.9(C-3'), 71.4(C-4'), 76.9(C-5'), 69.7(C-6'), 105.5(C-1''), 74.8(C-2''), 77.7(C-3''), 71.1(C-4''), 66.9(C-5'')。以上数据与文献[7]报道基本一致,故鉴定化合物**2**为2-phenylethyl *O*- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside。

化合物**3**:无色粉末,可溶于吡啶。¹H-NMR(C₅D₅N, 400 MHz) δ : 7.25~7.30(5H, s, H-2~3, 5~6), 2.97(2H, t, J = 7.2, 1.4 Hz, H-7), 4.83(1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'), 1.61(3H, d, J = 6.1 Hz, H-6'')。¹³C-NMR(C₅D₅N, 100 MHz) δ : 139.4(C-1), 128.7(C-2, 6), 129.4(C-3, 5), 126.4(C-4), 36.6(C-7), 71.8(C-8), 104.7(C-1'), 75.0(C-2'), 78.5(C-3'), 70.5(C-4'), 77.1(C-5'), 68.3(C-6'), 102.5(C-1''), 72.8(C-2''), 72.3(C-3''), 74.0(C-4''), 69.8(C-5''), 18.6(C-6'')。以上数据与文献[8]报道基本一致,故鉴定化合物**3**为phenylethyl *D*-rutinoside。

化合物**4**:无色粉末,可溶于吡啶。¹H-NMR(C₅D₅N, 400 MHz) δ : 7.2~7.3(5H, s, H-2~6), 2.98(2H, t, J = 7.4 Hz, H-7), 4.87(1H, d, J = 7.7 Hz, H-1')。¹³C-NMR(C₅D₅N, 100 MHz) δ : 139.3(C-1), 128.7(C-2, 4), 129.4(C-3, 5), 126.5(C-4), 36.6(C-7), 71.7(C-8), 104.7(C-1'), 75.1(C-2'), 78.6

(C-3'), 70.5 (C-4'), 78.6 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献 [8] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **4** 为 phenylethyl β -D-glucoside。

化合物 **5**: 无色粉末, 可溶于吡啶。¹H-NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ : 7.55 (5H, s, H-2~6), 7.29 (1H, m, H-3), 7.23 (1H, m, H-4), 7.29 (1H, m, H-5), 7.55 (1H, d, $J=5.0$ Hz, H-6), 4.84 (1H, d, $J=11.8$ Hz, H-7a), 5.17 (1H, d, $J=11.8$ Hz, H-7b), 4.92 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 4.06 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-2'), 4.19 (1H, t, $J=8.0$ Hz, H-3'), 4.08 (1H, m, H-4'), 4.41 (1H, ddd, $J=9.3, 6.4, 3.2$ Hz, H-5'), 4.19 (1H, dd, $J=8.1, 4.7$ Hz, H-6'a), 4.68 (1H, d, $J=10.9$ Hz, H-6'b), 5.55 (1H, d, $J=1.0$ Hz, H-1''), 4.62 (1H, m, H-2''), 4.56 (1H, dd, $J=9.1, 3.1$ Hz, H-3''), 4.27 (1H, t, $J=9.2, H-4''$), 4.97 (1H, m, H-5''), 1.63 (3H, d, $J=6.1$ Hz, H-6'')。¹³C-NMR (C₅D₅N, 100 MHz) δ : 138.7 (C-1), 128.7 (C-2), 128.6 (C-3), 127.8 (C-4), 128.6 (C-5), 128.7 (C-6), 70.9 (C-7), 103.7 (C-1'), 75.1 (C-2'), 77.2 (C-3'), 71.9 (C-4'), 78.5 (C-5'), 68.4 (C-6'), 102.6 (C-1''), 72.3 (C-2''), 72.8 (C-3''), 74.1 (C-4''), 69.8 (C-5''), 18.7 (C-6'')。以上数据与文献 [9] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **5** 为 hydrangeifolin I。

化合物 **6**: 无色粉末, 可溶于吡啶。¹H-NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ : 7.21~7.27 (1H, m, H-2~6), 3.00 (2H, t, $J=7.0$ Hz, H-7), 4.82 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H-1'), 5.82 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-1'')。¹³C-NMR (C₅D₅N, 100 MHz) δ : 139.4 (C-1), 129.4 (C-2, 6), 128.7 (C-3, 5), 126.4 (C-4), 36.7 (C-7), 70.6 (C-8), 104.6 (C-1'), 75.0 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.8 (C-4'), 77.2 (C-5'), 68.9 (C-6'), 111.1 (C-1''), 77.8 (C-2''), 80.4 (C-3''), 75.0 (C-4''), 65.6 (C-5'')。以上数据与文献 [10] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **6** 为 icaraside D1。

化合物 **7**: 无色粉末, 可溶于吡啶。¹H-NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ : 6.99 (1H, m, H-3), 7.12 (1H, m, H-4), 7.65 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-6), 3.03 (2H, t, $J=7.6$ Hz, H-7), 4.03 (2H, m, H-8), 5.29 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'), 4.23 (1H, m, H-2'), 4.21 (1H,

t, $J=8.8$ Hz, H-3'), 4.02 (1H, m, H-4'), 4.09 (1H, m, H-5'), 4.69 (1H, d, $J=9.3$ Hz, H-6'a), 4.08 (1H, d, $J=7.7$ Hz, H-6'b), 5.49 (1H, d, $J=1.0$ Hz, H-1''), 3.87 (1H, dd, $J=1.6, 3.4$ Hz, H-2''), 3.71 (1H, dd, $J=3.4, 9.4$ Hz, H-3''), 4.28 (1H, m, H-4''), 4.31 (1H, m, H-5''), 1.59 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-6'')。¹³C-NMR (C₅D₅N, 100 MHz) δ : 147.8 (C-1), 146.7 (C-2), 116.9 (C-3), 125.2 (C-4), 131.5 (C-5), 121.0 (C-6), 39.8 (C-7), 63.9 (C-8), 105.3 (C-1'), 74.9 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.6 (C-4'), 77.5 (C-5'), 67.9 (C-6'), 102.3 (C-1''), 72.3 (C-2''), 72.8 (C-3''), 73.9 (C-4''), 70.0 (C-5''), 18.6 (C-6'')。以上数据与文献 [11] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **7** 为 calophymembranside B。

化合物 **8**: 无色粉末, 可溶于甲醇。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 6.83 (1H, dd, $J=8.0, 1.6$ Hz, H-3), 6.91 (1H, td, $J=8.0, 1.4$ Hz, H-4), 6.80 (1H, d, $J=7.5, 1.8$ Hz, H-5), 7.15 (1H, dd, $J=8.0, 1.4$ Hz, H-6), 4.70 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 3.46 (1H, t, $J=8.9$ Hz, H-2'), 3.50 (1H, t, $J=8.8$ Hz, H-3'), 3.55 (1H, m, H-4'), 3.38 (1H, m, H-5'), 4.03 (1H, dd, $J=10.8, 1.7$ Hz, H-6'a), 3.62 (1H, m, H-6'b), 4.72 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-1''), 3.86 (1H, m, H-2''), 3.69 (1H, dd, $J=9.5, 3.4$ Hz, H-3''), 3.36 (1H, m, H-4''), 3.67 (1H, m, H-5''), 1.22 (3H, d, $J=6.2$ Hz, H-6'')。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 147.6 (C-1), 149.2 (C-2), 118.0 (C-3), 125.6 (C-4), 121.9 (C-5), 119.6 (C-6), 105.0 (C-1'), 78.4 (C-2'), 75.7 (C-3'), 77.8 (C-4'), 72.4 (C-5'), 68.7 (C-6'), 103.0 (C-1''), 73.0 (C-2''), 73.2 (C-3''), 74.8 (C-4''), 70.7 (C-5''), 18.7 (C-6'')。以上数据与文献 [12] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **8** 为 2-hydroxyphenol-1-O- β -D-glucopyranosyl-(6 \rightarrow 1)- α -L-rhamnopyranoside。

化合物 **9**: 无色针状结晶, 可溶于氯仿, mp 136~137 °C, 10% 浓硫酸-乙醇显色, 颜色变化为绿色 \rightarrow 黄色 \rightarrow 红色 \rightarrow 紫色, 表明该化合物可能为甾类化合物。在薄层层析上与 β -谷甾醇标准品对照, 两者 R_f值和显色行为完全一致, 与 β -谷甾醇标准

品混合后熔点不下降。¹H-NMR (CD₃Cl, 400 MHz) δ : 0.67 (3H, s, H-18), 1.01 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.79 (3H, s, H-26), 0.82 (3H, d, $J = 1.8$ Hz, H-27), 0.84 (3H, s, H-29), 3.53 (1H, m, H-3), 5.35 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-6)。¹³C-NMR (CD₃Cl, 400 MHz) δ : 71.8 (C-3), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 11.8 (C-18), 19.0 (C-19), 36.1 (C-20), 18.7 (C-21), 33.9 (C-22), 25.6 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.4 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献[13]报道基本一致,故鉴定化合物**9**为 β -谷甾醇。

化合物**10**:白色无定形粉末,可溶于甲醇,mp 290~292 °C,香草醛-浓硫酸、10%硫酸醇溶液显色反应均呈红色。采用TLC法与胡萝卜苷对照品比对,两者 R_f 值一致,理化性质也相当,混合后熔点不下降。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 0.67 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-19), 0.99 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.86 (3H, s, H-26), 0.88 (3H, d, $J = 1.4$ Hz, H-27), 0.90 (3H, d, $J = 1.4$ Hz, H-29), 3.97 (1H, m, H-3), 5.36 (1H, brd, $J = 4.7$ Hz, H-6)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 78.6 (C-3), 140.9 (C-5), 122.0 (C-6), 28.6 (C-16), 56.3 (C-17), 12.0 (C-18), 19.2 (C-19), 36.4 (C-20), 19.0 (C-21), 34.2 (C-22), 26.4 (C-23), 46.1 (C-24), 29.5 (C-25), 20.0 (C-26), 19.5 (C-27), 23.4 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与文献[14]报道基本一致,故鉴定化合物**10**为胡萝卜苷。

参考文献:

- [1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1978: 200.
- [2] 四川中药研究所. 四川常用中草药[M]. 成都: 四川人民出版社, 1971.
- [3] 黄慧莲, 刘科兰, 刘荣华, 等. 国内外菝葜科植物药效研究进展[J]. 中华中医药杂志, 2012, 27(11): 2899-2902.
- [4] 黄慧莲, 刘丽莎, 邵峰, 等. 近五年菝葜科植物化学分离工作研究进展报告[J]. 时珍国医国药, 2013, 24(6): 1469-1471.
- [5] 刘星, 余江丽, 刘敏, 等. 近10年甾体皂苷的生物活性研究进展[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(13): 2518-2523.
- [6] 王立波, 王健伟, 王策, 等. 沙生蜡菊降脂活性部位的化学成分(III)[J]. 中国药物化学杂志, 2012, 22(3): 220-223.
- [7] Hiroaki N, Hiroshi S, Takashi M, et al. Six glycosides from *Rehmannia glutinosa* var. *Purpurea*[J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(10): 3303-3306.
- [8] Kaoru U, Itsuno H, Toshio M. Studies on the constituents of leaves of *Citrus unshiu* Marcov[J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(12): 5004-5008.
- [9] Lidilhone H, Mauro D B, Dulce H S S, et al. Phenylpropanoid glucosides from leaves of *Coussarea hydrangeifolia* (Rubiaceae)[J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(16): 1927-1932.
- [10] Toshio M, Akira U, Nobuo T, et al. Studies on the glycosides of *Epimedium grandiflorum* Morr. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(9): 3713-3719.
- [11] Zou J, Jin D Z, Chen W L, et al. Selective cyclooxygenase-2 inhibitors from *Calophyllum membranaceum*[J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(10): 1514-1518.
- [12] Kim S H, Jang Y P, Sung S H. Inhibitory activity of phenolic glycosides from the fruits of *Idesia polycarpa* on lipopolysaccharide-induced nitric oxide production in BV2 microglia[J]. *Planta Med*, 2007, 73(2): 167-169.
- [13] 龚雪龙, 汪俊, 孙晓飞. 蛇葡萄叶化学成分的研究[J]. 中成药, 2010, 32(2): 264-267.
- [14] 朱小迪, 李永慈, 王建忠, 等. 黄心卫矛化学成分分离与鉴定[J]. 中成药, 2011, 33(1): 107-109.