

Studies on the Chemical Constituents of Rhizomes of *Smilax bockii* Warb.

Qiongyu Zou¹, Yulian Tang¹, Dizhao Chen¹, Haifeng Wu^{2*}

¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Huaihua University, Huaihua Hunan

²The Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Beijing

Email: wwwtony505@yahoo.com.cn

Received: Feb. 6th, 2015; accepted: Feb. 18th, 2015; published: Feb. 26th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Objective: To study the chemical constituents of rhizomes of *Smilax bockii* Warb. **Methods:** The constituents were isolated and purified by column chromatography and preparative TLC. Their structures were identified on the basis of comprehensive spectroscopic methods including ESI-MS and spectral data (¹H, ¹³C-NMR). **Results:** Twelve compounds were isolated and identified as diosgenin (1), phthalic acid derivative (2), coriander lactone (3), resveratrol (4), kaempferol (5), dihydro kaempferol (6), quercetin (7), dihydroquercetin (8), soya cerebroside II (9), sesame cerebroside (10), isoengelitin (11), kaempferol 5-O-β-D-glucopyranoside (12), and dihydrokaempferol 5-O-β-D-glucopyranoside (13). **Conclusion:** Compounds 2, 3, 9, 10 were isolated from the genus *Smilax* for the first time.

Keywords

Smilax, Cerebroside, Flavonoids, Isolation and Identification

西南菝葜的化学成分研究

邹琼宇¹, 唐玉莲¹, 陈迪钊¹, 吴海峰^{2*}

¹湖南省怀化学院化学与化学工程系, 湖南 怀化

²中国医学科学院, 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京

Email: wwwtony505@yahoo.com.cn

*通讯作者。

收稿日期: 2015年2月6日; 录用日期: 2015年2月18日; 发布日期: 2015年2月26日

摘要

目的: 研究西南菝葜的化学成分。方法: 利用多种色谱层析方法分离化学成分, 通过ESI-MS/MS及NMR等波谱方法鉴定结构。结果: 共分离鉴定出12种化合物, 依次是薯蓣皂苷元(1)、邻苯二甲酸-双-2-乙基己酯(2)、香菜内酯(3)、山萘酚(5)、双氢山萘酚(6)、槲皮素(7)、双氢槲皮素(8)、大豆脑苷II(9)、芝麻脑苷(10)、异黄杞苷(11)、5-O- β -D-葡萄糖-山萘酚(12)、5-O- β -D-葡萄糖-双氢山萘酚(13)。结论: 化合物2、3、9、10为首次从金刚藤中分离得到的化合物。

关键词

金刚藤, 脑苷, 黄酮, 分离鉴定

1. 引言

西南菝葜, 又名金刚藤, 为百合科植物西南菝葜(*Smilax bockii* Warb.)的根茎, 分布中国西南部及西藏等地[1]。西南菝葜在湖南西部地区广泛分布, 是湘西侗民族的常用药材, 可用来治疗风湿腰腿痛, 跌打损伤, 瘰疬。为了开发利用西南菝葜的药用资源, 作者对其根茎的乙醇提取物的化学成分进行了研究, 通过硅胶柱层析、薄层制备等分离方法, 采用液质联用和核磁共振波谱等解析技术分离鉴定出13个化合物, 其中有4个化合物为首次本属植物中分离得到。

2. 仪器、试剂与药材

Bruker AV-600 核磁共振仪(TMS 内标), LCMS-8050 岛津液相色谱质谱仪, XRC-1 型显微熔点仪, Bruker BioTOF Q 高分辨质谱仪, 薄层层析硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂)和柱层析硅胶(160-200, 200-300目), 其它试剂(分析纯), 金刚藤药材 *Smilax bockii* Warb.购于湖南怀化龙源药业有限公司。

3. 提取分离

西南菝葜根茎(5 kg)粉碎后用85%乙醇回流提取3次, 提取液减压回收得到浸膏分散于5升水中溶解, 依次用水饱和的石油醚、正丁醇萃取3次, 正丁醇萃取部分215 g以不同比例的石油醚-丙酮梯度洗脱, 经TLC检测合并分为A-H组分。这些组分再通过硅胶层析分离及重结晶后, 依次得到: 1 (0.6 g), 2 (25 mg), 3 (84 mg), 4 (0.8 g), 5和6的混合物(2.1 g), 7和8的混合物(1.3 g), 9 (65 mg), 10 (90 mg), 11 (2.5 g), 12和13的混合物(3 g)。

4. 结构鉴定

化合物1, 无色针晶, mp 240°C~245°C, ESI-MS: m/z 415[M + H]⁺。10%硫酸乙醇显色呈紫色, 与薯蓣皂苷元对照品 TLC 分析, 多种溶剂系统下 R_f 值一致, 混合熔点不下降, 因此该化合物确定为薯蓣皂苷元(diosgenin)。

化合物2, 无色晶体, ESI-MS: m/z 391[M + H]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 600 MHz), δ : 7.75 (2 H, dd, J = 6.0, 3.0 Hz, H-3,6), 7.65 (2 H, dd, J = 6.0, 3.0 Hz, H-4,5), 4.21 (4H, brd, J = 6.0 Hz, H-1',1''), 1.69 (2 H, m, H-2',2''), 1.29~1.44 (16 H, m, 8 × CH₂), 0.89 (6 H, t, J = 3.6 Hz, H-6',6''), 0.92 (6 H, t, J = 4.2 Hz, H-b',b''), ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz) δ : 168.5 (C=O), 133.9 (C-1,2), 132.5 (C-3,6), 130.2 (C-4,5), 68.9 (C-1',1''),

40.2 (C-2',2''), 31.8 (C-3',3''), 30.5 (C-4',4''), 24.2 (C-5',5''), 14.9 (C-6',6''), 25.0 (C-a',a''), 11.9 (C-b',b''); 与文献比较, 该化合物确定为邻苯二甲酸-双-2-乙基己酯[2]。

化合物 **3**, 无色晶体, ESI-MS: m/z 547[M + H]⁺。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 5.36 (1 H, dd, J = 6.6, 7.2, H-3), 5.32 (1 H, m, H-4), 4.13 4.00 (2 H, d, J = 7.2 Hz), 2.73 (1 H, brm), 2.33 (2 H, m, H2-6), 2.13 (4 H, m, 2 × CH₂), 1.47 (4 H, m, 2 × CH₂), 1.28 (52 H, brs, 26 × CH₂), 0.85 (3 H, t, J = 6.3, Me-37); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 150 MHz), δ : 174.47 (C-1), 129.64 (C-3), 127.73 (C-4), 70.00 (C-5), 33.65 (C-2), 31.34 (C-6), 30.87 (CH₂CH₃), 28.96 (n × CH₂), 28.66 (4 × CH₂), 26.59 (CH₂), 25.20 (CH₂), 24.90 (CH₂), 21.67 (CH₂), 13.86 (Me-37); 分子式确定为 C₃₇H₇₀O₂, 与文献比较, 该化合物确定为香菜内酯(coriander lactone) [3]。

化合物 **4**, 无色针晶, mp 255°C~257°C, ESI-MS: m/z 227[M-H]⁻。紫外灯下有蓝紫色荧光, 与白藜芦醇对照品 TLC 分析, 多种溶剂系统下 R_f 值一致, 该化合物确定为白藜芦醇(resveratrol) [4]。

化合物 **5**、**6**, 作为混合物分离得到, 淡黄色粉末, mp 290°C~291°C。ESI-MS: m/z 287、289[M + H]⁺; 285、287[M-H]⁻。混合物 **5**、**6** 在 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 的信号强度积分比例约为 4:1, 碳谱中化合物 **5** ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 150 MHz) δ : 147.4 (C-2), 137.0 (C-3), 176.9 (C-4), 158.2 (C-5), 99.5 (C-6), 165.3 (C-7), 94.9 (C-8), 162.6 (C-9), 104.6 (C-10), 123.8 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 116.2 (C-3',5'), 160.5(C-4'); 碳谱中化合物 **6** ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 150 MHz) δ : 84.7 (C-2), 73.5 (C-3), 198.5 (C-4), 164.8 (C-5), 97.6 (C-6), 168.1 (C-7), 96.4 (C-8), 164.4 (C-9), 101.8 (C-10), 129.6 (C-1'), 130.6 (C-2',6'), 116.1 (C-3',5'), 159.2 (C-4')。其 ¹H-NMR 数据亦与文献比较, 化合物 **5** 确定为山萘酚[5], 化合物 **6** 确定为双氢山萘酚[5]。

化合物 **7**、**8**, 作为混合物分离得到, 淡黄色粉末, mp 265°C~270°C。ESI-MS: m/z 303, 305 [M + H]⁺; 301, 303[M-H]⁻。化合物 **7**、**8** 在 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 的信号强度积分比例约为 2:1, 碳谱中化合物 **7** ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 150 MHz) δ : 147.9 (C-2), 136.4 (C-3), 176.2 (C-4), 157.5 (C-5), 98.7 (C-6), 164.5 (C-7), 94.0 (C-8), 161.6 (C-9), 103.8 (C-10), 123.5 (C-1'), 115.2 (C-2'), 145.2 (C-3'), 148.3 (C-4'), 116.3 (C-5'), 121.2 (C-6')。碳谱中化合物 **7** ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 150 MHz) δ : 83.8 (C-2), 72.6 (C-3), 197.6 (C-4), 164.6 (C-5), 95.7 (C-6), 167.3 (C-7), 96.7 (C-8), 163.7 (C-9), 101.2 (C-10), 129.2 (C-1'), 115.7 (C-2'), 145.9 (C-3'), 146.5(C-4'), 115.7 (C-5'), 120.4 (C-6')。其 ¹H-NMR 数据亦与文献比较, 化合物 **7** 鉴定为槲皮素[5], 化合物 **8** 鉴定为双氢槲皮素[6]。

化合物 **9**, 白色粉末, mp 182°C~188°C。ESI-MS: m/z 714.5[M + H]⁺, 确定分子式为 C₄₀H₇₅NO₉。 ¹H-NMR (CD₃COCD₃) 中 δ 1.25~1.35 有强(CH₂)_n 的信号, δ 0.87 (6 H, t) 为 2 个末端甲基信号, δ 5.45 (2 H, m), 5.42 (2 H, m) 为 4 个烯氢信号, 7.69 (1 H, brd, J = 9.0 Hz) 为 1 个仲酰胺信号, 3.80 (1 H, d, J = 11.5 Hz), 3.75 (1 H, d, J = 11.5 Hz) 为 1 位上的两个氢信号, 4.10 (1 H, m), 为 2 位上的氢信号, 3.93, 3.85, 3.60, 3.55, 2.84, 2.75 分别是糖元上 1''~6'' 位上的氢信号; ¹³C-NMR (CD₃COCD₃) δ : 69.2 (C-1), 55.4 (C-2), 73.4 (C-3), 129.1 (C-4), 129.6 (C-5), 34.5 (C-6), 32.6 (C-7), 127.9 (C-8), 128.7 (C-9), 32.6 (C-10), 29.0 (C-11), 29.6~30.2 (C-12~15), 32.2 (C-16), 23.3 (C-17), 14.4 (C-18), 173.9 (C-1'), 72.0 (C-2'), 34.6 (C-3'), 25.6 (C-4'), 29.6~30.2 (C-5'~21'), 32.2 (C-22'), 23.3 (C-23'), 14.4 (C-24'), 104.4 (C-1''), 74.1 (C-2''), 76.6 (C-3''), 71.1 (C-4''), 76.2 (C-5''), 59.7 (C-6''); ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 数据与文献比较, 化合物 **9** 确定为大豆脑苷 II [7]。

化合物 **10**, 白色粉末, mp 182°C~188°C。ESI-MS: m/z 842.5[M + H]⁺, 确定分子式为 C₄₈H₉₁NO₁₀。 ¹H-NMR (CD₃COCD₃, 600 MHz) 中 δ 1.25~1.35 有强(CH₂)_n 的信号, δ 0.88 (6 H, t) 为 2 个末端甲基信号, δ 5.73 (2 H, m), 5.69 (2 H, m) 为 4 个烯氢信号, 7.05 (1 H, brd, J = 10.5 Hz) 为 1 个仲酰胺信号, 3.80 (1 H, d, J = 11.5 Hz), 3.75 (1 H, d, J = 11.5 Hz) 为 1 位上的两个氢信号, 4.05 (1 H, brd, J = 9.0 Hz) 为 2 位上的氢信号, 3.93, 3.85, 3.55, 3.50, 2.64, 2.51 分别是糖元上 1''~6'' 位上的氢信号; ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 150 MHz) δ : 69.2 (C-1), 55.4 (C-2), 73.4 (C-3), 129.1 (C-4), 129.6 (C-5), 34.5 (C-6), 32.6 (C-7), 127.9 (C-8), 128.7 (C-9), 32.6 (C-10), 29.0 (C-11), 29.6~30.2 (C-12~15), 32.2 (C-16), 23.3 (C-17), 14.4 (C-18), 173.9 (C-1'), 72.0 (C-2'), 34.6 (C-3'), 25.6 (C-4'), 29.6~30.2 (C-5'~21'), 32.2 (C-22'), 23.3 (C-23'), 14.4 (C-24'), 104.4 (C-1''), 74.1 (C-2''), 76.6 (C-3''), 71.1 (C-4''), 76.2 (C-5''), 59.7 (C-6'');

72.4 (C-1), 54.7 (C-2), 75.7 (C-3), 72.5 (C-4), 131.1 (C-5), 130.9 (C-6), 32.3 (C-7), 26.5 (C-8), 130.6 (C-9), 130.5 (C-10), 26.8 (C-11), 33.2 (C-12), 29.6~30.2 (C-13~15), 33.0 (C-16), 23.7 (C-17), 14.8 (C-18), 173.9 (C-1'), 72.6 (C-2'), 34.6 (C-3'), 25.6 (C-4'), 29.6~30.2 (C-5'~21'), 33.0 (C-22'), 23.7 (C-23'), 14.8 (C-24'), 103.6 (C-1''), 75.4 (C-2''), 76.6 (C-3''), 72.3 (C-4''), 76.4 (C-5''), 59.0 (C-6''); $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献比较, 该化合物确 **10** 定为芝麻脑苷[7]。

化合物 **11** 淡黄色粉末, mp 304°C~307°C。ESI-MS: m/z 433[M-H]⁻, 确定分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_{10}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 5.93 (1 H, d, J = 2.2 Hz, H-6), 5.96 (1 H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 7.26 (2 H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.75 (2 H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 5.62 (1 H, d, J = 2.4 Hz, H-2), 4.17 (1 H, d, J = 2.4 Hz, H-3), 4.75 (1 H, brs, H-1''), 0.80 (1 H, d, J = 6.0 Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 150 MHz) δ : 192.9 (C-2), 167.0 (C-7), 163.9 (C-4'), 162.6 (C-9), 157.2 (C-5), 127.8 (C-2'6'), 125.8 (C-1'), 114.9 (C-3'5'), 100.2 (C-10), 98.6 (C-1''), 96.3 (C-6), 95.2 (C-8), 80.1 (C-2), 73.1 (C-3), 71.2 (C-4''), 70.2 (C-3''), 70.1 (C-2''), 69.0 (C-5''), 17.6 (C-6''); $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 与文献比较, 该化合物确定为异黄杞苷[8]。

化合物 **12**、**13**, 作为混合物分离得到, 淡黄色粉末, mp 261°C~262°C。化合物 **12**、**13** 在 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 的信号强度积分比例约为 1:2, 碳谱中化合物 **12** $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 150 MHz) δ : 143.4 (C-2), 137.1 (C-3), 171.9 (C-4), 158.3 (C-5), 103.1 (C-6), 157.3 (C-7), 97.0 (C-8), 162.2 (C-9), 106.2 (C-10), 121.4 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 158.3 (C-4'), 103.8 (C-1''), 73.8 (C-2''), 77.1 (C-3''), 75.8 (C-4''), 69.1 (C-5''), 60.6 (C-6'')。化合物 **13** 的碳谱 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 150 MHz) δ : 83.8 (C-2), 72.6 (C-3), 197.6 (C-4), 164.6 (C-5), 95.7 (C-6), 167.3 (C-7), 96.7 (C-8), 163.7 (C-9), 101.2 (C-10), 129.2 (C-1'), 115.7 (C-2'), 145.9 (C-3'), 146.5 (C-4'), 115.7 (C-5'), 120.4 (C-6')。其 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 与文献比较, 化合物 **12** 确定为 5-O- β -D-葡萄糖-山萘酚[9]、化合物 **13** 确定为 5-O- β -D-葡萄糖-双氢山萘酚[10]。

基金项目

湖南省科技计划项目: 编号: 2012FJ4293; 湖南省高校产业化培育项目, 编号: 11CY013; 民族药用植物资源研究与利用湖南省重点实验室开放项目: 编号: HHUW2011-65。

参考文献 (References)

- [1] 许婧, 李铎, 张鹏, 等 (2004) 金刚藤的黄酮化学成分. *沈阳药科大学学报*, **6**, 424-425, 433.
- [2] 石巍, 韩桂秋 (1996) 款东花的化学成分. *中国药学(英文版)*, **2**, 63-67.
- [3] Naquvi, K.J., Ali, M. and Ahmad, J. (2012) Two new aliphatic lactones from the fruits of *Coriandrum sativum*. *Organic and Medicinal Chemistry Letters*, **2**, 1-4.
- [4] 冯锋, 柳文媛, 陈优生, 等 (2003) 菝葜中黄酮和芪类成分的研究. *中国药科大学学报*, **2**, 1191.
- [5] 史琪荣, 柳润辉, 徐希科, 等 (2006) 柘木黄酮类化学成分研究. *中国中药杂志*, **1**, 77-78.
- [6] 连珠, 张承忠, 李冲, 等 (2003) 蒙药广枣化学成分的研究. *中药材*, **1**, 23-24.
- [7] 胡永美, 叶文才, 殷志琦, 等 (2007) 芝麻花化学成分的研究. *药学报*, **3**, 286-291.
- [8] 邵波, 郭洪祝, 果德安 (2009) 菝葜中黄酮和二苯乙烯类成分的研究. *中草药*, **3**, 1700-1703.
- [9] 徐燕, 梁敬钰, 邹忠梅 (2008) 菝葜的化学成分研究. *中国中药杂志*, **21**, 2497-2499.
- [10] 阮金兰, 邹健, 蔡亚玲 (2005) 菝葜化学成分研究. *中药材*, **1**, 24-26.