中药研究

刺蕖藓石油醚部化学成分研究

党小琳
（陕西国际商贸学院医药学院，咸阳，712000）

摘要　目的：研究刺蕖藓根茎石油醚部化学成分。方法：运用色谱法进行分离纯化，利用理化性质和波普技术鉴定化合物结构。结果：从刺蕖藓根茎石油醚萃取物中分离得到 7 个化合物，分别为 β-谷甾醇（1），24-乙基-4-胆甾烯-3，6-二酮（2），多花二醌 C（3），胡萝卜苷（4），原儿茶酸甲酯（5），*O*-对香豆酰基甘油酯（6），丁香酸（7）。结论：化合物 1 ~ 7 均为首次从该植物中分离得到。

关键词　刺蕖藓；化学成分；结构鉴定

Chemical Constituents of Smilax ferox Extracted from petroleum ether

Dang Xiaolin
（*School of Pharmacy*，*Shaanxi Institute of International Trade&Commerce*，*Xianyang* 712000，*China*）

Abstract　**Objective**：To study the chemical constituents of Smilax ferox Wall. Ex Kunth extracted from petroleum ether. **Methods**：Chromatographic technique was used to isolate and purify the compounds. And the structures were identified on the basis of the analyses of spectral data. **Results**：Seven compounds were identified：β-sitosterol （1），stigmast-4-ene-3，6-dione （2），floribundi quinones C（3），daucosterol （4），protocatechuic acid methyl ester （5），1-*O*-p-coumaroylglycerol （6） and syringic acid （7），respectively. **Conclusion**：All compounds were separated from this plant for the first time.

Key Words　*Smilax ferox*；Chemical constituents；Structural identification

中图分类号：R284.2　　**文献标识码**：A　　**doi**：10.3969/j.issn.1673－7202.2017.03.042

刺蕖藓（*Smilax ferox* Wall. Ex Kunth）为百合科菝葜属植物刺蕖藓的干燥根茎，又名长托菝葜[1]，主要产于四川、湖北、广东、广西、贵州和云南等地，其味涩、微苦，性平，具有祛风利湿，解疮毒等功效，临床上主要用于风湿筋骨疼痛、淋浊、梅毒、皮肤过敏、湿疹等疾病[2]。刺蕖藓根茎的外形与菝葜药材非常相似，且功效比较接近，常作为菝葜药材的一个重要习用品种。对于菝葜药材的化学成分和药理作用研究已经非常广泛和透彻，而对于刺蕖藓的研究鲜有报道，目前国内仅报道有落新妇苷、黄杞苷、二氢山柰酚、山柰酚、反式白藜芦醇、β-谷甾醇等几种成分[3]。为了进一步寻找刺蕖藓中有效成分，更好地保护和合理利用药用资源，本文对刺蕖藓石油醚部的化学成分进行了研究，从中分离鉴定出 7 种化合物，均为首次从刺蕖藓中得到。

1　材料

1.1　药材　刺蕖藓根茎于 2015 年 10 月采自秦岭太白山，阴干，粉碎后过筛（20 目）。

1.2　试剂　GF254 硅胶薄层色谱板（烟台江友硅胶开发有限公司）；80 ~ 100 目、100 ~ 200 目、200 ~ 300 目柱层析硅胶（青岛海洋化工厂）；Sephadex LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶（sigma 公司）；MCI Gel（75 ~ 150 μm）（三菱化学商贸有限公司：中国）。所用试剂均为分析纯。

1.3　仪器　LCQ DECA XP 质谱仪（美国 Thremo 公司）；SHB-IIIA 循环水真空泵（莫吉娜仪器制造有限公司）；R206D 旋转蒸发仪（上海申生科技有限公司）；DRX-400、500 型超导核磁共振仪（美国 Bruker 公司，TMS 内标）；ZF-7 三用紫外分析仪（郑州市煜城仪器有限公司）；AUW320 电子天平（日本岛津）。

2　提取与分离

2.1　提取　取刺蕖藓根茎干粉 10 kg，用 60% 乙醇连续热回流提取，提取液减压浓缩得到乙醇浸膏，将乙醇浸膏悬浮于水，用石油醚萃取 3 次，合并萃取液，减压浓缩得到刺蕖藓根茎石油醚浸膏 545.7 g。

2.2　分离　取石油醚浸膏干法上样，经硅胶柱层析（石油醚-丙酮 10∶1-1∶1）粗分级，TLC 检测合并得到 10 个组分 Fr.1 ~ Fr.10。Fr.2（5.6 g）经 Sephadex

作者简介：党小琳（1988.07—），女，硕士研究生，讲师，专职教师，主要从事中药学和药用植物资源开发与利用研究，E-mail：dangxl2008@126.com

LH-20 柱色谱(甲醇)纯化得到化合物 1(14.1 mg)。Fr. 5(13.6 g)经硅胶柱色谱层析(石油醚-乙酸乙酯 8∶1-3∶1)纯化得到 Fr. 5-1 ~ Fr. 5-6 共 6 个组分,Fr. 5-3 放置后析出白色结晶,过滤后得到化合物 2(20.3 mg)。Fr. 5-5 经 MCI 柱层析(甲醇)后,利用 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)和硅胶柱层析(石油醚-乙酸乙酯 7∶1)反复纯化得到化合物 3(15.7 mg)。Fr. 7(27.4 g)放置后出现大量沉淀,过滤后经乙酸乙酯反复洗涤得到化合物 4(83.8 mg)。Fr. 5-6 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)纯化,利用制备薄层色谱制备得到化合物 5(12.5 mg)。Fr. 7(16.3 g)依次经 MCI 柱层析(甲醇)、硅胶柱层析(氯仿-丙酮 50∶1)和 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)纯化得到化合物 6(17.5 mg)。Fr. 9(12.0 g)依次经 MCI 柱层析(甲醇)和 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)纯化得到化合物 7(23.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1:白色粉末或白色的鳞片状结晶,可溶于氯仿。经 TLC 检测,在 254 nm 处无紫外吸收,5% 的硫酸-乙醇加热显色稳定后呈紫色,以 β-谷甾醇标准品作为对照,经 TLC 多次检测,其 Rf 值与显色反应均与样品一致[4],确定化合物 1 为 β-谷甾醇,分子式 $C_{29}H_{50}O$。

化合物 2:黄绿色片状结晶,可溶于丙酮和氯仿,$C_{29}H_{46}O_2$;ESI-MS:m/z = 426.9 [M + H]$^+$;^{1}H-NMR($CDCl_3$, 500 MHz) δ: 6.16 (1H, s, H-4), 2.67 (2H, dd, J = 3.5, 16.0 Hz, H-7), 2.5 (2H, m, H-2), 1.16 (3H, s, H-1), 0.93 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.85 (3H, d, J = 8.5 Hz, H-26), 0.83 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-29), 0.81 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-27), 0.72 (3H, s, H-18). ^{13}C-NMR 数据见表 1。经与文献[5]对照,化合物 2 的结构鉴定为 24-乙基-4-胆甾烯-3,6-二酮。

化合物 3:棕黄色油状物,易溶于丙酮和氯仿,$C_{31}H_{24}O_9$;ESI-MS:m/z = 539.4 [M - H]$^-$;1H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ: 13.42 (1H, s, 5-OH), 12.39 (1H, s, 8′-OH), 12.00 (1H, s, 1′-OH), 7.96 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5′), 7.72 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-4′), 7.44 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6′), 7.14 (1H, brs, H-2′), 6.10 (1H, s, H-3), 5.19 (1H, q, J = 6.5 Hz, H-11), 3.86 (3H, s, 2-OCH_3), 3.65 (1H, m, H-14), 2.52 (3H, s, 3′-CH_3), 2.35 (1H, dd, J = 17.0, 10.5 Hz, H-13a), 2.15 (1H, d, J = 17.0 Hz, H-13b), 1.71 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-12), 1.26 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-15). ^{13}C-NMR 数据见表 2。经与文献[6]对照,化合物 3 的结构鉴定为多花二氢黄酮 C。

化合物 4:白色粉末,微溶于氯仿。TLC 检测在 254 nm 处无紫外吸收,5% 的硫酸-乙醇加热显色稳定后呈紫色,以胡萝卜苷标准品作为对照,经 TLC 多次检测,其 Rf 值与显色反应均与样品一致,确定化合物 4 为胡萝卜苷,分子式 $C_{35}H_{60}O_6$。

化合物 5:黄色粉末,易溶于丙酮,$C_8H_8O_4$;EIS-MS:m/z = 167.2 [M-H]$^-$, 335.1 [2M-H]$^-$;1H-NMR [$(CD_3)_2CO$-d_6 400 MHz] δ: 7.64 (1H, dd, J = 8.2 Hz, H-6), 7.58 (1H, d, J = 2 Hz, H-2), 6.93 (1H, d, J = 8 Hz, H-5), 3.94 (3H, s, OCH_3)。经与文献[7]对照,化合物 5 的结构鉴定为原儿茶酸甲酯。

表 1 化合物 2 的^{13}C-NMR 数据(溶剂:$CDCl_3$,TMS 内标)

Position	δC	DEPT	Position	δC	DEPT
1	35.7	CH_2	16	28.1	CH_2
2	34.0	CH_2	17	56.0	CH
3	199.4	C	18	12.0	CH_3
4	125.5	CH	19	17.6	CH_3
5	161.1	C	20	36.1	CH
6	202.2	C	21	18.8	CH_3
7	46.9	CH_2	22	34.0	CH_2
8	34.3	CH	23	26.2	CH_2
9	51.1	CH	24	45.9	CH
10	39.9	C	25	29.3	CH
11	21.0	CH_2	26	19.1	CH_3
12	39.2	CH_2	27	19.9	CH_3
13	42.6	C	28	23.2	CH_2
14	56.7	CH	29	12.0	CH_3
15	24.0	CH_2			

表 2 化合物 3 的^{13}C-NMR 数据(溶剂:$CDCl_3$,TMS 内标)

Position	δC	Position	δC
1	179.4	1′	162.8
2	160.8	2′	124.4
3	108.6	3′	149.5
4	191.3	4′	121.5
5	159.0	4′a	132.9
6	137.4	5′	120.5
7	143.2	6′	136.5
8	128.9	7′	135.7
9	126.2	8′	159.7
10	112.3	8′a	115.8
11	71.1	9′	192.8
12	21.0	9′a	113.8
13	36.6	10′	181.9
14	69.1	10′a	133.5
15	21.3	3′-CH_3	22.3
2-OCH_3	56.7		

化合物 6:淡黄色油状物,溶于甲醇,$C_{12}H_{14}O_5$;

ESI-MS m/z = 237.3 [M − H]$^-$;^{1}H-NMR (CD_3OD-d_4, 400 MHz) δ: 4.25 (1H, dd, J = 11.5, 4.0 Hz, H-1a), 4.15 (1H, dd, J = 11.5, 4.0 Hz, H-1b), 3.88 (1H, m, H-2), 3.59 (2H, dd, J = 5.0, 3.5 Hz, H-3), 7.64 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-7′), 6.35 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8′)。经与文献[8]对照,化合物 6 的结构鉴定为 1-*O*-对香豆酰基甘油酯。

化合物 7:白色晶体,易溶于甲醇,$C_9H_{10}O_5$;ESI-MS: m/z = 199.4 [M + H]$^+$, 221.2 [M + Na]$^+$;^{1}H-NMR (CD_3OD-d_4, 400 MHz) δ: 7.32 (2H, s, H-2, 6), 3.88 (6H, s, 3, 5-OCH_3)。经与文献[9]对照,化合物 7 结构鉴定为丁香酸。

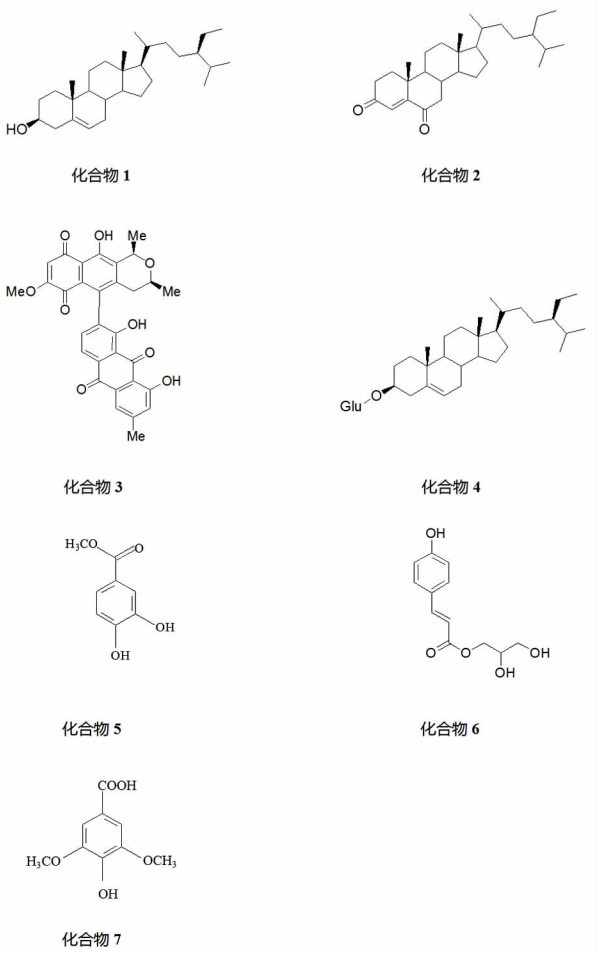

图 1　化合物结构式

4　讨论

本文通过对刺蒴藨石油醚部化学成分进行分离鉴定,获得 7 种化合物,分别为 β-谷甾醇,24-乙基-4-胆甾烯-3,6-二酮,多花二醌 C,胡萝卜苷,原儿茶酸甲酯,*O*-对香豆酰基甘油酯,丁香酸,均为首次从该植物中分离得到。

中药的化学成分是其药理作用的物质基础,杨安金[3]从刺蒴藨中分离出落新妇苷,落新妇苷具有抗炎作用,能够抑制 iNOS、TNF-α mRNA 炎性基因表达和炎性反应因子 NO 分泌[10],这与刺蒴藨具有祛风利湿功效可能存在联系。刺蒴藨临床上主要适用于风湿筋骨疼痛、淋浊、梅毒、皮肤过敏、湿疹等疾病,现代药理研究表明治疗这些疾病的药物多具有抗炎、抗菌、抗病毒和抗氧化功效。本研究所发现的 7 种化合物多具有抗菌和抗氧化作用。如原儿茶酸甲酯具有较强的抗氧化活性和抗菌作用[11-12],*O*-对香豆酰基甘油酯具有显著的抗氧化和抗衰老活性[13],丁香酸具有抗菌抗病毒作用,其对内毒素的破坏率可达到 83.16%,并能降低内毒素引起的发热反应[14]以及对枯草芽孢杆菌具有较强的抑制作用[15]。对于刺蒴藨化学成分和药理作用的研究目前还不多,可供参考的文献也甚少,因而本文所获得的研究成果为进一步了解刺蒴藨化学成分奠定了基础,也为研究其药理作用提供了依据。

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,2004:196.

[2]南京中医药大学. 中药大辞典[M]. 上海:上海科学技术出版社,2006:79.

[3]杨安金,郭晓秋. 长托菝葜化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2010,35(17):2293-2295.

[4]付深振,戴闻韬,费烨,等. 圆叶大黄的化学成分及细胞毒活性初步研究[J]. 世界中医药,2015,10(1):107-109.

[5]谭桂山,陈立章,徐康平,等. 垫状卷柏的化学成分研究[J]. 有机化学,2004,24(9):1082-1085.

[6]魏鑫. 多花勾儿茶的化学成分及生物活性研究[D]. 北京:中国协和医科大学,2007.

[7]王欢,许奕,原忠. 北沙参化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报,2011,28(7):530-534.

[8]刘轩,张彬锋,俞桂新,等. 白茅根的化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2012,37(15):2296-2300.

[9]卢海啸,李家洲,农秀珍,等. 乌蕨乙酸乙酯部位化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2014,20(9):114-117.

[10]胡梦梅. 茯苓化学成分分离及抗炎活性研究[D]. 广州:广州中医药大学,2014.

[11]王海楼,任恒春,邹忠梅. 血三七抗氧化活性成分研究[J]. 中国药学杂志,2011,46(11):819-822.

[12]陈丽君. 垂子买麻藤中抗菌化学成分的再研究[J]. 药学进展,2014,38(8):597-601.

[13]周中流,石任兵,刘斌,等. 卷丹甾体皂苷和酚类成分及其抗氧化活性研究[J]. 中草药,2011,42(1):21-24.

[14]刘云海,方建国,贡雪芃,等. 板蓝根中丁香酸的抗内毒素作用[J]. 中草药,2003,10(34):926-928.

[15]许文清,龚小见,周欣,等. 马兰化学成分及生物活性研究[J]. 中国中药杂志,2010,35(23):3172-3174.

(2016 − 05 − 24 收稿　责任编辑:白桦)