

黑刺菝葜根茎中的一个新呋甾烷甙*

刘俊彦^{1,2}, 傅建熙², 高锦明^{2,3}, 邱明华³

(1 南京大学 生命科学学院, 江苏 南京 210093; 2 西北农林科技大学 生命科学学院, 陕西 杨陵 712100;

3 中国科学院 昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

[摘要] 从百合科天然药用植物黑刺菝葜根茎的体积分数70%醇提取物中分离得到1个新呋甾烷甙和2个已知化合物, 经光谱技术(IR, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HMQC和HMBC)和化学方法鉴定为26-O-βD-葡萄糖吡喃糖基-(25R)-呋甾-5-烯-3β-17α-二羟基-3-O-[αL-鼠李吡喃糖基(1-2)]-αL-鼠李吡喃糖甙、木栓酮和豆甾醇。木栓酮和豆甾醇为首次从该植物中获得。

[关键词] 黑刺菝葜; 百合科; 呋甾烷甙; 木栓酮; 豆甾醇

[中图分类号] O629.24 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1671-9387(2002)06-0222-03

黑刺菝葜(*Smilax scobinuculis*)又名短梗菝葜, 是百合科(Liliaceae)菝葜属植物, 分布于我国河北西南部、山西东南部、河南西部、陕西秦岭以南、甘肃东南部至西北部和四川、湖北、湖南、江西、贵州等地^[1]。黑刺菝葜在我国北方作威灵仙和金刚刺药用已有多年历史, 根据《陕西中草药》等记载, 黑刺菝葜可除风湿、活血解毒、镇惊息风、抗癌, 用于治疗风湿性腰腿痛、小儿惊风、肠炎、疮疥、瘰疬、癌肿^[2]。对黑刺菝葜根茎化学成分的初步研究表明^[3], 其含有皂甙、黄酮、内酯和香豆素、生物碱、萜醌、有机酸、鞣质、酚性成分、氨基酸、蛋白质、糖类、挥发油和油脂等化学成分。本研究报道了从黑刺菝葜根茎中分离得到的一个新呋甾烷甙和两个已知化合物的结构鉴定结果。

1 结果与分析

化合物1为白色针状晶体, 经Liebmann-Burchard, Molish反应和Enrlish试剂证实为一呋甾烷甙^[4]。IR(红外光谱)3411 cm⁻¹(s, br)和1044 cm⁻¹吸收显示其糖甙特征, 但无螺甾烷的特征吸收, 也证实了化合物1为F环开裂的呋甾烷甙; 1640.65 cm⁻¹显示分子中有双键存在。N FABMS(负源快原子轰击质谱)给出准分子离子m/z 901 [M-H]⁺, 说明其相对分子质量为902, 结

合¹³C-NMR(核磁共振)可知其分子式为C₄₅H₇₄O₁₈; 其他碎片离子为796 [M+G₀-2H₂O-162]⁺, 743 [M+2G₀-2H₂O-H-142-162]⁺, 573 [M-2H₂O-H-146-146]⁺和541 [M+G₀+H-146-146-162]⁺(甘油为底物, G₀=92), 说明分子中含有1个六碳糖和2个去氧六碳糖。对化合物1进行常法酸水解, 产物经TLC(薄层层析)与标准品对照, 鉴定糖为D-葡萄糖和L-鼠李糖。

化合物1的¹³C-NMR数据见表1。由表1可知, δ141.1, 121.7表明存在5, 6位双键, 16, 17位δ90.1, 90.2和21位δ6.6说明存在17α-OH^[5,6], 从HMBC(异核多键相干谱)和HMQC(异核多量子相干谱)知3个糖基的连接位次, C₂₇的化学位移表明C₂₅的构型为R型, 由葡萄糖基的端基质子的偶合常数(7.4 Hz)和鼠李糖基的C₃和C₅的δ值可知, 葡萄糖基和鼠李糖基的甙键构型分别为β和α^[5]。由此, 化合物1的结构确定为26-O-βD-葡萄糖吡喃糖基-(25R)-呋甾-5-烯-3β-17α-二羟基-3-O-[αL-鼠李吡喃糖基(1-2)]-αL-鼠李吡喃糖甙, 结构式见图1。该化合物未见文献报导。

化合物2为白色针状晶体, 其¹H-NMR, MS和IR与木栓酮的文献报道值^[7-9]一致, 故确定为木栓酮。

化合物3为白色针状晶体, 其MS和IR与豆甾

* [收稿日期] 2001-11-19

[作者简介] 刘俊彦(1972-), 男, 江苏阜宁人, 在读博士, 主要从事天然药物化学的研究。

醇的文献报道值^[10,11]一致, 故确定为豆甾醇。

表 1 化合物 1 的¹³C-NMR 数据 (C₅D₅N)

Table 1 ¹³C-NMR data of compound 1 (C₅D₅N)

C	δ	DEPT	C	δ	DEPT	C	δ	DEPT
1	37.6	CH ₂	17	90.2	C	5	76.6	CH
2	30.3	CH ₂	18	12.4	CH ₃	6	62.7	CH ₂
3	81.2	CH	19	19.5	CH ₃	3-O-rha		
4	39.4	CH ₂	20	45.0	CH	1	105.0	CH
5	141.1	C	21	9.6	CH ₃	2	75.2	CH
6	121.7	CH	22	112.9	C	3	68.4	CH
7	31.8	CH ₂	23	30.3	CH ₂	4	72.6	CH
8	32.4	CH	24	29.1	CH ₂	5	68.7	CH
9	50.3	CH	25	35.0	CH	6	17.4	CH ₃
10	37.3	C	26	75.2	CH ₂	2-rha		
11	21.2	CH ₂	27	17.2	CH ₃	1	105.6	CH
12	37.1	CH ₂	26-O-glu			2	72.6	CH
13	45.4	C	1	102.7	CH	3	69.7	CH
14	53.1	CH	2	74.8	CH	4	74.6	CH
15	32.4	CH ₂	3	78.5	CH	5	67.1	CH
16	90.1	CH	4	72.0	CH	6	17.4	CH ₃

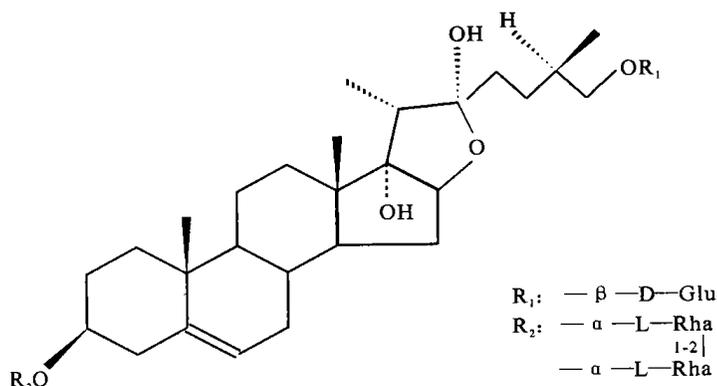


图 1 化合物 1 的化学结构式

Fig. 1 Structure of compound 1

2 实验部分

2.1 仪器、药品和材料

仪器 熔点用 Kofler 显微熔点仪测定 (温度计未校正), MS 用 Auto Spec-3000 型质谱仪测定, NMR 由 Bruker DRX-500 和 Bruker AM-400 型超导核磁共振仪测定, IR 用 Bio-Rad FTS 红外光谱仪测定。

药品 柱层析硅胶 (200~300 目) 由上海五四试剂厂生产, 薄层层析用硅胶 G (10~40 μ m) 由青岛海洋化工厂生产, KBr 为光谱纯, 其他试剂均为分析纯。

材料 所用材料为 1998-10 采自太白山的百合科植物黑刺蒺藜根茎, 阴干后粉碎, 过 0.420 mm

筛。

2.2 提取和分离方法

将 3 kg 黑刺蒺藜根茎粉末于 60 $^{\circ}$ C 下用体积分数 70% 的乙醇温浸 8 h, 过滤, 滤渣同前法再处理 1 次, 合并滤液, 减压浓缩得 180 g 浸膏。将浸膏悬浮于水, 依次用石油醚、乙酸乙酯、水饱和的正丁醇萃取, 减压浓缩各萃取液得到石油醚浸膏 8 g, 乙酸乙酯浸膏 20 g, 正丁醇浸膏 46 g。取 15 g 正丁醇浸膏进行反复硅胶柱层析, 用极性递增的 CHCl₃-MeOH 系统洗脱, Sephadex LH-20 纯化, 甲醇洗脱得化合物 1 (16.8 mg); 将 8 g 石油醚浸膏进行硅胶柱层析, 用极性递增的石油醚-EtOAc 系统洗脱, 石油醚重结晶得化合物 2 (8.0 mg) 和化合物 3 (2.0 mg)。

2 3 鉴定

化合物 1 白色针状晶体, mp 295 (dec)。IR ν_{\max}^{KBr} : 3 411.04, 2 935.6, 2 870.24, 1 640.65, 1 450.35, 1 379.5, 1 044.29, 1 004.26, 910.3, 639.47 cm^{-1} 。NFA BMS: m/z 901 [(M - H)⁺, 100%], 796, 743, 573, 541 (甘油为底物)。¹H-NMR (CD₃D₂N, 500 MHz, TMS 内标): 5.50 (1H, br, H₆), 5.22 (1H, br, s, 3-O-rhaH₁), 4.91 (1H, br, s, 2-rhaH₁), 4.81 (1H, d, J = 7.4 Hz, 26-O-gluH₁), 1.58 (3H, d, J = 6 Hz, rhaH₆), 1.56 (3H, d, J = 6 Hz, rhaH₆), 1.22 (3H, d, J = 6.7 Hz, H₂₁), 1.02 (3H, s, H₁₉), 0.95 (3H, d, J = 14 Hz, H₂₇), 0.80 (3H, s, H₁₈)。¹³C-NMR 数据见表 1。

化合物 2 白色针状晶体, IR ν_{\max}^{KBr} : 2 971,

致谢: 感谢西北农林科技大学生命科学院贺学礼副教授鉴定植物材料。

2 870, 2 929, 1 716, 1 462, 1 390 cm^{-1} 。EMS (70 eV): m/z 426 (M)⁺, 411, 341, 302, 287, 273, 247, 205, 179, 163, 137, 123, 109, 95, 69 (100%)。¹H-NMR (CDCl₃/CD₃OD, 500 MHz, TMS 内标): 1.18 (3H, s, H₂₈), 1.05 (3H, s, H₂₇), 1.01 (3H, s, H₂₆), 1.00 (3H, s, H₂₉), 0.95 (3H, s, H₃₀), 0.88 (3H, d, J = 6.6 Hz, H₂₃), 0.87 (3H, s, H₂₅), 0.72 (3H, s, H₂₄)。与文献 [7~9] 报道值基本一致。

化合物 3 白色针状晶体, IR ν_{\max}^{KBr} : 3 309.79, 2 958.93, 2 936.88, 2 892.59, 2 868.93, 1 462.37, 1 380.47, 1 059.02, 971.1 cm^{-1} 。EMS (70 eV): m/z 412 (M + , 100%), 394, 386, 369, 351, 300, 285, 271, 255, 231, 213。与文献 [10, 11] 报道值一致。

[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. 15193
- [2] 江苏新医学院 中药大词典 (上册) [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977. 1389
- [3] 刘俊彦, 黄文华, 张存莉, 等 黑刺蒺藜根茎化学成分的研究 [J]. 西北农业大学学报, 2000, 28 (1): 105- 108
- [4] 巨勇, 贾忠建 黑叶蒺藜中呋甙烷甙 [J]. 高等学校化学学报, 1991, 12 (11): 1488- 1489
- [5] 肖崇厚 中药化学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1997. a: 401; b: 188- 189
- [6] Agrawal P K, Jian D C, Gupta R K. Carbon-13 NMR spectroscopy of steroidal saponins and steroidal saponins [J]. Phytochemistry, 1985, 24 (11): 2479- 2496
- [7] 丛浦珠 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987. 689- 690
- [8] 陈泽乃, 徐佩娟 颠茄中三萜成分的研究 [J]. 药学报, 1990, 25 (3): 307- 310
- [9] 姜宏哲, 何娇青 树舌灵芝之成分研究 [J]. Chemistry (The Chinese Chem Soc, Taiwan China), 1990, 48 (4): 253- 258
- [10] 林立东, 戚树源, 胡厚才 印楝愈伤组织的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12 (1): 15- 18
- [11] Sadtler Research Laboratories, Inc Sadtler Standard Grating Spectra (V 19- 20) [M]. USA: Sadtler Research Laboratories, Inc., 1970. 18471

A new furostanol glycoside from the rhizomes of *Smilax scobinicaulis*

L IU Jun-yan^{1,2}, FU Jian-xi², GAO Jin-ming^{2,3}, QIU Ming-hua³

(1 School of Life Sciences, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China; 2 College of Life Sciences,

Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China;

3 Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming, Yunnan 650204, China)

Abstract: A new furostanol glycoside and other two known compounds were isolated from the 70% EtOH extract of the rhizomes of *Smilax scobinicaulis*, which were identified as 26-O- β D-glucopyranosyl-(25R)-furost-5-ene-3 β -17 α -diol-3-O-[α L-rhamnopyranosyl(1-2)]- α L-rhamnopyranoside, friedelin and stigmasterol by chemical and spectral methods such as IR, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HMQC and HMBC. They all were first got from the species

Key words: *Smilax scobinicaulis*; Liliaceae family; furostanol glycoside; friedelin; stigmasterol