

## 深裂竹根七化学成分的研究

殷献华<sup>1,2</sup>, 潘卫东<sup>2\*</sup>, 梁光义<sup>2,3</sup>

(1. 贵州大学生命科学学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 3. 贵阳中医学院, 贵州 贵阳 550002)

**摘要:**目的 对深裂竹根七的化学成分进行研究。方法 采用硅胶柱色谱及凝胶色谱等方法进行分离纯化, 并利用理化常数和波谱数据鉴定化合物结构。结果 分离鉴定了6个化合物, 分别为反式-细辛醚(1)、2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯酚(2)、香豆酸(3)、(-)-丁香脂素(4)、(+)-松脂酚(5)、(+)-落叶松脂醇(6)。结论 上述化合物均为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 深裂竹根七; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2011)11-1942-03

## Chemical constituents of *Disporopsis pernyi* Diels

YIN Xian-hua<sup>1,2</sup>, PAN Wei-dong<sup>2\*</sup>, LIANG Guang-yi<sup>2,3</sup>

(1. College of Life Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. Guiyang College of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550002, China)

**ABSTRACT:** **AIM** To study the chemical constituents in *Disporopsis pernyi* Diels. **METHODS** The compounds were isolated by column chromatography on silica gel and Sephadex LH-20. Their structures were identified by means of IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and MS analyses. **RESULTS** Six compounds were isolated and identified as *trans*-asarone (1), 2,6-dimethoxy-4-allylphenol (2), coumaric acid (3), (-)-syringaresinol (4), (+)-pinosresinol (5), (+)-lariciresinol (6). **CONCLUSION** All of these compounds are isolated from this genus for the first time.

**KEY WORDS:** *Disporopsis pernyi* Diels; chemical constituents; structural identification

深裂竹根七 *Disporopsis pernyi* Diels 属于百合科 Liliaceae 竹根七属 *Disporopsis* 植物。异名竹节参<sup>[1]</sup>。多年生草本,生于海拔 500~2 500 m 的林下石山或荫蔽山谷水旁。分布于西南及浙江、江西、台湾、湖南、广西等地。它具有益气健脾、活血舒筋、跌打肿痛、风湿疼痛、养阴润肺、生津止渴、生津养胃、益气缓痛、清热解毒之功效。多用于虚汗多咳、阴虚咳嗽、产后虚弱、月经不调等症。曾报道该植物含有甾体、甾体皂苷及其他类型化合物<sup>[2-4]</sup>,但尚未见有关深裂竹根七化学成分及药理药效比较系统的报道。为了进一步了解深裂竹根七化学成分和药理活性的关系,以及研究其中是否含有抗结核分枝杆菌

活性成分,本实验对深裂竹根七进行了系统的化学成分研究,并且从中初步分离得到了6个化合物。

### 1 仪器与材料

XT-2 型双目显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); Autopol V 旋光仪(Rudolph Research Analytical 美国); HP-5973 型质谱仪(HP,美国); HP1100 MSD 型质谱仪(HP,美国); INOVA-400 核磁共振仪(Varian,美国); 半制备高效液相色谱仪(Waters-600,美国),色谱柱为 C<sub>18</sub> 反相硅胶柱。柱层析用硅胶(40~80目、200~300目、300~400目,硅胶 H)、薄层层析用硅胶(GF254)及 GF254 薄层层析板均为青岛海洋化工厂分厂产品;反相材料

收稿日期: 2011-04-15

基金项目: 973 计划前期研究专项课题(2009CB526512); 贵州省社会攻关项目(黔科合 SY 字[2010]); 贵州省优秀科技教育人才省长专项资金项目(黔省专合字 2010 71 号)

作者简介: 殷献华(1985—)男,硕士生,主要从事天然产物方面的研究。E-mail: xianhuayin1985@163.com

\* 通信作者: 潘卫东(1975—)男,硕士生导师,主要从事天然产物研究与开发工作。Tel: (0851) 3805348, E-mail: wdpan@163.com

RP-18 (40 ~ 63  $\mu\text{m}$ ) 及 RP-18 薄层板购自德国 Merck 公司产品; Sephadex LH-20 (25 ~ 100  $\mu\text{m}$ ) 为瑞典 Amersham Biosciences 公司产品。

药材为 2009 年 7 月采自贵州省贵阳市, 经贵阳中医学院陈德媛教授鉴定为深裂竹根七 *Disporopsis pernyi* Diels 全草, 标本保存在贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室。

## 2 提取分离

深裂竹根七干燥全草 18 kg, 粉碎, 75% 乙醇回流提取 3 次, 提取液减压浓缩得浸膏, 以水稀释, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取 3 次, 减压浓缩得到石油醚部分 (10 g)、乙酸乙酯部分 (163 g)、正丁醇部分 (254 g)。

取石油醚萃取物 10 g 常压硅胶柱色谱, 用石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 将洗脱后得到的馏分通过 TLC 检查合并类似组分。分别对各组分进行反复硅胶柱色谱(石油醚-乙酸乙酯、石油醚-丙酮系统) 和 Sephadex LH-20(三氯甲烷-甲醇系统) 分离和纯化, 得到化合物 1~2。乙酸乙酯萃取物 163 g 常压硅胶柱色谱, 用三氯甲烷-甲醇梯度洗脱, 将洗脱后得到的馏分通过 TLC 检查合并类似组分。分别对各组分进行反复硅胶柱色谱(石油醚-乙酸乙酯、石油醚-丙酮、三氯甲烷-甲醇系统) 和 Sephadex LH-20(三氯甲烷-甲醇系统) 分离和纯化, 得到化合物 3~4。正丁醇萃取物 254 g 通过大孔树脂, 然后常压硅胶柱色谱, 用三氯甲烷-甲醇梯度洗脱, 将洗脱后得到的馏分通过 TLC 检查合并类似组分。对其中的几个组分进行反复硅胶柱色谱(三氯甲烷-甲醇系统)、Sephadex LH-20(三氯甲烷-甲醇, 甲醇-水系统) 和 ODS 柱色谱(甲醇-水系统) 分离纯化, 得到化合物 5~6。

## 3 结构鉴定

化合物 1 浅黄色液体。EI-MS  $m/z$ : 208  $[\text{M}]^+$ , 193  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 165  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}]^+$ , 162  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{H}-\text{OCH}_2]^+$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.94 (1H, s, H-6), 6.47 (1H, s, H-3), 6.64 (1H, dd,  $J = 1.6, 12.0$  Hz, H-1'), 6.10 (1H, dq,  $J = 7.2, 12.0$  Hz, H-2'), 3.88 (3H, s, OMe), 3.85 (3H, s, OMe), 3.2 (3H, s, OMe), 1.93 (3H, dd,  $J = 2.0, 7.2$  Hz, H-3');  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 150.6 (C-4), 148.6 (C-2), 143.4 (C-1), 125.0 (C-1'), 124.3 (C-2'), 119.0 (C-5), 109.1 (C-6), 98.0 (C-3), 56.1 (OMe), 56.6 (OMe), 56.7 (OMe), 18.8 (C-3')。以上数

据与文献[5]报道的数据基本一致, 故鉴定为反式-细辛醚。

化合物 2 黄色油状物。EI-MS  $m/z$ : 194  $[\text{M}]^+$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.32 (d,  $J = 6.51$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 3.86 (s, 6H, Ar-OMe), 5.09 (d,  $J = 13.8$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2$ ), 5.93 (m, 1H,  $-\text{CH}$ ), 6.41 (s, 2H, Ar-H)。以上数据与文献[6]报道的数据基本一致, 故鉴定为 2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯酚。

化合物 3 白色固体。mp 205 ~ 206  $^\circ\text{C}$ ; ESI-MS  $m/z$ : 163.1  $[\text{M}-\text{H}]^+$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.59 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-7), 7.44 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-2), 7.44 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-6), 6.80 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-3), 6.80 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-5), 6.27 (1H, d,  $J = 15.9$  Hz, H-8);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 171.1 (C-9), 161.1 (C-4), 146.6 (C-7), 131.0 (C-2, C-6), 127.3 (C-1), 116.8 (C-3, C-5), 115.7 (C-8)。以上数据与文献[7]报道的数据基本一致, 故鉴定为香豆酸。

化合物 4 白色固体。ESI-MS  $m/z$ : 441  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 6.64 (4H, H-2, 6, 2', 6'), 4.70 (2H, d,  $J = 4.0$  Hz, H-7, 7'), 3.15 (2H, m, H-8, 8'), 4.25 (4H, m, H-9, 9'), 3.80 (12H, s, 4  $\times$  OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 133.1 (C-1, 1'), 104.4 (C-2, 2', 6, 6'), 149.3 (C-3, 3', 5, 5'), 136.1 (C-4, 4'), 87.6 (C-7, 7'), 55.5 (C-8, 8'), 72.7 (C-9, 9'), 56.8 (4  $\times$  OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[8]报道的数据基本一致, 故鉴定为(-)-丁香脂素。

化合物 5 白色固体。ESI-MS  $m/z$ : 359  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.89 (2H, s, H-2, 2'), 6.81 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5, 5'), 6.83 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6, 6'), 4.73 (2H, d,  $J = 4.1$  Hz, H-7, 7'), 3.10 (2H, m, H-8, 8'), 4.24 (4H, m, H-9, 9'), 3.62 (6H, s, 2  $\times$  OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 134.1 (C-1, 1'), 110.5 (C-2, 2'), 148.2 (C-3, 3'), 146.7 (C-4, 4'), 115.5 (C-5, 5'), 119.6 (C-6, 6'), 86.6 (C-7, 7'), 56.2 (C-8, 8'), 72.2 (C-9, 9'), 56.1 (2  $\times$  OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[9]报道的数据基本一致, 故鉴定为(+)-松脂酚。

化合物 6 黄色粉末。mp 120 ~ 121  $^\circ\text{C}$ ; ESI-MS  $m/z$ : 383  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$ : 2.38 (1H, m, 8-H), 2.43 (1H, dd,  $J = 13.5$ , 11.0 Hz, H-7 $\alpha'$ ), 2.62 (1H, m, H-8'), 2.90 (1H, dd,  $J = 13.5$ , 4.5 Hz, H-7 $\beta'$ ), 3.21 (1H, overlap, H-9 $\alpha$ ), 3.74 (1H, dd,  $J = 7.0$ , 7.5 Hz, H-9 $\alpha'$ ), 3.77 (1H, m, H-9 $\beta$ ), 3.80 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.87 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.92 (1H, dd,  $J = 7.0$ , 7.5 Hz, H-9 $\beta'$ ), 4.77 (1H, d, H-7), 6.58 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-6'), 6.70 ~ 6.81 (3H, overlap, H-6, 2', 5'), 6.85 (1H, brs, H-5), 6.88 (1H, brs, H-2); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 132.9 (C-1), 113.1 (C-2), 147.8 (C-3), 142.9 (C-4), 113.8 (C-5), 121.7 (C-6), 83.2 (C-7), 42.0 (C-8), 73.1 (C-9), 133.5 (C-1'), 107.9 (C-2'), 147.1 (C-3'), 145.8 (C-4'), 113.6 (C-5'), 119.1 (C-6'), 31.9 (C-7'), 53.4 (C-8'), 58.5 (C-9'), 56.2 (2 × OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[10]报道的数据一致,故鉴定为(+)-落叶松脂醇。

致谢:核磁和质谱数据分别由贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室张建新副研究员和王道平老师测定。

#### 参考文献:

[1] 何顺志,徐文芳.贵州中草药资源研究[M].贵州科技出版

社 2007:735.

- [2] 黄泰康.现代本草纲目[M].北京:中国医药科技出版社,2000:3.
- [3] 张素英,国兴明.深裂竹根七根化学成分的研究[D].贵阳:贵州大学,2006:8-11.
- [4] Yang Q X, Xu M. Steroidal Saponins from *Disporopsis pernyi* [J]. *Helv Chim Acta*, 2004, 4(87), 1248-1253.
- [5] Patra A, Mitra A K. Constituents of *Acorus calamus*: structure of acoramone carbon-13 NMR spectra of cis- and trans-asarone [J]. *J Asian Nat Prot*, 1981, 6(44): 668-669.
- [6] 景峭壁,顾文鑫,别平彦,等.两种新木脂素(±)-Eusiderin E和(±)-Eusiderin F的全合成研究[J].高等学校化学快报,2001,22(1):63-66.
- [7] 邹旭,梁健,丁立生,等.鸡屎藤化学成分的分离与鉴定[J].中国药物化学杂志,2007,17(5):302-305.
- [8] 黄孝春,郭跃伟,吕扬,等.苍白秤钩风(*Diplocisia glaucescens*)中的木脂素-左旋丁香脂素的晶体结构研究[J].天然产物研究与开发,2003,15(1):1-4.
- [9] Roy S R, Guin C. Short and stereoselective total synthesis of furano lignans [J]. *J Org Chem*, 2002, 67(10): 3242-3248.
- [10] Kizu H, Shimana H, Tomimori T. Studies on the constituents of clematis species. VI [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(12): 2187-2194.