

# 箭根薯地上部分化学成分研究

何隽, 马蕊, 邵倩, 陆颖, 冯涛, 李正辉\*

(中南民族大学 药学院 武汉 430074)

**摘要** 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱、半制备 HPLC 等方法对箭根薯 (*Tacca chantrieri* Andre) 地上部分的化学成分进行了研究,从中分离到 12 个化合物,其中化合物 **1** 为一个新的二氢查耳酮化合物,通过一维、二维核磁共振、高分辨质谱、红外、紫外以及多种波谱手段确定其结构为 1-(1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(2,4-bimethoxyphenyl)-1-propanone (**1**).通过波谱学数据及理化性质确定其他已知化合物的结构分别为:1-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-1-propanone (**2**),alusenone (**3**),erythrabyssin II (**4**),phaseolin (**5**),warangalone (**6**), (2S)-5-hydroxy-7,3',4'-trimethoxyflavan (**7**), (2S)-5-hydroxy-7,3',5'-triamethoxyflavan (**8**), (2S)-4'-hydroxy-5,7,3'-triamethoxyflavan (**9**),diosgenin(**10**),stigmasterol(**11**) 和 cycloneolitsol (**12**).

**关键词** 箭根薯;化学成分;二氢查耳酮;结构鉴定

中图分类号 O657.61 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2019)03-0420-06

DOI 10.12130/znmzdk.20190319

引文格式 何隽,马蕊,邵倩,等.箭根薯地上部分化学成分研究[J].中南民族大学学报(自然科学版),2019,38(3):420-425.

HE Juan, MA Rui, SHAO Qian et al. Chemical research of the aerial part of *Tacca chantrieri* [J]. Journal of South-Central University for Nationalities( Natural Science Edition) 2019, 38(3): 420-425.

## Chemical research of the aerial part of *Tacca chantrieri*

HE Juan, MA Rui, SHAO Qian, LU Ying, FENG Tao, LI Zhenghui\*

(College of Pharmacy, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

**Abstract** Using gel column chromatography (CC), Sephadex LH-20 and semi-preparative HPLC, the chemical research of the aerial part of *Tacca chantrieri* has been studied, which led to the isolation of twelve compounds. Among them, compound **1** was a new dihydrochalcone and its structure was established as 1-(1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(2,4-bimethoxyphenyl)-1-propanone (**1**) according to its 1D and 2D NMR data as well as MS, IR and MS spectra. On basis of spectroscopic analysis and comparison with literatures, the known compounds were determined as 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-1-propanone (**2**), alusenone (**3**), erythrabyssin II (**4**), phaseolin (**5**), warangalone (**6**), (2S)-5-hydroxy-7,3',4'-trimethoxyflavan (**7**), (2S)-5-hydroxy-7,3',5'-triamethoxyflavan (**8**), (2S)-4'-hydroxy-5,7,3'-triamethoxyflavan (**9**), diosgenin (**10**), stigmasterol (**11**) and cycloneolitsol (**12**).

**Keywords** *Tacca chantrieri*; chemical research; dihydrochalcone; structural identification

药蕁薯科 (Taccaceae) 植物分为浆果的药蕁薯属 (*Tacca*) 和蒴果的裂果薯属 (*Schizocapsa*), 有 60 余种, 分布于热带地区。中国有 2 属 6 种, 分布于东南至西南部<sup>[1]</sup>。箭根薯 (*Tacca chantrieri* Andre) 为药

蕁薯属多年生草本植物, 其小苞片线形, 下垂状如虎须, 故又称为“老虎须”, 分布于云南、海南、广东、广西等地, 生于水边或雨林荫湿处, 是集赏花、观叶、药用为一体的珍稀植物<sup>[1]</sup>。块状根茎入药, 有清热解

收稿日期 2019-06-12 \* 通信作者 李正辉, 研究方向: 天然产物化学和微生物学, E-mail: 2015051@mail.scuec.edu.cn

作者简介 何隽 (1982-), 女, 讲师, 博士, 研究方向: 天然产物化学, E-mail: 2015048@mail.scuec.edu.cn

基金项目 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (CZT18013)

毒、消炎止痛的功效,用于治疗刀伤、胃及十二指肠溃疡、肝炎、高血压、胃痛等<sup>[2]</sup>。

箭根薯中含有丰富的甙体类化合物,根据其结构特点主要分为3类:箭根薯酮内酯类(taccalonolides)、醉茄内酯类(withanolides)和螺甙烷类(spirostanol sapogenins)<sup>[3]</sup>。其中箭根薯酮内酯类是一类具有新颖的6-6-6-5-6五元环骨架的C28甙体,最先从裂果薯(*T. plantaginea*)中分离得到<sup>[4]</sup>,目前也仅从蒟蒻薯科分离得到。箭根薯酮内酯类化合物属于结构新型(甙体类)的微管抑制剂,具有干扰微管-微管蛋白动力学稳定性的作用。该类化合物与紫杉醇具有类似的作用特点,可以诱导和促使微管聚合,使细胞凋亡<sup>[5]</sup>。为了寻找新颖的箭根薯酮内酯类化合物,对该植物的地上部分进行了化学成分研究,发现了12个化合物,其中化合物**1**为一个新的二氢查耳酮化合物,通过一维、二维核磁共振、高分辨质谱、红外、紫外以及多种波谱手段来确定其结构为1-(1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(2,4-bimethoxyphenyl)-1-propanone (**1**) (图1)。通过波谱学数据及理化性质确定其他已知化合物分别为1-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-1-propanone (**2**), alusenone (**3**), erythrabyssin II (**4**), phaseolin (**5**), warangalone (**6**), (2S)-5-hydroxy-7,3',4'-trimethoxyflavan (**7**), (2S)-5-hydroxy-7,3',5'-trimethoxyflavan (**8**), (2S)-4'-hydroxy-5,7,3'-trimethoxyflavan (**9**), diosgenin (**10**), stigmaterol (**11**) 和 cycloneolitsol (**12**) (图3)。

## 1 实验部分

### 1.1 样品、试剂和仪器

箭根薯(*Tacca chantrieri* Andre) 2017年采于云南省西双版纳,由中国科学院昆明植物研究所陈瑜老师鉴定,标本保存于中南民族大学药学院(标本号: SNU20170615)。

<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR由Bruker AM-600(德国)测定,内标为TMS,化学位移( $\delta$ )单位ppm,耦合常数( $J$ )的单位为Hz;ESI MS和HR-ESI MS由Bruker HCT/Esquire(德国)测定;紫外色谱图由Shimadzu UV-2401 PC光谱仪(日本岛津公司)测定;红外色谱图由Bruker Tensor 27 FT-IR光谱仪测定,用溴化钾压片;高效液相色谱仪为分析型和制备型高效液相色谱 Agilent 1200系列。

分离材料:柱层析硅胶(80~100目及200~300目)、薄层层析硅胶(GF254)和硅胶H(青岛海洋化

工厂);Sephadex LH-20(瑞士Amersham Biosciences公司);反相硅胶 Chromatopore(日本Fuji公司);分析型HPLC为Agilent 1260,色谱柱为Agilent Zorbax SB-C18柱(4.6 mm×150 mm),粒径5  $\mu$ m;半制备型HPLC为Agilent 1260,色谱柱为Agilent Zorbax SB-C18柱(9.4 mm×150 mm),粒径5  $\mu$ m。中压MPLC(Biotage公司)。显色方法为254和365 nm紫外灯下观察荧光,10%硫酸乙醇溶液加热显色。

### 1.2 提取和分离

箭根薯地上部分18 kg晾干后粉碎,用90 L甲醇提取3次,每次48 h,浓缩物用乙酸乙酯萃取,萃取液减压浓缩后得浸膏700 g。用1400 g硅胶(80~100目)拌样,以3600 g硅胶(80~100目)进行柱层析,氯仿:甲醇梯度洗脱,用TLC进行检测,合并相同馏分,划分为A~E制备。

C段(79 g)经中压色谱(填充RP-18,甲醇/水:50%到100%)粗分得4个馏分,其中第二馏分(15 g)经正相硅胶(200~300目)石油醚:丙酮(20:0~0:1)洗脱,得3个组分:2-1;2-2;2-3。2-1(4 g)经200~300目正相硅胶(200~300目)石油醚:乙酸乙酯(40:1)层析得化合物**10**(50 mg);其中2-2(0.0578 g)经过Sephadex LH-20(甲醇)柱层析,再经高效液相(色谱柱SB-C18,5  $\mu$ m,9.4 mm×150 mm)流动相60%乙腈/水,纯化得化合物**8**(3 mg)和**9**(2 mg)。

第3馏分(4.5 g)经正相硅胶(200~300目)石油醚:乙酸乙酯(20:0~0:1)层析,得5个组分:3-1;3-2;3-3;3-4;3-5。其中3-2经制备HPLC(色谱柱SB-C18,21.2 mm×150 mm,流动相67%甲醇/水),纯化得化合物**1**(4 mg)和**2**(2 mg);3-3经制备HPLC(色谱柱SB-C18,21.2 mm×150 mm,流动相45%甲醇/水)纯化得化合物**3**(4 mg)和**7**(4 mg);3-4经半制备HPLC纯化(色谱柱SB-C18,5  $\mu$ m,9.4 mm×150 mm,流动相64%~60%乙腈/水)得到化合物**4**(2 mg)、**5**(2 mg)和**6**(1 mg);3-5经正相硅胶柱(200~300目)石油醚:乙酸乙酯(30:1~20:1)层析,重结晶得到化合物**12**(5 mg)。

第4馏分(10 g)经Sephadex LH-20(1:1氯仿/甲醇)层析,得到3个组分,其中第1组分经正相硅胶(200~300目)石油醚:乙酸乙酯(30:1~0:1)洗脱,得到结晶,通过洗结晶得到化合物**10**(9 mg)和化合物**11**(5 mg)。

## 2 结构鉴定

### 2.1 化合物 1 结构解析及波谱数据

化合物 1 为无色油状物,易溶于氯仿、丙酮、甲醇等有机溶剂,硫酸乙醇显色反应呈橙红色.通过高分辨质谱推测出分子式为  $C_{18}H_{18}O_6$  ( $m/z$ : 331.11737  $[M + H]^+$ , 计算值为 331.11761), 不饱和度为 10.紫外光谱 ( $CH_3OH$ )  $\lambda_{max}$  ( $\log \epsilon$ ): 230.0 (2.51), 268.3 (2.51), 312.5 (2.68) 处的吸收峰显示结构中含有苯环.红外 (IR) 光谱数据  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ): 3858, 2947, 2833, 1645, 1454, 1114, 1031 显示结构中含有羟基、羰基和苯环结构单元.

$^1H$  NMR 图谱中可以明显观察到两个甲氧基信号 ( $\delta_H$  3.78, 3.74), 一个亚甲二氧基信号 [6.04 (overlapped 2H)], 5 个烯碳质子信号 [ $\delta_H$  7.61 (dd,  $J=8.2, 1.8$  Hz, 1H), 7.45 (d,  $J=1.8$  Hz, 1H), 6.83 (d,  $J=8.2$  Hz, 1H), 6.18 (d,  $J=2.4$  Hz, 1H), 6.04

(overlapped 1H)].  $^{13}C$  NMR 图谱显示化合物 1 有 18 个碳, 通过 DEPT 图谱可以确定 1 结构中有 2 个甲氧基、3 个亚甲基(其中一个为亚甲二氧基)、5 个次甲基和 8 个季碳信号(表 1). 以上数据显示化合物 1 可能为二氢查尔酮, 同已知化合物 taccabulin C 非常相似. 与已知化合物 taccabulin C<sup>[6]</sup> 的核磁数据对照发现, 化合物 1 多了一个亚甲二氧基取代, 少了一个甲氧基(图 1). 在 HMBC 图谱中  $\delta_H$  6.04 (overlapped 2H) 与 C-3 和 C-4 有相关, 确定该亚甲二氧基链接在 C-3 位和 C-4 位(图 2). 在 HMBC 图谱中发现  $\delta_H$  3.79 (s, 3H) 与  $\delta_C$  156.3 (C-2', s) 相关,  $\delta_H$  3.74 (s, 3H) 与  $\delta_C$  159.0 (C-4', s) 相关, 确定两个甲氧基分别连在 C-2' 位和 C-4' 位(图 2). 进一步分析化合物 1 的 2D NMR 图谱, 确定化合物 1 结构中的其他结构片段和已知化合物 taccabulin C 一致, 最终 1 的结构确定, 并命名为 1-(3, 4-benzodioxol-5-yl)-3-(2, 4-bimethoxyphenyl)-1-propanone (1).

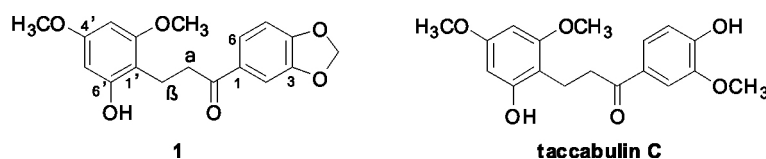


图 1 化合物 1 和 taccabulin C 的结构

Fig.1 The structures of compounds 1 and taccabulin C

表 1 化合物 1 的  $^1H$  NMR 和  $^{13}C$  NMR 数据

Tab.1  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR data of compound 1

No.	$\delta_H$	$\delta_C$
1		130.9 (s)
2	7.45 (d, $J=1.8$ Hz, 1H)	108.1 (d)
3		148.1 (s)
4		152.3 (s)
5	6.83 (d, $J=8.2$ Hz, 1H)	107.9 (d)
6	7.61 (dd, $J=8.2, 1.8$ Hz, 1H)	125.0 (d)
1'		108.6 (s)
2'		156.3 (s)
3'	6.18 (d, $J=2.4$ Hz, 1H)	94.6 (d)
4'		159.0 (s)
5'	6.04 (overlapped 1H)	91.3 (d)
6'		159.8 (s)
CO		201.4 (s)
$\alpha$	3.31 (m, 2H)	38.7 (t)
$\beta$	2.92 (m, 2H)	16.5 (t)
OCH <sub>2</sub> O	6.04 (overlapped 2H)	102.0 (t)
2'-OCH <sub>3</sub>	3.79 (s, 3H)	55.5 (q)
4'-OCH <sub>3</sub>	3.74 (s, 3H)	55.3 (q)

a: 600 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz; b: 150 MHz,  $CDCl_3$ .

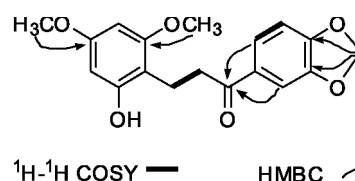


图 2 化合物 1 的主要 2D NMR 相关示意图

Fig.2 Key 2D NMR correlations of compound 1

### 2.3 已知化合物理化性质及波谱数据

1-(3, 4-Dimethoxyphenyl)-3-(2, 4, 6-trimethoxyphenyl)-1-propanone (2),  $C_{20}H_{24}O_6$ , 黄色粉末.  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  7.64 (dd,  $J=8.4, 1.7$  Hz, 1H), 7.55 (d,  $J=1.7$  Hz, 1H), 7.26 (s, 2H), 6.87 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 3.95 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.78 (s, 6H), 3.05 (m, 2H), 2.98 (m, 2H).  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  199.7 (s), 159.7 (s), 158.9 (s), 158.9 (s), 153.0 (s), 148.9 (s), 130.5 (s), 123.0 (d), 110.4 (d), 110.0 (d), 90.5 (d), 56.2 (q), 56.1 (q), 55.7 (q), 55.5

(q)  $\delta$  38.4(t), 18.7(t). ESI-MS  $m/z$ : 361  $[M + H]^+$ . 以上波谱数据与文献[7]报道一致.

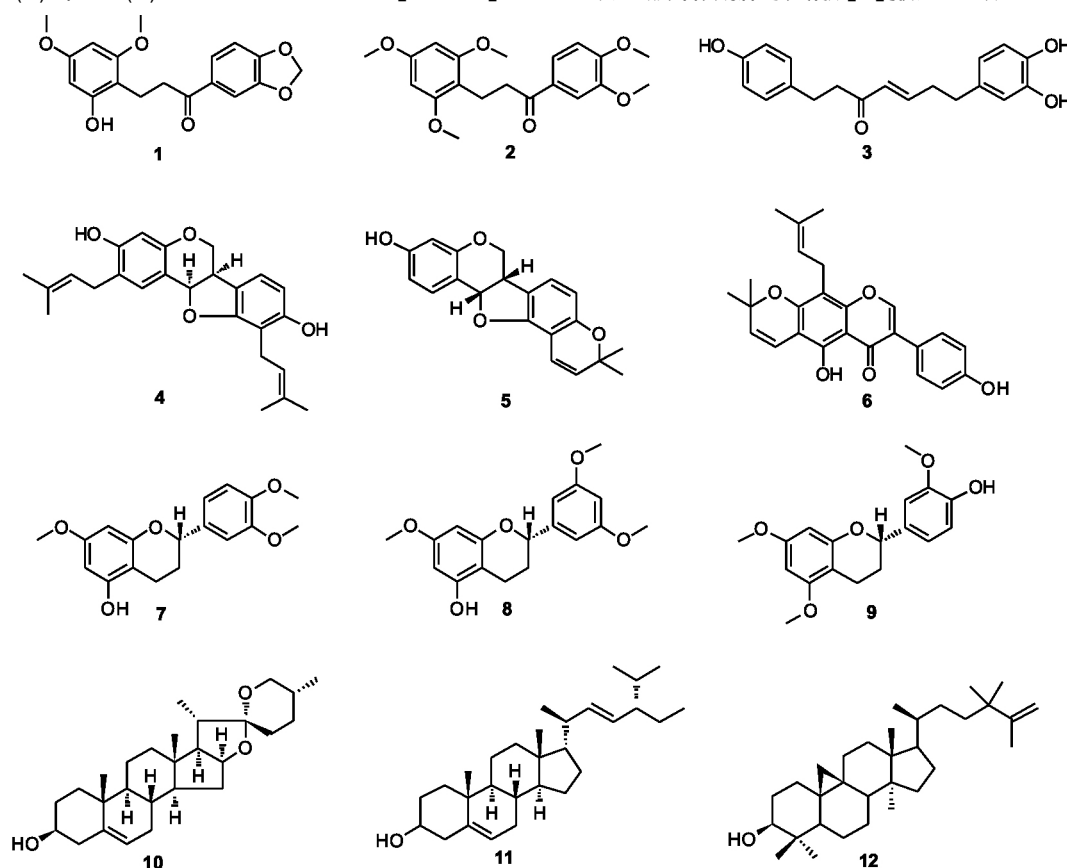


图3 箭根薯地上部分分离得到的化合物

Fig.3 The compounds isolated from the aerial part of *Tacca chantrieri*

**Alusenone (3)**,  $C_{19}H_{20}O_4$ , 黄色油状.  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  7.24(d,  $J=8.1$  Hz, 2H), 6.99(d,  $J=8.4$  Hz, 2H), 6.82(d,  $J=8.1$  Hz, 1H), 6.58(m, 2H), 5.74(d,  $J=2.0$  Hz, 1H), 5.70(dd,  $J=15.4, 1.7$  Hz, 1H), 3.06(t,  $J=6.7$  Hz, 2H), 2.68(q,  $J=7.1, 6.1$  Hz, 4H), 2.33(m, 2H).  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  200.9(s), 154.5(s), 148.8(s), 148.6(d), 143.2(s), 137.6(s), 134.0(s), 131.2(d), 130.9(d), 123.6(d), 122.3(d), 114.9(d), 114.2(d), 44.0(t), 33.2(t), 32.8(t), 31.4(t). ESI-MS  $m/z$ : 313  $[M + H]^+$ . 以上波谱数据与文献[7]报道一致.

**Erythrabysyn II (4)**,  $C_{25}H_{28}O_4$ , 黄色油状.  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta_H$  7.08(s, 1H), 6.82(d,  $J=7.9$  Hz, 1H), 6.25(d,  $J=4.8$  Hz, 2H), 5.30(d,  $J=6.9$  Hz, 2H), 5.18(ddt,  $J=7.4, 6.0, 1.5$  Hz, 1H), 4.10(qd,  $J=7.5, 3.5$  Hz, 1H), 3.42(d,  $J=10.7$  Hz, 1H), 3.36(ddd,  $J=11.1, 6.8, 4.8$  Hz, 1H), 3.24-3.11(m, 4H), 1.72(d,  $J=1.4$  Hz, 3H), 1.70(d,  $J=$

1.3 Hz, 3H), 1.68(d,  $J=1.3$  Hz, 3H), 1.59(d,  $J=1.3$  Hz, 3H).  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta_C$  160.0(s), 157.4(s), 157.1(s), 132.5(d), 124.1(d), 123.8(d), 123.4(s), 122.7(d), 119.3(s), 112.6(s), 108.2(d), 103.4(d), 79.6(d), 67.7(t), 41.5(d), 28.5(t), 26.0(d), 26.0(d), 23.7(t), 17.9(q), 17.8(q). ESI-MS  $m/z$ : 393  $[M + H]^+$ . 以上波谱数据与文献[8]报道一致.

**Phaseolin (5)**,  $C_{20}H_{20}O_6$ , 黄色油状.  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  7.32(dd,  $J=8.3, 2.0$  Hz, 1H), 7.00(d,  $J=8.0$  Hz, 1H), 6.50(m, 1H), 6.46(d,  $J=9.9$  Hz, 1H), 6.31(m, 1H), 6.28(d,  $J=8.1$  Hz, 1H), 5.63(d,  $J=9.9$  Hz, 1H), 5.49(d,  $J=6.6$  Hz, 1H), 4.22(ddd,  $J=9.4, 4.0, 1.5$  Hz, 1H), 3.54(m, 1H), 3.47(m, 1H), 1.39(s, 3H), 1.36(s, 3H).  $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  160.4(s), 158.1(s), 156.7(s), 154.9(s), 133.3(d), 130.8(d), 125.1(d), 121.0(s), 117.4(d), 112.6(d), 110.8(d), 109.5(d), 107.2(s), 104.1(d), 80.5

(d) ,77.0(s) ,67.6(t) ,41.0(d) ,28.1(q) ,27.9(q) ESI-MS  $m/z$ : 323  $[M + H]^+$ . 以上波谱数据与参考文献[9]一致.

**Warangalone (6)**,  $C_{25}H_{24}O_5$ .  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  13.06(s, 1H) ,7.89(s, 1H) ,7.37(d,  $J=8.4$  Hz, 2H) ,6.86(d,  $J=8.3$  Hz, 2H) ,6.73(s, 1H) ,5.63(d,  $J=10.0$  Hz, 1H) ,5.18(m, 1H) ,3.40(s, 2H) ,1.81(s, 3H) ,1.68(s, 3H) ,1.47(s, 6H).  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  181.4(s) ,157.0(s) ,155.9(s) ,154.9(s) ,154.8(s) ,152.7(d) ,131.8(s) ,130.4(d) ,130.4(d) ,128.1(d) ,123.3(s) ,123.1(s) ,122.0(d) ,115.9(d) ,115.7(d) ,115.7(d) ,107.5(s) ,105.9(s) ,105.5(s) ,77.9(s) ,28.2(q) ,28.2(q) ,25.8(q) ,21.3(t) ,17.9(q). ESI-MS  $m/z$ : 405  $[M + H]^+$ . 以上波谱数据与文献[10]报道一致.

(**2S**) **-5-Hydroxy-7, 3', 4'-trimethoxyflavan (7)**,  $C_{18}H_{20}O_5$ , 黄色粉末.  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta_H$  6.99(d,  $J=2.0$  Hz, 1H) ,6.84(dd,  $J=8.1$  ,2.0 Hz, 1H) ,6.78(d,  $J=8.1$  Hz, 1H) ,6.09(d,  $J=2.3$  Hz, 1H) ,6.04(d,  $J=2.4$  Hz, 1H) ,3.85(s, 3H) ,3.77(s, 3H) ,3.72(s, 3H) ,3.30(s, 22H) ,2.69(m, 1H) ,2.60(m, 1H) ,2.13(m, 1H) ,1.94(m, 1H).  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CD_3OD$ ):  $\delta_C$  160.9(s) ,160.0(s) ,157.7(s) ,148.9(s) ,147.2(s) ,134.9(s) ,120.0(d) ,116.0(d) ,110.9(d) ,104.5(s) ,94.6(d) ,92.0(d) ,79.1(d) ,56.4(q) ,55.8(q) ,55.6(q) ,30.8(t) ,20.4(t). ESI-MS  $m/z$ : 317  $[M + H]^+$ . 以上波谱数据与文献[11]报道一致.

(**2S**) **-5-Hydroxy-7, 3', 5'-triamethoxyflavan (8)**,  $C_{18}H_{20}O_5$ , 黄色粉末.  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  6.94(d,  $J=22.8$  Hz, 3H) ,6.10(dd,  $J=27.8$  ,2.2 Hz, 2H) ,5.63(s, 1H) ,4.89(dd,  $J=10.7$  ,1.6 Hz, 1H) ,3.91(s, 3H) ,3.80(s, 3H) ,3.75(s, 3H) ,2.78(ddd,  $J=16.8$  ,5.7 ,2.4 Hz, 1H) ,2.63(ddd,  $J=17.2$  ,11.7 ,6.3 Hz, 1H) ,2.15(m, 1H) ,2.01(m, 1H).  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  161.7(s) ,158.9(s) ,156.7(s) ,156.9(s) ,144.2(s) ,104.5(s) ,93.6(d) ,92.9(d) ,80.1(d) ,56.3(q) ,55.8(q) ,55.6(q) ,30.8(t) ,20.4(t). ESI-MS  $m/z$ : 317  $[M + H]^+$ . 以上波谱数据与文献[12]报道一致.

(**2S**) **-4'-Hydroxy-5, 7, 3'-trimethoxyflavan (9)**,  $C_{18}H_{20}O_5$ , 黄色粉末.  $^1H$  NMR (600 MHz,

$CDCl_3$ )  $\delta$  6.96(s, 1H) ,6.92(s, 2H) ,6.11(dd,  $J=28.0$  ,2.3 Hz, 2H) ,5.65(s, 1H) ,4.89(dd,  $J=10.7$  ,1.8 Hz, 1H) ,3.91(s, 3H) ,3.80(s, 3H) ,3.76(s, 3H) ,2.78(ddd,  $J=16.8$  ,5.7 ,2.5 Hz, 1H) ,2.63(ddd,  $J=16.7$  ,11.7 ,6.3 Hz, 1H) ,2.17(ddt,  $J=13.7$  ,6.3 ,2.3 Hz, 1H) ,2.01(dtd,  $J=13.7$  ,11.4 ,5.7 Hz, 1H).  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  159.4(s) ,158.7(s) ,156.5(s) ,146.7(s) ,145.5(s) ,133.7(s) ,119.5(d) ,114.4(d) ,108.8(d) ,103.4(s) ,93.5(d) ,91.5(d) ,78.1(d) ,56.0(q) ,55.6(q) ,55.5(q) ,29.7(t) ,19.6(t). ESI-MS  $m/z$ : 317  $[M + H]^+$ . 以上波谱数据与文献[13]报道一致.

**Diosgenin (10)**,  $C_{27}H_{42}O_3$ , 白色粉末.  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  5.35(m, 1H) ,4.42(m, 1H) ,3.95(dd,  $J=11.0$  ,2.6 Hz, 1H) ,3.51(m, 1H) ,3.30(d,  $J=11.0$  Hz, 1H) ,2.29(m, 1H) ,2.23(m, 1H) ,1.08(d,  $J=7.2$  Hz, 3H) ,1.02(s, 3H) ,1.00(d,  $J=7.0$  Hz, 3H) ,0.78(s, 3H).  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  140.9(s) ,121.6(d) ,109.9(s) ,81.0(d) ,71.9(d) ,65.3(t) ,62.0(d) ,56.6(d) ,50.1(d) ,42.4(t) ,42.2(d) ,40.4(s) ,39.9(t) ,37.3(t) ,36.8(s) ,32.2(t) ,31.9(t) ,31.7(t) ,31.5(d) ,27.2(d) ,26.1(t) ,25.9(t) ,21.0(t) ,19.6(q) ,16.5(q) ,16.2(q) ,14.5(q). ESI-MS  $m/z$ : 415  $[M + H]^+$ . 以上波谱数据与文献[14]报道一致.

**Stigmasterol (11)**,  $C_{28}H_{46}O$ , 白色晶体.  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  5.35(m, 1H) ,5.14(dd,  $J=15.1$  ,8.7 Hz, 1H) ,5.01(dd,  $J=15.1$  ,8.8 Hz, 1H) ,3.52(m, 1H) ,1.84(ddt,  $J=11.9$  ,7.6 ,3.4 Hz, 3H) ,1.61(s, 3H) ,1.02(d,  $J=6.6$  Hz, 3H) ,1.01(s, 3H) ,0.70(s, 3H).  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_C$  140.9(s) ,138.5(d) ,129.5(d) ,121.9(d) ,72.0(d) ,57.0(d) ,56.1(t) ,51.4(t) ,50.3(d) ,42.5(s) ,42.4(t) ,40.6(s) ,39.8(t) ,37.4(t) ,36.7(s) ,32.1(d) ,31.8(t) ,29.1(t) ,25.5(t) ,24.5(d) ,21.4(t) ,21.2(d) ,19.5(q) ,19.1(q) ,12.4(q) ,12.2(q). ESI-MS  $m/z$ : 413  $[M + H]^+$ . 以上波谱数据与文献[15]报道一致.

**Cycloneolitsol (12)**,  $C_{32}H_{54}O$ , 白色粉末.  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta_H$  4.69(d,  $J=37.9$  Hz, 2H) ,3.29(p,  $J=4.4$  Hz, 1H) ,1.98(m, 1H) ,1.88(m, 1H) ,1.76(m, 1H) ,1.69(d,  $J=1.3$  Hz, 2H) ,1.67(m, 2H) ,1.49(dd,  $J=12.3$  ,4.9 Hz, 1H) ,1.01(d,  $J=3.2$  Hz, 6H) ,0.96(s, 3H) ,0.95(s, 3H) ,

0.88(s, 3H), 0.85(d,  $J=6.4$  Hz, 3H), 0.81(d,  $J=1.9$  Hz, 3H), 0.55(d,  $J=4.1$  Hz, 1H), 0.33(d,  $J=4.3$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR(150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{C}}$  152.5(s), 109.4(t), 79.0(d), 52.2(d), 48.9(s), 48.1(d), 47.2(d), 45.3(s), 40.6(s), 38.8(s), 37.4(t), 36.7(s), 35.7(t), 32.9(t), 32.1(t), 30.8(t), 30.5(t), 30.0(t), 28.2(t), 27.7(q), 27.4(q), 26.6(t), 26.2(t), 26.1(t), 25.6(q), 21.2(t), 20.1(s), 19.5(q), 19.4(q), 18.6(q), 18.1(q), 14.1(q). ESI-MS  $m/z$ : 455  $[\text{M} + \text{H}]^+$ . 以上波谱数据与文献[16]报道一致

### 3 结语

通过对箭根薯(*T. chantrieri*)地上部分化学成份的研究,分离纯化获得12个化合物,包括2个甾体、8个黄酮类、1个双苯庚烷类和1个三萜类化合物,其中化合物1为新的二氢查耳酮化合物.但研究没有从箭根薯地上部分分离得到箭根薯酮内酯类物质.推测这类物质主要分布在其地下部分.这与文献报道相符.本研究成果丰富了箭根薯植物的化学成分结构类型,为进一步开发该属植物提供了新的物质基础.

#### 参 考 文 献

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志: 第16卷[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 42-54.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977: 524.
- [3] LIU Z H, YAN H, LIU H Y. Chemical constituents and their bioactivities of plants of Taccaceae [J]. Chem Biodiversity 2015, 12: 221-238.
- [4] CHEN Z L, Wang B D, Chen M Q. Steroidal bitter principles from *Tacca plantaginea*: structures of taccalonolide A and B [J]. Tetrahedron Lett, 1987, 28: 1673-1676.

- [5] WANG Y X, YU Y M, LI G B, et al. Mechanism of microtubule stabilization by taccalonolide A [J]. J Nat Commun 2017, 8: 15787.
- [6] TUNG N H, KIM S K, RA J C, et al. Antioxidative and hepatoprotective diarylheptanoids from the bark of *Alnus japonica* [J]. Planta Med 2010, 76: 626-629.
- [7] CHATTERJEA J N, PRASAD R. Condensation of mannich base salts with phenols [J]. Indian J Chem, 1973, 11(3): 214-218.
- [8] KAMAT W S, CHUO F Y, KUBO I, et al. Antimicrobial agents from an east African medicinal plant *Erythrina abyssinica* [J]. Heterocycles, 1981, 15(2): 1163-1170.
- [9] PERRIN D R. Structure of phaseolin [J]. Tetrahedron Lett, 1964, 5(1-2): 29-35.
- [10] TALLA E, NJAMEN D, MBAFOR J T, et al. Warangalone, the isoflavonoid anti-inflammatory principle of *Erythrina addisoniae* stem bark [J]. J Nat Prod 2003, 66: 891-893.
- [11] LI L J, ZHANG Y, ZHANG P, et al. Flavans from the leaf of *Ilex centrochinensis* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2011, 13(4): 367-372.
- [12] GARO E, MAILLARD M, ANTUS S, et al. Five flavans from *Mariscus psilostachys* [J]. Phytochemistry, 1996, 43(6): 1265-1269.
- [13] ABDEL-MOGIB M, BASAIF S A, EZMIRLY S T. Two novel flavans from *Cyperus conglomeratus* [J]. Pharmazie 2000, 55(9): 693-695.
- [14] FARID H, HASLINGER E, KUNERT O. New steroidal glycosides from *Balanites aegyptiaca* [J]. Helv Chim Acta 2002, 85: 1019-1026.
- [15] NIGAM S K, MISRA G, MITRA C R. Stigmasterol glucoside a constituent of *Adenanthera pavonina* seed and leaf [J]. Planta Med, 1973, 23(2): 145-148.
- [16] RAY T K, DASGUPTA A, GOSWAMI A, et al. Chemical investigation on *Polypodium juglandifolium* Don [J]. J Indian Chem Soc, 1978, 55(4): 415-418.
- [17] PENG J N, RISINGER A L, DA C X, et al. Structure-activity relationships of retro-dihydrochalcones isolated from *Tacca* sp. [J]. J Nat Prod 2013, 76(12): 2189-2194.

(责任编辑 姚春娜)