

doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2021.14.012

苗药芭蕉根化学成分研究(Ⅲ)*

黄鸿运^{1,2}, 蒋礼^{1,2}, 杨贵香^{1,2}, 汪洋¹, 马雪¹, 潘洁³, 李勇军^{1△}

(1. 贵州医科大学民族药与中药开发应用教育部工程研究中心·省部共建药用植物功效与利用国家重点实验室, 贵州 贵阳 550004; 2. 贵州医科大学药学院, 贵州 贵阳 550004; 3. 贵州医科大学贵州省药物制剂重点实验室, 贵州 贵阳 550004)

摘要:目的 研究苗药芭蕉根的化学成分。方法 从芭蕉根 70% 乙醇提取物中,以 D101 型大孔树脂、正相硅胶柱,以及 Sephadex LH-20、Toyopearl HW-40F、Toyopearl HW-40C 凝胶柱等分离纯化,结合化合物波谱数据与文献数据对比,鉴定化合物结构。结果 分离并鉴定了 7 个化合物,分别为 cyclomusalenone(1)、rubiprasin A(2)、1-甲基-环戊烯(3)、leonuriside A(4)、2-hydroxy-9-phenyl-phenalen-1-one(5)、2-(3',4'-二羟基苯基)-1,3-苯并二茂烯-5-甲醛(6)、2-hydroxy-1H-phenalen-1-one(7)。结论 化合物 2,3,6 首次从该属植物中分离得到,化合物 4 和 7 为首次从芭蕉根中分离得到,化合物 3 首次归属了其碳氢波谱数据,为芭蕉根的进一步研究提供了理论依据和参考。

关键词:芭蕉根;化学成分;分离;鉴定;1-甲基-环戊烯

中图分类号:R932;R284.1

文献标志码:A

文章编号:1006-4931(2021)14-0045-04

Chemical Constituents from Rhizomes of *Musa Basjoo*(Ⅲ)

HUANG Hongyun^{1,2}, JIANG Li^{1,2}, YANG Guixiang^{1,2}, WANG Yang¹, MA Xue¹, PAN Jie³, LI Yongjun¹

(1. Engineering Research Center for the Development and Application of Ethnic Medicine and TCM <Ministry of Education> · State Key Laboratory of Functions and Applications of Medicinal Plants, Guizhou Medical University, Guiyang, Guizhou, China 550004; 2. School of Pharmacy, Guizhou Medical University, Guiyang, Guizhou, China 550004; 3. Guizhou Provincial Key Laboratory of Pharmaceutics, Guizhou Medical University, Guiyang, Guizhou, China 550004)

Abstract: Objective To study chemical constituents from rhizomes of *Musa basjoo*. Methods The chemical compounds were separated and purified from 70% ethanol extract of rhizomes of *Musa basjoo* by using D101 macroporous resins, silica gel column, Sephadex LH-20, Toyopearl HW-40F and Toyopearl HW-40C gel column. The structures of the compounds were identified by comparing the spectral data with the data in the literature. Results Seven compounds were isolated and identified as cyclomusalenone(1), rubiprasin A(2), 1-methyl-cyclopentene(3), leonuriside A(4), 2-hydroxy-9-phenyl-phenalen-1-one(5), 2-(3',4'-dihydroxyphenyl)-1,3-benzodioxole-5-carboxaldehyde(6), 2-hydroxy-1H-phenalen-1-one(7). Conclusion Compounds 2,3 and 6 are isolated from *Musa basjoo* for the first time, compounds 4,7 are isolated from rhizomes of *Musa basjoo* for the first time, compound 3 is assigned to its hydrocarbon spectrum data for the first time, which can provide a theoretical basis and reference for further study of rhizomes of *Musa basjoo*.

Key words: rhizomes of *Musa basjoo*; chemical constituents; isolation; identification; 1-methyl-cyclopentene

芭蕉根是芭蕉科植物芭蕉 *Musa basjoo* Sieb. et Zucc 的干燥根茎,味甘、性大寒、无毒,是贵州苗族的习用药材^[1],收载于 2003 年版《贵州省中药材·民族药材质量标准》。《本草备要》中记载,芭蕉根捣汁温服可治疗产后血胀,取其汁液可涂于疮口。芭蕉根的化学成分丰富,含苯醌、蒽醌、香豆素等成分^[2-4]。研究表明,芭蕉根在抗炎、镇痛、抑菌等方面均有一定作用^[5-6]。为进一步利用芭蕉根药材,提升其质量控制标准,探讨其药效物质基础,课题组在前期研究^[2,7]的基础上,继续分离、鉴定了 7 个化学成分。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

ACQUITY-TQD 型质谱仪(美国 Waters 公司); BUCHI R-200 型旋转蒸发仪(瑞士 Buchi 公司); JEOL-ECS-400 MHz 型核磁共振波谱仪(日本电子株式会社)。

1.2 试剂

D101 型大孔树脂、柱层析硅胶及硅胶 GF₂₅₄ 预制板(青岛海洋化工有限公司);Sephadex LH-20 型凝胶(瑞士 Pharmacia Biotech 公司);Toyopearl HW-40C 型

*基金项目:国家自然科学基金委员会-贵州省人民政府联合基金项目[U1812403];贵州省科技计划项目[黔科合平台人才[2016]5677];中央引导地方科技发展专项资金项目[黔科中引地[2018]4006]。

第一作者:黄鸿运,女,在读硕士研究生,研究方向为中药药效物质基础及质量标准,(电子信箱)2063641374@qq.com。

△通信作者:李勇军,男,博士,教授,研究方向为中药制剂工艺、质量标准及药效物质基础,(电子信箱)liyongjun026@126.com。

凝胶、Toyopearl HW-40F 型凝胶(日本东曹株式会社); 试验所用试剂均为分析纯, 水为纯化水。芭蕉根药材于 2016 年购自云南, 经贵州医科大学龙庆德副教授鉴定为正品, 标本保存于贵州医科大学贵州省药物制剂重点实验室。

2 方法与结果

2.1 提取分离

取干燥的芭蕉根药材, 粉碎成粗粉, 取 20 kg, 用 70% 乙醇回流提取 3 次, 每次 1.5 h, 第 1 次、第 2 次用 7 倍量溶剂, 第 3 次用 5 倍量溶剂, 合并 3 次的提取液, 减压回收溶剂, 挥至无醇味, 得浸膏(1 129.2 g), 过 D101 型大孔吸附树脂, 以水、50% 乙醇、95% 乙醇依次洗脱。

50% 乙醇段(42.0 g)采用正相硅胶柱分离, 以二氯甲烷-甲醇(15:1→1:1, V/V)为流动相进行梯度洗脱, 经薄层色谱(TLC)分析、合并相似流分, 得 10 个组分(Fr. 1~Fr. 10)。

Fr. 1 采用正相硅胶柱分离, 以石油醚-乙酸乙酯(9:1→5:5, V/V)为流动相进行梯度洗脱, 经 TLC 分析、合并后浓缩, 得 2 个组分(Fr. 1.1~1.2)。Fr. 1.1 采用正相硅胶、Sephadex LH-20 型凝胶等填料进行反复柱色谱分离; 经 TLC 分析、合并后浓缩, 得化合物 1(10.0 mg)。Fr. 1.2 采用 Toyopearl HW-40F 型凝胶(甲醇)、Sephadex LH-20 型凝胶(氯仿-甲醇, 1:1, V/V)等填料反复柱层析, 得化合物 2(1.2 mg)。

Fr. 4 采用正相硅胶柱, 以石油醚-氯仿(5:1, V/V)洗脱, 经 TLC 分析、合并后浓缩, 得 3 个组分(Fr. 4.1~4.3)。Fr. 4.2 采用 Toyopearl HW-40C 型凝胶柱(氯仿-甲醇, 1:1, V/V), Toyopearl HW-40F 型凝胶柱(甲醇)等填料进行反复柱层析, 经 TLC 分析、合并后浓缩, 得化合物 3(2.6 mg)。Fr. 4.3 采用正相硅胶、Sephadex LH-20 型凝胶(甲醇)、Toyopearl HW-40F 型凝胶(甲醇)等填料分离, 经 TLC 分析、合并后浓缩, 得化合物 4(18.3 mg)。

Fr. 8 采用 Toyopearl HW-40C 型凝胶柱(氯仿-甲醇, 1:1, V/V), 经 TLC 分析、合并后浓缩, 得 2 个组分(Fr. 8.1~8.2)。Fr. 8.2 采用 Sephadex LH-20 型凝胶柱(氯仿-甲醇, 1:1, V/V), Toyopearl HW-40C 型凝胶柱(氯仿-甲醇, 1:1, V/V), Toyopearl HW-40F 型凝胶柱(甲醇)分离, 经 TLC 分析、合并后浓缩, 得化合物 5(68.3 mg)。

Fr. 10 采用 Sephadex LH-20 型凝胶柱(甲醇)、Toyopearl HW-40F 型凝胶柱(甲醇)、ODS 反相(甲醇-水)分离, 经 TLC 分析、合并后浓缩, 得化合物 6(11.8 mg)、化合物 7(9.8 mg)。

2.2 结构鉴定

2.2.1 化合物 1

C₃₁H₅₀O。白色粉末。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ:

4.63(2H, brs, H-27), 2.38(2H, m, H-2), 2.20(1H, m, H-4), 0.96(3H, s, H-18), 0.87(3H, s, H-30), 0.84(3H, dd, *J*=6.5 Hz, H-21), 0.58(1H, d, *J*=4.2 Hz, H-19), 0.36(1H, d, *J*=4.2 Hz, H-19); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 32.8(C-1), 41.0(C-2), 213.4(C-3), 50.0(C-4), 47.1(C-5), 25.9(C-6), 25.2(C-7), 46.0(C-8), 24.9(C-9), 29.2(C-10), 27.0(C-11), 32.7(C-12), 45.3(C-13), 48.7(C-14), 35.4(C-15), 27.1(C-16), 52.1(C-17), 18.3(C-18), 28.0(C-19), 36.0(C-20), 17.9(C-21), 33.8(C-22), 31.4(C-23), 41.6(C-24), 150.1(C-25), 19.1(C-26), 109.4(C-27), 10.7(C-28), 18.6(C-29), 20.2(C-30)。以上数据与文献[8]的报道基本一致, 故鉴定该化合物 1 为 cyclomusalenone。

2.2.2 化合物 2

C₃₂H₅₂O₅。无色针状。¹H-NMR(400 MHz, pyridine-*d*₅) δ: 4.69(1H, dt, *J*=11.5, 4.0 Hz, H-3), 3.38(1H, td, *J*=14.41, 3.0 Hz, H-19), 2.58(1H, dd, *J*=14.0, 3.4 Hz, H-7), 1.83(3H, d, *J*=3.4 Hz, H-6), 1.37(2H, m, H-22), 1.21(2H, m, H-21); ¹³C-NMR(100 MHz, pyridine-*d*₅) δ: 38.3(C-1), 23.9(C-2), 80.5(C-3), 37.9(C-4), 55.1(C-5), 18.6(C-6), 38.1(C-7), 44.8(C-8), 46.1(C-9), 37.8(C-10), 39.1(C-11), 210.5(C-12), 85.8(C-13), 51.0(C-14), 66.6(C-15), 43.9(C-16), 35.0(C-17), 51.5(C-18), 35.1(C-19), 31.7(C-20), 34.5(C-21), 39.5(C-22), 27.9(C-23), 16.7(C-24), 15.9(C-25), 20.4(C-26), 14.4(C-27), 31.9(C-28), 32.2(C-29), 25.8(C-30), 21.1(Ac-Me), 170.6(Ac-CO)。以上数据与文献[9]的报道基本一致, 故鉴定化合物 2 为 rubiprasin A。

2.2.3 化合物 3

C₆H₁₀。淡黄色固体。¹H-NMR 中 δ_H 1.66(3H, s, H-6)为甲基质子信号; δ_H 1.23(2H, s, H-4), 2.02(4H, s, H-3, 5)为亚甲基质子; δ_H 5.07(1H, s, H-2)为双键质子信号。¹³C-NMR 中 δ_C 26.4(C-3), 29.7(C-4), 32.2(C-5)为亚甲基碳信号; δ_C 23.4(C-6)为甲基碳信号; δ_C 125.0(C-2)和 135.2(C-1)为双键碳信号; 由于未找到化合物的核磁数据, 根据二维波谱数据(HMQC, HMBC)归属该化合物各碳氢信号(见表 1), 在 HMBC 重要相关中, δ_H 1.66(3H, s, H-6)甲基氢信号与 δ_C 135.2(C-1), 125.0(C-2), 32.2(C-5)碳信号存在远程相关和 δ_H 5.07(1H, s, H-2)双键质子信号与 δ_C 26.4(C-3), 32.2(C-5), 可见甲基连接在 C-1 碳上。再由分子量和已知的结构片段可知该化合物除以上所述片段外再无其他结构片段, 由此将各基团进行连

表 1 化合物 3 的 ^1H -NMR(400 MHz, CDCl_3) 和 ^{13}C -NMR(100 MHz, CDCl_3) 数据

Tab. 1 ^1H -NMR(400 MHz, CDCl_3) data and ^{13}C -NMR(100 MHz, CDCl_3) data of compound 3

位点	$\delta_{\text{H}} (\times 10^{-6}, \text{Hz})$	$\delta_{\text{C}} (\times 10^{-6})$	HMBC(H $\rightarrow$ C)
1		135.2	
2	5.07(s)	125.0	C(3,5)
3	2.02(s)	26.4	
4	1.23(s)	29.7	C(4)
5	2.02(s)	32.2	C(3,6)
6	1.66(s)	23.4	C(1,2,5)

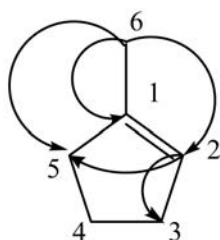


图 1 化合物 3 的重要相关 HMBC 图

Fig. 1 Important related HMBC spectra of compound 3

接。综合上述分析,化合物 3 的结构鉴定为 1-甲基-环戊烯。化合物 3 的重要相关 HMBC 图见图 1。

2.2.4 化合物 4

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_9$ 。白色粉末。 ^1H -NMR(400 MHz, CD_3OD) δ : 6.11(2H, s, H-3,5), 4.66(1H, d, $J=6.8$ Hz, H-1'), 3.84(1H, m, H-5'), 3.78(6H, s, 2,6-OCH₃), 3.66(1H, dd, $J=12.0, 5.2$ Hz, H-6'), 3.19(1H, m, H-3'); ^{13}C -NMR(100 MHz, CD_3OD) δ : 129.5(C-1), 154.7(C-2,6), 94.3(C-3,5), 156.0(C-4), 106.1(C-1'), 75.7(C-2'), 78.2(C-3'), 71.2(C-4'), 77.7(C-5'), 62.5(C-6'), 56.7(2,6-OCH₃)。以上数据与文献[10]的报道基本一致,故鉴定化合物 4 为 leonuriside A。

2.2.5 化合物 5

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2$ 。红色针状。 ^1H -NMR(400 MHz, CDCl_3) δ : 8.23(1H, d, $J=8.3$ Hz, H-7), 7.94(1H, dd, $J=8.0, 1.2$ Hz, H-6), 7.73(1H, dd, $J=7.3, 1.0$ Hz, H-4), 7.60(1H, m, H-5), 7.59(1H, d, $J=8.3$ Hz, H-8), 7.48(3H, m, H-3',5',4'), 7.36(2H, m, H-2',6'), 7.12(1H, s, H-3); ^{13}C -NMR(100 MHz, CDCl_3) δ : 180.5(C-1), 150.0(C-2), 113.0(C-3), 131.8(C-3a), 131.0(C-4), 131.3(C-5), 130.0(C-6), 129.0(C-6a), 135.9(C-7), 127.2(C-8), 149.3(C-9), 125.2(C-9a), 123.8(C-9b), 142.6(C-1'), 128.5(C-2',6'), 128.0(C-3',5'), 127.8(C-4')。以上数据

与文献[11]的报道基本一致,故鉴定化合物 5 为 2-hydroxy-9-phenyl-phenalen-1-one。

2.2.6 化合物 6

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。紫红色固体。 ^1H -NMR(400 MHz, CD_3OD) δ : 9.65(1H, s, H-10), 6.28(2H, m, H-4,6), 6.90(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-7), 6.87(1H, s, H-2'), 6.74(2H, d, $J=8.0$ Hz, H-5',6'), 5.19(1H, s, H-2); ^{13}C -NMR(100 MHz, CD_3OD) δ : 104.7(C-2), 115.2(C-4), 130.6(C-5), 126.6(C-6), 116.2(C-7), 147.0(C-8), 153.6(C-9), 193.2(C-10), 146.5(C-1'), 114.7(C-2'), 145.9(C-3'), 131.0(C-4'), 115.8(C-5'), 119.5(C-6')。以上数据与文献[12]的报道基本一致,故鉴定化合物 6 为 2-(3',4'-二羟基苯基)-1,3-苯并二茂恶-5-甲醛。

2.2.7 化合物 7

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$ 。橘黄色粉末。 ^1H -NMR(400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.65(d, $J=7.6$ Hz, H-9), 8.44(d, $J=8.0$ Hz, H-7), 8.07(d, $J=7.6$ Hz, H-6), 7.89(1H, t, dd, $J=8.0, 7.6$ Hz, H-8), 7.85(1H, d, $J=7.2$ Hz, H-4), 7.66(1H, t, dd, $J=7.6, 7.2$ Hz, H-5), 7.20(1H, s, H-3); ^{13}C -NMR(100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 180.4(C-1), 149.5(C-2), 136.6(C-7), 132(C-6a), 131.1(C-9), 130.5(C-4), 129.8(C-6), 128.3(C-3a), 127.4(C-9a), 127.2(C-5), 126.8(C-8), 124.4(C-9b), 113.9(C-3)。以上数据与文献[13]的报道基本一致,故鉴定化合物 7 为 2-hydroxy-1H-phenalen-1-one。

3 讨论

芭蕉可药食两用。研究发现,芭蕉花石油醚提取物中石油醚和乙酸乙酯萃取部位可抑制肝癌细胞的增殖^[14];芭蕉茎中羽扇豆酮的含量明显高于芭蕉根茎和叶,故可以芭蕉茎替代根茎作为羽扇豆酮的原材料来源^[15]。将芭蕉根与酢浆草、补骨脂等药材配伍,研发了“骨康胶囊”“肿痛舒喷雾剂”等中成药制剂^[16],用于治疗骨质疏松和骨折^[17]及化肿消瘀等^[16-17]。目前,对于芭蕉发挥药效的物质基础尚不明确,对其作用机制研究较少,本研究中在课题组前期研究的基础上,继续分离得到 7 个化合物,其中化合物 4,7 为首次从芭蕉根中分离得到,化合物 2,3,6 为首次从该属植物中分离得到,化合物 3 首次归属了其碳氢波谱数据。

综上所述,本研究丰富了芭蕉根化学成分,可为芭蕉根的进一步研究提供参考。

参考文献

- [1] 包 骏,冉懋雄. 贵州苗族医药研究与开发[M]. 贵阳:贵州科技出版社,1999:153.