

白薇化学成分的研究

边宝林,王宏洁,司南,杨健

(中国中医研究院中药研究所,北京 100700)

白薇始载于《神农本草经》,具有清热凉血、利尿通淋、解毒疗疮的功效。临床用于间歇发作的灼热、血分伏热、衰弱病之消耗热、肺结核之骨蒸潮热等症。白薇品种复杂,《中国药典》收载均为萝藦科植物白薇 *Cynanchum atratum* Bunge. 和蔓生白薇 *C. versicolor* Bunge. 干燥根及根茎。白薇中主要含有 C₂₁甾苷类成分。张壮鑫、邱声祥等分别从直立白薇中分离得到 18 种 C₂₁甾体苷元及苷^[1~3],从蔓生白薇分离出 7 种 C₂₁甾体苷元及苷^[4,5],本研究针对安徽省滁县产的直立白薇进行了有效成分分离,从中首次分离得到 3 个 C₂₁甾苷和 1 个氨基酸混合物成分(Ⅳ),经鉴定分别为 3β,20α-dihydroxy-s-pregnene-3-O-α-D-glucopyranosyl-β-D-glucoside(白薇正苷 A,Ⅰ)、白薇正苷 B(Ⅱ)、白薇正苷 C(Ⅲ)。

1 仪器和材料

X4 数字显示熔点测定仪(北京福凯科技发展有限公司),岛津 UV3000 紫外全波长扫描仪,红外光谱仪(德国布鲁克 EQUINOX 55),质谱仪(德国布鲁克 APEX 11 FT-ICRWS),核磁共振仪(INOVA-500),葡聚糖凝胶 LH-20(瑞士),青岛色谱硅胶及高效薄层板。白薇药材为 2000 年采于安徽省滁县,由中国中医研究院中药研究所何希荣老师鉴定为 *C. atratum* Bunge。

2 提取和分离

白薇药材 20 kg 粉碎,经超临界萃取后,残渣用 95% 医用乙醇渗漉,浓缩,用醋酸乙酯、正丁醇萃取。正丁醇部分经硅胶柱及 Sephadex LH-20,氯仿、醋酸乙酯、甲醇不同比例洗脱。从 20% 甲醇-氯仿及 40% 甲醇-氯仿洗脱部分,再反复经硅胶柱及 Sephadex LH-20 色谱柱分离,共得到化合物Ⅰ~Ⅳ 4 个白色化合物。

3 结构鉴定

化合物Ⅰ:白色粉末,mp 291~293 °C;UV λ_{max}^{MeOH} nm:206;高分辨质谱(FAB-MS)测得相对分子质量:641.354 6, C₃₃H₅₄O₁₂; IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 429

(OH), 2 936, 1 632, 1 380, 1 076, 1 027, 887; ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ: 0.602(3H, s), 0.936(3H, s), 1.037(3H, d), 2.98~3.6(糖质子信号), 4.321(d, J=4.5 Hz, glu H-1'), 4.378(d, J=4.5 Hz, glu H-1), 5.313(1H, broad s, =CH); ¹³C-NMR 数据(表 1)与文献报道数据一致^[6],确定此结构为白薇正苷 A。

表 1 化合物Ⅰ NMR 谱数据

Table 1 NMR data of compound I

碳位	化学位移	氢	碳位	化学位移	氢
1	38.366	1.816	16	23.813	1.489
		1.077			1.545
2	31.432	1.499			1.093
		1.903	17	58.113	1.216
3	77.881	3.078	18	12.184	0.602
4	38.079	2.375	19	19.094	0.936
		2.164	20	67.862	3.487
5	140.621	—	21	24.106	1.073
6	121.028	5.313	glu 1	99.637	4.378
7	36.798	1.767	glu 2	82.942	3.141
		0.912	glu 3	75.844	3.321
8	31.125	1.383	glu 4	69.671	3.061
9	49.645	0.865	glu 5	76.489	3.435
10	36.230	—	glu 6	60.888	3.562
11	20.366	1.363	glu 1'	104.434	4.321
		1.489	glu 2'	75.148	2.982
12	29.266	1.489	glu 3'	75.986	3.338
		1.806	glu 4'	69.867	3.025
13	40.851	—	glu 5'	77.102	3.042
14	56.170	0.955	glu 6'	60.816	3.614
15	25.903	1.767			

化合物Ⅱ:白色粉末,mp 160~166 °C; IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 317(OH), 1 459, 1 378, 1 342(OH), 1 149, 1 110(OH), 1.025(OH); MS (*m/z*): 803[M-1], 641[M-1-162-H₂O]; 水解(0.05 mol/L NH₄SO₄)后,经 TLC 鉴别为葡萄糖和果糖, ¹³C-NMR 数据(表 2)与化合物Ⅰ的碳谱进行比较,确定此结构为白薇正苷 B。

化合物Ⅲ:白色粉末,mp 165~170 °C,根据化合物Ⅲ的 ¹³C-NMR 数据显示,其苷元结构的化学位移相似,从 MS 上可以看出 927[M-1]⁺, 803[M-

表2 化合物Ⅱ、Ⅲ¹³C-NMR数据Table 2 ¹³C-NMR data of compounds Ⅱ and Ⅲ

碳位	Ⅱ	Ⅲ	碳位	Ⅱ	Ⅲ
1	40.256	42.596	glu 2	82.906	83.038
2	33.069	37.849	glu 3	76.090	75.670
3	78.159	78.316	glu 4	71.475	71.294
4	39.402	40.223	glu 5	77.747	77.640
5	141.925	141.933	glu 6	62.829	62.681
6	122.779	122.771	glu 1'	105.225	104.779
7	38.492	39.467	glu 2'	75.645	75.093
8	33.011	33.036	glu 3'	77.681	76.140
9	51.703	50.360	glu 4'	71.706	71.384
10	37.866	38.467	glu 5'	77.813	78.035
11	21.967	21.934	glu 6'	62.689	62.170
12	30.704	32.937	glu 1''		105.307
13	42.563	50.286	glu 2''		74.632
14	57.992	58.091	glu 3''		76.807
15	27.753	30.769	glu 4''		71.599
16	23.162	23.995	glu 5''		77.879
17	58.964	59.706	glu 6''		62.764
18	12.720	12.696	Fr 2	105.810	93.620
19	19.866	19.882	Fr 3	80.772	81.068
20	71.475	71.079	Fr 4	78.349	79.280
21	25.231	25.206	Fr 5	83.054	83.788
glu 1	101.433	101.623			

1-123]⁺, 765[M-1-162-H₂O]⁺, 641[803-162-H₂O]⁺, 可以推断出其含有4个糖, 水解后, 经TLC鉴别为葡萄糖和果糖。¹³C-NMR数据见表2。

初步推定出其结构为白薇正苷C。

化合物N: 白色粉末, mp 50~52 °C; MS⁺; 十七烷基酸: 270(M⁺), 256, 241, 227, 57, 43; 十八烷基酸: 284(M⁺), 256, 239, 227, 57, 43; 十九烷基酸: 298(M⁺), 284, 269, 255, 241, 227, 57, 43; 二十烷基酸: 312(M⁺), 284, 269, 255, 241, 227, 57, 43; 二十二烷基酸: 340(M⁺), 297, 283, 255, 241, 227, 57, 43 白色粉末为十七~二十二烷基酸类混合物。

References:

- [1] Zhang Z X, Zhou J, Hayashi K, et al. The structures of five glycosides, cynatratosides A, B, C, D, and E from the Chinese Drug "Pai-Wei" *Cynanchum atratum* Bunge [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(4): 1507.
- [2] Zhang Z X, Zhou J, Hayashi K, et al. The structure of cynatratoside F from Chinese Drug "Bai-Wei" dried root of *Cynanchum atratum* Bunge [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(9): 4188.
- [3] Zhang Z X, Zhou J, Hayashi K, et al. Atratosides A, B, C, and D from *Cynanchum atratum* Bunge [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(9): 2935.
- [4] Sheng X Q, Zhang Z X, Zhou J, et al. Steroidal glycosides from the root of *Cynanchum versicolor* [J]. *Plant Great Britain*, 1991, 57: 454.
- [5] Sheng X Q, Zhang Z X, Zhou J, et al. Structural determination of neocynaversicoside isolated from *Cynanchum versicolor* Bunge [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1990, 25(6): 473.
- [6] Christine K, Tran V S, Trinh T T, et al. (20R)-O-(3)-α-L-arabinopyranosyl-pregn-5-en-3β, 20-diol from *Brucea javanica* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(3): 699-701.

姜味草的化学成分研究

万庆家, 张庆芝, 张国发, 游 春, 饶高雄*

(云南中医学院 中药系, 云南 昆明 650200)

姜味草 *Micromeria biflora* Benth. 为唇形科植物, 全草具有类似生姜的气味, 故称姜味草。本品始载明朝《滇南本草》, 是云南常用中草药, 资源丰富, 能温中散寒、理气止痛, 嫩枝叶作药茶还可预防感冒^[1,2]。有关文献报道含有挥发油^[3,4], 为进一步开发利用云南丰富的姜味草资源, 本实验研究了其非挥发性部分的化学成分。从姜味草全草的乙醇提取物中, 用硅胶柱色谱分离得到6个成分, 分别鉴定为β-香树脂醇(β-amyrin, I)、齐墩果酸(oleanolic acid, II)、5-去甲基槲黄素(5-demethylnobiletin, III)、百里香素(thymonin, IV)、β-谷甾醇(β-sitosterol, V)、胡萝卜苷(daucosterol, VI)。所有成分均是从姜味草

中首次分离得到。

1 仪器和材料

熔点用柳本显微熔点仪测定。IR 用BR-FTS-135 红外光谱仪测定, KBr 压片。ESI-MS 用VG Autospec 3000 质谱仪测定。NMR 用Brucker AM-400 核磁共振仪测定, TMS 内标。色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品。药材采于云南石林, 经张庆芝副教授鉴定为唇形科植物姜味草 *M. biflora* 全草。

2 提取与分离

姜味草 3 kg, 粉碎, 95%乙醇回流提取3次, 减压回收溶剂得浸膏 270 g。浸膏以水分散, 用少量的

收稿日期: 2004-08-12

基金项目: 云南省教育厅科研基金资助项目

作者简介: 万庆家(1977-), 男, 辽宁人, 云南中医学院 2001 级硕士研究生, 从事中药化学研究。

* 通讯作者 饶高雄 Tel: (0871) 6212602 E-mail: raowufam@sohu.com