

- 活性研究[J]. 中国药科大学学报, 1996, 27(11): 649-651.
- [4] Kojima H, Sato N, Hatona A, *et al.* Sterol glucoside from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351-2356.
- [5] 林 绥, 李缓朝, 郭玉瑜, 等. 地稔的化学成分研究[J]. 中草药, 2009, 40(8): 1192-1195.
- [6] Jahan N, Ahmed W, Malik A. New steroidal glycosides from *Mimusops elengi* [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(8): 1244-1247.
- [7] 周光雄, 杨永春, 石建功, 等. 金缕半枫荷化学成分研究[J]. 中草药, 2002, 33(7): 589-591.
- [8] 李云森, 王峰涛, 张 勉, 等. 千子崖橐吾的萜类成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2002, 37(1): 12-14.
- [9] 苏艳芳, 陈 磊, 罗 洋, 等. 金龙胆草化学成分及其抗溃疡活性研究(I) [J]. 中草药, 2007, 38(3): 332-334.
- [10] 高锦明, 沈 杰, 杨 雪, 等. 黄白红菇的化学成分[J]. 云南植物研究, 2001, 23(3): 385-393.
- [11] 李 芳, 杨 朔, 孙付军, 等. 复方三酮脑通片对大鼠脑组织含水量及微循环的影响[J]. 辽宁中医杂志, 2007, 34(7): 1000-1001.
- [12] Young W, Rappaport H, Chalif D J, *et al.* Regional brain sodium, potassium and water changes in the rat middle cerebral artery occlusion of ischemia [J]. *Stroke*, 1987, 18(7): 751-759.

保元汤中黄酮类成分的分离和结构鉴定

孙精伟¹, 赵明波², 梁 鸿², 屠鹏飞¹*

(北京大学药学院 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191)

摘要:目的 对中药复方保元汤中的化学成分进行研究。方法 用多种色谱和光谱方法对保元汤中的化学成分进行分离和结构鉴定。结果 从保元汤水提物中分离得到 15 个黄酮类化合物, 分别是异甘草素-葡萄糖-芹糖苷(1)、芒柄花苷(2)、芒柄花素(3)、异短尖剑豆酚(4)、达维英迷甘元(5)、2',4'-二甲氧基-3'-羟基异黄酮-6-O-β-D-葡萄糖苷(6)、(6aR, 11aR) 9, 10-二甲氧基紫檀烷-3-O-β-D-葡萄糖苷(7)、大萆薢素(毛蕊异黄酮, 8)、甘草素(9)、5-去羟山柰素(10)、甘草苷(11)、异甘草苷(12)、异甘草素(13)、7, 3'-二羟基-5'-甲氧基异黄酮(14)、降香黄芩(odoriflavene, 15)。结论 以上化合物均为首次从保元汤中分离得到。

关键词: 保元汤; 黄酮类成分; 中药复方

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)04-0696-05

Isolation and identification of flavonoids from Baoyuan Decoction

SUN Jing-wei¹, ZHAO Ming-bo², LIANG Hong², TU Peng-fei¹

(State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, School of Pharmaceutical Science, Peking University, Beijing 100191, China)

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents of Baoyuan Decoction. **Methods** Many chromatographic techniques and spectral analysis means were employed for isolation and identification of the constituents. **Results** Fifteen flavonoids were isolated from Baoyuan Decoction and their structures were identified as licuraside (1), formononetin-7-O-β-D-glucoside (2), formononetin (3), isomucronulatol (4), davidigenin (5), 2', 4'-dimethoxy-3'-hydroxyisoflavan-6-O-β-D-glucoside (6), (6aR, 11aR) 9, 10-dimethoxypterocarpan-3-O-β-D-glucoside (7), calycosin (8), liquiritigenin (9), 5-dehydroxykaempferol (10), liquiritin (11), isoliquiritin (12), isoliquiritigenin (13), 7, 3'-dihydroxy-5'-methoxyisoflavone (14), and odoriflavene (15). **Conclusion** All fifteen compounds are isolated from Baoyuan Decoction for the first time.

Key words: Baoyuan Decoction; flavonoids; Chinese materia medica formula

保元汤出自明代魏桂岩《博爱心鉴》, 由黄芪、人参、甘草及肉桂组成, 具有补气温阳之功效, 传统用

于治疗虚损劳怯、元气不足等, 现在广泛用于再生障碍性贫血、慢性肾功能衰竭等多种病症^[1], 为著名的

①收稿日期: 2009-09-13

基金项目: 长江学者和创新团队计划资助项目(985-2-063-112)

作者简介: 孙精伟(1985—), 女, 辽宁抚顺人, 北京大学药学院本硕连读 2003 级学生, 主要研究中药复方的化学成分。

Tel: (010) 82801702 E-mail: sunjingwei1985@gmail.com

*通讯作者 屠鹏飞 Tel: (010) 82802750 E-mail: pengfeitu@vip.163.com

古方之一。为了阐明其化学成分和生物活性,本课题组对保元汤水煎液进行了比较系统的研究,从其中分离得到15个黄酮类化合物,分别鉴定为异甘草素-葡萄糖-芹糖苷(1)、芒柄花苷(2)、芒柄花素(3)、异短尖剑豆酚(7,2'-二羟基-3',4'-二甲氧基异黄烷,4)、迷雅美迷苷元(2',4,4'-三羟基二氢查耳酮,5)、2',4'-二甲氧基-3'-羟基异黄烷-6-O-β-D-葡萄糖苷(6)、(6aR,11aR)-9,10-二甲氧基紫檀烷-3-O-β-D-葡萄糖苷(7)、毛蕊异黄酮(8)、甘草素(9)、5-去羟山柰素(10)、甘草苷(11)、异甘草苷(12)、异甘草素(13)、7,3'-二羟基-5'-甲氧基异黄酮(14)、降香黄炔(15)。

1 仪器和材料

JEOL JNM-A300 型核磁共振仪(TMS为内标),Varian Unity-500 型核磁共振仪(TMS为内标),(MDS SCIEX) QSTAR (ABI, USA) ESF-TOF 质谱仪。Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品,薄层色谱及柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品,其他试剂均为分析纯。

各单味药材均购自河北省安国药材市场,由北京大学药学院天然药物学系屠鹏飞教授鉴定,黄芪为豆科植物蒙古黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bunge *mongolicus* (Bunge) Hsiao 的干燥根,人参为五加科植物人参 *Panax ginseng* C. A. Meyer 的干燥根和根茎,甘草为豆科植物乌拉尔甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. 的干燥根和根茎,肉桂为樟科植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl 的干燥茎皮,生药标本保存在北京大学中医药现代化研究中心。

2 提取和分离

保元汤常用各单味药配伍:人参1钱、黄芪3钱、甘草1钱、肉桂7分。各单味药按此比例配伍,共68 kg,分别用8、6、6倍量水提取3次,减压浓缩。用D₁₀₁大孔树脂将提取液进行粗分,分别用水、20%乙醇、40%乙醇、95%乙醇依次洗脱。洗脱液浓缩干燥后,得40%乙醇洗脱部位及95%乙醇洗脱部位分别为400 g、350 g。分别对两部分进行分离。采用硅胶柱色谱,以CHCl₃-CH₃OH(20:1~1:1)梯度洗脱,然后进一步用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶色谱纯化,得到化合物1~15。

3 结构鉴定

化合物1:黄色结晶粉末(甲醇),易溶于甲醇。ESF-TOF-MS m/z :551 [M + H]⁺, 573, 419, 257。¹H-NMR(CD₃OD, 300 MHz) δ : 7.98 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-6'), 7.80 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-β),

7.71 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2, 6), 7.68 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-α), 7.12 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3, 5), 6.42 (1H, dd, J = 2.4, 8.7 Hz, H-5'), 6.29 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3'), 5.47 (1H, s, H-1''), 5.05 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1')。¹³C-NMR(CD₃OD, 75 MHz) δ : 193.4 (C=O), 167.6 (C-4'), 166.5 (C-2'), 160.9 (C-4), 144.8 (C-β), 133.5 (C-6'), 131.4 (C-2, 6), 130.5 (C-1), 120.0 (C-α), 117.8 (C-3, 5), 114.7 (C-1'), 110.8 (C-1''), 109.2 (C-5'), 103.8 (C-3'), 100.4 (C-1'), 80.8 (C-3''), 78.6 (C-3'), 78.1 (C-5'), 78.0 (C-2'), 78.0 (C-2''), 75.5 (C-5''), 71.3 (C-4'), 66.0 (C-4''), 62.4 (C-6')。与文献对照^[2], 鉴定化合物1为异甘草素-葡萄糖-芹糖苷。

化合物2:无色结晶(甲醇)。分子式C₂₂H₂₂O₉。ESF-TOF-MS m/z :431 [M + H]⁺, ¹H-NMR(Pyridine-*d*₅, 300 MHz) δ : 8.35 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-5), 8.11 (1H, s, H-2), 7.75 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 7.44 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 7.29 (1H, dd, J = 8.7, 2.1 Hz, H-6), 7.06 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 5.82 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-1'), 4.20~4.65 (6H, m, 葡萄糖上的H), 3.75 (3H, s, OMe)。与文献对照^[3], 鉴定化合物2为芒柄花苷。

化合物3:白色针晶(甲醇)。分子式C₁₆H₁₂O₄。ESF-MS m/z :291, 269 [M + H]⁺, 254, 226, 213, 197。¹H-NMR(Pyridine-*d*₅, 300 MHz) δ : 8.45 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 8.15 (1H, s, H-2), 7.78 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 7.21 (1H, dd, J = 8.4, 1.5 Hz, H-6), 7.11 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-8), 7.06 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 3.67 (3H, s, OMe)。¹³C-NMR(Pyridine-*d*₅, 125 MHz) δ : 175.6 (C-4), 164.1 (C-7), 159.9 (C-4'), 158.5 (C-9), 152.7 (C-2), 130.8 (C-2', 6'), 128.2 (C-5), 125.3 (C-1'), 124.5 (C-3), 117.9 (C-10), 115.9 (C-6), 114.2 (C-3', 5'), 103.1 (C-8), 55.2 (OMe)。与文献对照^[3], 鉴定化合物3为芒柄花素。

化合物4:乳黄色针晶。¹H-NMR(CD₃OD, 500 MHz) δ : 6.79 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.69 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6'), 6.38 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.25 (1H, dd, J = 8.5, 2.5 Hz, H-6), 6.17 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-8), 4.16 (1H, ddd, J = 10.0, 3.5, 2.0 Hz, H-2), 3.87 (1H, t, J = 10.0 Hz, H-2), 3.72 (OMe), 3.72 (OMe), 3.38 (1H, m, H-3), 2.86 (1H, dd, J = 15.5, 11.0 Hz, H-4), 2.71 (1H, ddd, J = 15.5, 5.0, 1.5 Hz, H-4)。¹³C-NMR(CD₃OD,

125 MHz) δ : 157.5 (C-7), 156.3 (C-8a), 153.0 (C-4'), 149.5 (C-2'), 137.5 (C-3'), 131.2 (C-5), 122.8 (C-6'), 122.4 (C-1'), 114.8 (C-4a), 109.0 (C-6), 104.4 (C-5'), 103.8 (C-8), 70.9 (C-2), 61.0 (OMe), 56.2 (OMe), 33.5 (C-3), 31.2 (C-4)。与文献对照^[4], 鉴定化合物 4 为异短尖剑豆酚。

化合物 5: 乳白色结晶。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 12.62 (1H, s, Ar-OH), 10.60 (1H, s, Ar-OH), 9.14 (1H, s, Ar-OH), 7.78 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-6'), 7.04 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2, 6), 6.65 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3, 5), 6.35 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.5 Hz, H-5'), 6.24 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-3'), 3.20 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H- β), 2.81 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H- α)。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 203.3 (C=O), 164.2 (C-2'), 163.7 (C-4'), 154.9 (C-4), 132.5 (C-6'), 130.5 (C-1), 128.7 (C-2, 6), 114.5 (C-3, 5), 112.0 (C-1'), 107.6 (C-5'), 101.9 (C-3'), 28.6 (C- α)。与文献对照^[5], 鉴定化合物 5 为达雅美迷昔元。

化合物 6: 白色针晶, 易溶于甲醇。¹H-NMR (Pyridine-*d*₅, 500 MHz) δ : 7.08 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-5), 7.00 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-8), 6.98 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, H-7), 6.90 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-6'), 6.52 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-5'), 5.64 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 4.52 (1H, m, H-2), 4.15 (1H, t, *J* = 10.0 Hz, H-2), 3.89 (1H, m, H-3), 3.78 (OMe), 3.74 (OMe), 3.11 (1H, dd, *J* = 15.5, 11.0 Hz, H-4), 2.93 (1H, dd, *J* = 15.5, 4.0 Hz, H-4)。 ¹³C-NMR (Pyridine-*d*₅, 125 MHz) δ : 158.1 (C-6), 155.8 (C-8a), 152.7 (C-4'), 149.8 (C-2'), 137.4 (C-3'), 130.7 (C-8), 122.1 (C-6'), 122.1 (C-1'), 116.7 (C-4a), 109.5 (C-7), 105.2 (C-5), 103.6 (C-5'), 102.5 (C-1'), 78.9 (C-3'), 78.5 (C-5'), 75.0 (C-2'), 71.3 (C-4'), 70.4 (C-2), 62.4 (C-6), 60.4 (OMe), 55.8 (OMe), 32.7 (C-3), 30.9 (4)。与文献对照^[4], 鉴定化合物 6 为 2', 4'-二甲氧基-3'-羟基异黄酮-6-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 7: 白色针晶 (甲醇)。¹H-NMR (Pyridine-*d*₅, 300 MHz) δ : 7.51 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-1), 7.06 (1H, H-4), 7.05 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2), 6.95 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-7), 6.53 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-8), 5.65 (1H, d, *J* = 6.6 Hz, H-11a), 5.57 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, anomeric), 4.50 (1H, m, H-6), 4.24~4.41 (6H), 3.95 (3H, s, C9-

OMe), 3.72 (3H, s, C10-OMe), 3.70 (1H, m, H-6a), 3.57 (1H, m, H-6)。 ¹³C-NMR (Pyridine-*d*₅, 125 MHz) δ : 159.8 (C-3), 157.1 (C-4a), 153.8 (C-9), 152.0 (C-11), 134.7 (C-10), 132.6 (C-1), 122.2 (C-6b), 119.0 (C-7), 114.4 (C-11b), 111.1 (C-2), 105.6 (C-8), 105.0 (C-4), 101.9 (C-1'), 79.2 (C-11a), 78.9 (C-5'), 78.4 (C-3'), 74.8 (C-2'), 71.0 (C-4'), 66.6 (C-6), 62.1 (C-6'), 60.4 (C9-OMe), 56.2 (C10-OMe), 40.2 (C-6a)。与文献对照^[6], 鉴定化合物 7 为 (6a*R*, 11a*R*) 9, 10-二甲氧基紫檀烷-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 8: 白色针晶 (甲醇)。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 10.78 (1H, s, C7-OH), 9.00 (1H, s, C3'-OH), 8.28 (1H, s, H-2), 7.95 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-5), 7.04 (1H, brs, H-2'), 6.93 (2H, brs, H-5', 6'), 6.91 (1H, dd, *J* = 9.0, 2.0 Hz, H-6), 6.85 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 3.78 (3H, s, OMe)。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 174.0 (C-4), 162.0 (C-7), 156.8 (C-9), 152.5 (C-2), 146.9 (C-4'), 145.5 (C-3'), 126.7 (C-5), 124.2 (C-1'), 122.8 (C-3), 119.1 (C-6'), 116.1 (C-10), 115.9 (C-2'), 114.6 (C-6), 111.4 (C-5'), 101.6 (C-8), 55.1 (OMe)。与文献对照^[7], 鉴定化合物 8 为毛蕊异黄酮。

化合物 9: 白色针晶。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 7.64 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5), 7.32 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.50 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, H-6), 6.32 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-8), 5.43 (1H, dd, *J* = 13.0, 3.0 Hz, H-2), 3.11 (1H, dd, *J* = 16.5, 13.0 Hz, H-3, *trans*), 2.62 (1H, dd, *J* = 16.5, 3.0 Hz, H-3, *cis*)。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 189.5 (C-4), 164.1 (C-7), 162.6 (C-9), 157.1 (C-4'), 128.8 (C-1'), 127.8 (C-5), 127.7 (C-2', 6'), 114.6 (C-3', 5'), 113.0 (C-10), 109.9 (C-6), 102.0 (C-8), 78.4 (C-2), 42.7 (C-3)。由 C2 位 H 的偶合常数 (*J* = 13.0, 3.0 Hz) 推定 C2 位 H 为直立键, 故判定该化合物为 2*S* 构型。与文献对照^[8], 鉴定化合物 9 为甘草素。

化合物 10: ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 10.71 (s, C4'-OH), 10.00 (s, C7-OH), 9.05 (s, C3'-OH), 8.04 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 7.92 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5), 6.92 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-8), 6.92 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.89 (1H,

$dd, J = 8.5, 2.5 \text{ Hz}$, H-5)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 171.4 (C-4), 161.7 (C-7), 158.2 (C-4'), 155.7 (C-9), 144.5 (C-2), 136.5 (C-3), 128.7 (C-2', 6'), 125.9 (C-5), 121.6 (C-1'), 114.8 (C-3', 5'), 114.1 (C-6), 113.7 (C-10), 101.4 (C-8)。与文献对照^[9], 鉴定化合物 10 为 5-去羟山柰素。

化合物 11: $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 10.56 (C7-OH), 7.64 (1H, d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, H-5), 7.43 (2H, d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H-2', 6'), 7.05 (2H, d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H-3', 5'), 6.50 (1H, dd, $J = 9.0, 1.5 \text{ Hz}$, H-6), 6.34 (1H, d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, H-8), 5.51 (1H, d, $J = 12.5 \text{ Hz}$, H-2), 4.86 (1H, d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, H-1''), 3.12~3.70 (6H, m, 葡萄糖上氢), 2.67 (1H, d, $J = 17.0 \text{ Hz}$, H-3, *cis*)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 189.4 (C-4), 164.1 (C-7), 162.5 (C-9), 156.9 (C-4'), 131.8 (C-1'), 127.9 (C-5), 127.5 (C-2', 6'), 115.6 (C-3', 5'), 113.0 (C-10), 110.0 (C-6), 102.1 (C-8), 99.8 (C-1''), 78.1 (C-2), 76.5 (C-3''), 76.1 (C-5''), 72.7 (C-2''), 69.2 (C-4''), 60.2 (C-6''), 42.7 (C-3)。与文献对照^[10], 鉴定化合物 11 为甘草苷。

化合物 12: $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 8.18 (1H, d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, H-6'), 7.85 (2H, d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, H-2, 6), 7.85 (1H, d, $J = 15.0 \text{ Hz}$, H- β), 7.77 (1H, d, $J = 15.0 \text{ Hz}$, H- α), 7.09 (2H, d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, H-3, 5), 6.40 (1H, dd, $J = 9.0, 1.5 \text{ Hz}$, H-5'), 6.28 (1H, d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, H-3'), 5.34 (1H, m, C3''OH), 5.11 (1H, d, $J = 4.3 \text{ Hz}$, C2''OH), 5.04 (1H, d, $J = 4.0 \text{ Hz}$, C4''OH), 4.97 (1H, d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, H-1''), 4.58 (1H, m, C6''OH), 3.15~3.70 (6H, m, 葡萄糖上氢)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 191.0 (C=O), 165.3 (C-4'), 164.6 (C-2'), 158.9 (C-4), 143.0 (C- β), 132.6 (C-6'), 130.3 (C-2, 6), 127.8 (C-1), 118.6 (C-a), 115.9 (C-3, 5), 112.5 (C-1'), 107.7 (C-5'), 102.1 (C-3'), 99.4 (C-1''), 76.6 (C-3''), 76.1 (C-5''), 72.7 (C-2''), 69.2 (C-4''), 60.2 (C-6'')。与文献对照^[11], 鉴定化合物 12 为异甘草苷。

化合物 13: 黄色结晶。TLC 检视后喷硫酸-乙醇显色呈橙色, 可能为查耳酮类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 13.59 (C2'-OH), 10.36 (C4, 4'-OH), 8.15 (1H, d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, H-6'), 7.74 (2H, m, H- α, β), 7.74 (2H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, H-2, 6), 6.27 (1H, d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, H-3'), 6.40 (1H, dd, $J =$

$2.5, 9.0 \text{ Hz}$, H-5'), 6.83 (2H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, H-3, 5)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 191.0 (C=O), 165.2 (C-4'), 164.4 (C-2'), 159.7 (C-4), 143.7 (C- β), 132.3 (C-6'), 130.7 (C-2, 6), 125.2 (C-1), 116.9 (C- α), 115.3 (C-3, 5), 112.5 (C-1'), 107.5 (C-5'), 102.0 (C-3')。与文献对照^[12], 鉴定化合物 13 为异甘草素。

化合物 14: $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 8.27 (1H, s, H-2), 7.96 (1H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, H-5'), 7.05 (1H, s, H-4'), 6.94 (2H, s, H-2', 6'), 6.93 (1H, dd, $J = 8.5, 2.5 \text{ Hz}$, H-6), 6.85 (1H, d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, H-8), 3.79 (3H, s, OMe)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 174.0 (C-4), 162.0 (C-7), 156.8 (C-9), 152.5 (C-2), 147.0 (C-5'), 145.5 (C-3'), 126.8 (C-5), 124.2 (C-3), 122.8 (C-1'), 119.2 (C-6'), 116.1 (C-10), 115.9 (C-4'), 114.6 (C-6), 111.4 (C-2'), 101.6 (C-8), 55.1 (OMe)。与文献对照^[13], 鉴定化合物 14 为 7,3'-二羟基-5'-甲氧基异黄酮。

化合物 15: $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 3.68 (3H, s, C3'-OMe), 3.78 (3H, s, C4'-OMe), 4.91 (2H, s, H-2), 6.23 (1H, d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, H-8), 6.32 (1H, dd, $J = 2.5, 8.0 \text{ Hz}$, H-6), 6.52 (1H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, H-5'), 6.62 (1H, s, H-4), 6.91 (1H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, H-6'), 6.92 (1H, d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, H-5), 9.08 (1H, s, C2'-OH), 9.50 (1H, s, C7-OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 157.6 (C-7), 153.5 (C-9), 151.9 (C-4'), 147.8 (C-2'), 135.7 (C-3'), 127.0 (C-3), 127.0 (C-5), 121.8 (C-6'), 120.0 (C-4), 118.6 (C-1'), 114.7 (C-10), 108.1 (C-6), 103.0 (C-5'), 101.9 (C-8), 66.9 (C-2), 59.7 (C3'-OMe), 55.2 (C4'-OMe), 以上核磁数据依据 HMQC、HMBC 碳氢偶合技术进行了归属, 鉴定其结构为降香黄烃^[14]。

4 结果与讨论

中药复方的有效成分研究是采用现代科学技术诠释中医药理论的重要组成部分, 本实验按照传统的汤剂煎煮方法对保元汤复方进行提取, 并对其黄酮类成分进行研究。

通过查阅文献, 可以认定在这 15 个黄酮类化合物当中, 来源于黄芪的有: 芒柄花苷(2)、芒柄花素(3)、异短尖剑豆酚(4)、2',4'-二甲氧基-3'-羟基异黄酮-6-O- β -D-葡萄糖苷(6)、(6aR, 11aR) 9,10-二甲氧基紫檀烳-3-O- β -D-葡萄糖苷(7)、毛蕊异黄酮(8); 来源于甘草的有: 异甘草素-葡萄糖-芹糖苷(1)、芒

柄花苷(2)、芒柄花素(3)、达雅英迷苷元(5)、毛蕊异黄酮(8)、甘草素(9)、甘草苷(11)、异甘草苷(12)、异甘草素(13)。

根据文献报道^[13,15]以及化合物的结构推测,5-去羟山柰素(10)、7,3'-二羟基-5'-甲氧基异黄酮(14)、降香黄芩(15)可能来源于黄芪,但仍需进一步实验证明。

参考文献:

- [1] 禹志领,严永清,付剑江. 保元汤研究概况[J]. 时珍国医国药, 1999, 10(5): 379-381.
- [2] 白虹,窦德强,吴立军,等. 栽培甘草的化学成分研究[J]. 中草药, 2005, 36(5): 652-654.
- [3] 吴军,补阳还五汤的化学成分研究[D]. 北京:北京大学博士研究生学位论文, 2000.
- [4] 赵明,段金廛,车镇涛,等. 贺兰山黄芪的化学成分研究[J]. 中国药科大学学报, 2002, 33(4): 274-276.
- [5] Siddaiah V, Rao C V, Venkateswarlu S, et al. A concise synthesis of polyhydroxydihydrochalcones and homoiso-flavonoids[J]. Tetrahedron, 2006, 62: 841-846.
- [6] Ma X F, Tu P F, Chen Y J, et al. Preparative isolation and purification of isoflavan and pterocarpanglycosides from *Astragalus membranaceus* Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao by high-speed counter-current chromatography[J]. J Chromatogr A, 2004, 1023: 311-315.
- [7] 宋纯清,郑志仁,盛宛云,等. 膜荚黄芪中的异黄酮化合物[J]. 植物学报, 1997, 39(8): 764-768.
- [8] 何轶,鲁静,林瑞超. 板蓝根化学成分研究[J]. 中草药, 2003, 34(9): 777-778.
- [9] Kim H, Moon B H, Ahn J H, et al. Complete NMR signal assignments of flavonol derivatives[J]. Magn Reson Chem, 2006, 44: 188-190.
- [10] 丛景香,林炳昌. 甘草甙的分离纯化及鉴定[J]. 精细化工, 2005, 22(12): 912-915.
- [11] Wang Y P, Li L X, Wang Q L, et al. The first total synthesis of isoliquiritin[J]. Chin Chem Lett, 2002, 13(10): 929-930.
- [12] 何爱民,王明时. 垂盆草中的黄酮类成分[J]. 中草药, 1997, 28(9): 517-522.
- [13] 马学敏,王力生,郭亚健,等. 活血益气汤中1个新的异黄酮类化合物[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(15): 1159-1162.
- [14] Yu X L, Wang W, Yang M. Antioxidant activities of compounds isolated from *Dalbergia odorifera* T. Chen and their inhibition effects on the decrease of glutathione level of rat lens induced by UV irradiation[J]. Food Chem, 2007, 104: 715-720.
- [15] 卞云云,李萍. 蒙古黄芪中黄酮类成分抗超氧阴离子活性研究及构效关系分析[J]. 中国药理学杂志, 2008, 43(4): 256-259.

穿龙薯蓣地上部分的化学成分(Ⅱ)

卢丹¹,刘金平¹,赵铁卓¹,陈帅²,李平亚^{1*}

(1. 吉林大学再生医学科学研究所,吉林 长春 130021; 2. 吉林化工学院,吉林 吉林 132022)

摘要:目的 研究穿龙薯蓣 *Dioscorea nipponica* 地上部分的化学成分。方法 应用提取、萃取及色谱技术进行分离纯化,得到的单体化合物,依据理化性质和光谱数据(¹H-NMR、¹³C-NMR、HMQC 和 HMBC)分析鉴定其结构。结果 得到12个化合物,分别鉴定为1,7-双-(4-羟基苯基)-1,4,6-庚三烯-3-酮(1)、1,7-双-(4-羟基苯基)-4,6-庚二烯-3-酮(2)、4,4'-二羟基-3,3'-二甲氧基-反式-1,2-二苯乙烯(3)、山柰酚(4)、芦丁(5)、4-羟基苯乙醇-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(6)、3,4'-二羟基苯甲酸(7)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸(8)、对羟基苯甲酸(9)、对羟基苯乙酸(10)、儿茶酚(11)、麦角甾醇过氧化物(12)。结论 化合物1,3,5,6,9,12为首次从该属植物中得到;化合物4,7,8为首次从该植物中得到。

关键词:穿龙薯蓣;1,7-双-(4-羟基苯基)-1,4,6-庚三烯-3-酮;1,7-双-(4-羟基苯基)-4,6-庚二烯-3-酮;山柰酚;芦丁

中图分类号:R284.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-2670(2010)05-0700-04

穿龙薯蓣 *Dioscorea nipponica* Makino 为薯蓣科植物,其根茎入药,是合成薯蓣皂苷元(diosgenin)的重要原料。前文已报道从穿龙薯蓣地上部分分离得到10个单体化合物^[1],本实验继续对其化学成分进行研究,分离到12个单体化合物,根据理化性质

与光谱分析鉴定为1,7-双-(4-羟基苯基)-1,4,6-庚三烯-3-酮(1)、1,7-双-(4-羟基苯基)-4,6-庚二烯-3-酮(2)、4,4'-二羟基-3,3'-二甲氧基-反式-1,2-二苯乙烯(3)、山柰酚(4)、芦丁(5)、4-羟基苯乙醇-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(6)、3,4'-二羟基苯甲酸(7)、4-羟基-3-

①收稿日期:2009-09-24

基金项目:吉林省科技厅中药现代化重点项目(20050911)

作者简介:卢丹(1968—),女,吉林长春人,副教授,主要从事中药化学成分及其生物活性的研究,承担省级科技项目多项。

*通讯作者 李平亚 Tel: (0431) 85619803 E-mail: lipy@jlu.edu.cn