

绞股蓝化学成分的研究

卢汝梅¹, 潘立卫², 韦建华¹, 钟振国¹

1. 广西中医药大学, 广西 南宁 530001

2. 河池学院, 广西 河池 546300

摘要: 目的 研究绞股蓝 *Gynostemma pentaphyllum* 全草的化学成分。方法 采用硅胶、聚酰胺、Sephadex LH-20 等色谱法进行分离纯化, 通过理化性质和波谱分析鉴定化合物的结构。结果 从绞股蓝全草中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为月桂酸 (1)、 β -谷甾醇 (2)、3, 5, 3'-三羟基-4', 7-二甲氧基二氢黄酮 (3)、邻二苯酚 (4)、3'-O-甲基花旗松素 (5)、槲皮素 (6)、鼠李素 (7)、 α -菠菜甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (8)、3, 4-二羟基苯甲酸 (9)、异鼠李素-3-O- β -D-芸香糖苷 (10)、鼠李糖 (11)、丙二酸 (12)、 β -乙氧基芸香糖苷 (13)、芦丁 (14)、商陆苷 (15)、人参皂苷 Rb₁ (16)、胡萝卜苷 (17)。结论 化合物 1、3~5、7、9、10、12 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 绞股蓝; 3'-O-甲基花旗松素; 异鼠李素-3-O- β -D-芸香糖苷; β -乙氧基芸香糖苷

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)19-2757-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.19.005

Chemical constituents of *Gynostemma pentaphyllum*

LU Ru-mei¹, PAN Li-wei², WEI Jian-hua¹, ZHONG Zhen-guo¹

1. Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China

2. Hechi University, Hechi 546300, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Gynostema pentaphyllum*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel, polyamide, and Sephadex LH-20 chromatography. Their structures were elucidated by physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Seventeen compounds were isolated and identified as dodecanoic acid (1), β -sitosterol (2), 3, 5, 3'-trihydroxy-4', 7-dimethoxyflavanone (3), 1,2-benzenediol (4), 3'-O-methyltaxifolin (5), quercetin (6), rhamnetin (7), α -spinasterol-3-O- β -D-glucopyranoside (8), 3, 4-dihydroxy benzoic acid (9), narcissoside (10), L-rhamnosemonohydrate (11), malonic acid (12), β -ethoxy-rutinoside (13), rutin (14), ombuoside (15), ginsenoside Rb₁ (16), and β -daucosterol (17). **Conclusion** Compound 1, 3~5, 7, 9, 10, and 12 are obtained from *G. pentaphyllum* for the first time.

Key words: *Gynostemma pentaphyllum* (Thunb.) Makino; 3'-O-methyltaxifolin; narcissoside; β -ethoxy-rutinoside

绞股蓝为葫芦科绞股蓝属植物绞股蓝 *Gynostemma pentaphyllum* (Thunb.) Makino 的全草, 主要分布在陕西、福建、江西、湖南、广西、广东、云南等省, 具有清热解毒、止咳化痰、补气生津、健脾安神之功效; 用于治疗咳嗽、痰喘、老年慢性气管炎、传染性肝炎及劳伤虚损等^[1-2]。其主要含皂苷类、黄酮类、多糖类、甾醇类、氨基酸及微量元素等类成分^[1-4]。现代医学研究表明绞股蓝的抗氧化、抗衰老、促进学习记忆能力等作用与阿尔茨海默病 (AD) 的治疗息息相关^[5-8]。本课题组对绞股蓝提取物不同极性部位进行抗老年性痴呆活性

筛选, 结果表明其石油醚部位、醋酸乙酯部位和正丁醇部位均有一定的抗老年性痴呆活性。在此基础上对其化学成分进行研究, 从中分离得到 17 个化合物, 分别鉴定为月桂酸 (dodecanoic acid, 1)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 2)、3, 5, 3'-三羟基-4', 7-二甲氧基二氢黄酮 (3, 5, 3'-trihydroxy-4', 7-dimethoxyflavanone, 3)、邻二苯酚 (1,2-benzenediol, 4)、3'-O-甲基花旗松素 (3'-O-methyltaxifolin, 5)、槲皮素 (quercetin, 6)、鼠李素 (rhamnetin, 7)、 α -菠菜甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (α -spinasterol-3-O- β -D-glucopyranoside, 8)、3, 4-二羟基苯甲酸 (3, 4-

收稿日期: 2014-04-29

基金项目: 广西自然科学基金重点项目 (2010GXNSFD013050)

作者简介: 卢汝梅, 医学博士, 教授, 研究方向为中药、天然药物化学成分。Tel: 13507714262 E-mail: lrm1969@163.com

dihydroxy benzoic acid, **9**)、异鼠李素-3-*O*- β -*D*-芸香糖苷 (narcissoside, **10**)、鼠李糖 (*L*-rhamnose monohydrate, **11**)、丙二酸 (malonic acid, **12**)、 β -乙氧基芸香糖苷 (β -ethoxy-rutinoside, **13**)、芦丁 (rutin, **14**)、商陆苷 (ombuoside, **15**)、人参皂苷 Rb_1 (ginsenoside Rb_1 , **16**)、 β -胡萝卜素 (β -daucosterol, **17**)。其中化合物 **1**、**3**~**5**、**7**、**9**、**10**、**12** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

METTLER—AE100 电子分析天平 (瑞士 METTLER 公司); MS Finnigan Trace DSQ 四极杆质谱仪; NMR 瑞士 Bruker Drx—500 MHz; 瑞士 Bruker AV—400 MHz; AB-8 大孔吸附树脂 (南开大学树脂厂); RP-C₁₈ 反相硅胶 (加拿大 Silicycle 公司); Sephadex LH-20 (美国 Pharmacia 公司); MCI GEL CHP20P (日本三菱化学公司)。其余试剂均为分析纯, 由国药控股集团化学试剂有限公司提供。

绞股蓝药材 2010 年购买于广西南宁, 经广西中医药大学韦松基教授鉴定为葫芦科绞股蓝属植物绞股蓝 *Gynostemma pentaphyllum* (Thunb.) Makino 的全草。

2 提取与分离

绞股蓝药材粗粉 20.0 kg, 用乙醇渗漉提取, 回收溶剂得乙醇总提取物, 总提取物加水悬浮后依次用石油醚 (60~90 °C)、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂, 得石油醚部位 286 g, 醋酸乙酯部位 524 g, 正丁醇部位 974 g, 水部位 1 303 g 和不溶物 1 800 g。石油醚部位浸膏 45 g 用硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱。石油醚-醋酸乙酯 (8:1) 流分经反复硅胶柱色谱分离得到化合物 **1** (80 mg)。

醋酸乙酯部位用硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱, 得到的 8 个流分经硅胶、聚酰胺、MCI 和 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 得到化合物 **2** (20 mg)、**3** (50 mg)、**4** (10 mg)、**5** (80 mg)、**6** (1 g)、**7** (30 mg)、**8** (30 mg)、**9** (20 mg)、**10** (5 mg)、**11** (25 mg)。正丁醇部位浸膏经 AB-8 大孔吸附树脂柱色谱分离, 水-乙醇梯度洗脱, 再利用正相和反相硅胶柱色谱、MCI 柱色谱、聚酰胺柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱分离纯化得到化合物 **12** (5 mg)、**13** (20 mg)、**14** (500 mg)、**15** (70 mg)、**16** (3 mg)、**17** (5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末 (醋酸乙酯), EI-MS m/z : 73,

101, 115, 129, 143, 157, 171, 185; 分子式 C₁₂H₂₄O₂。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.89 (3H, t, J = 6.7 Hz, -CH₃), 2.34 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.25~1.29 (16H, m, H-4~11); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 14.0 (C-12), 22.6 (C-13), 24.6 (C-10), 29.0 (C-9), 29.1 (C-8), 29.3 (C-7), 29.3 (C-6), 29.5 (C-5), 29.6 (C-4), 31.8 (C-3), 33.9 (C-2), 179.4 (C-1)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **1** 为月桂酸。

化合物 **2**: 无色针状结晶 (氯仿), mp 129~130 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, 与 β -谷甾醇对照品共薄层, R_f 值一致, 与对照品混合后熔点不下降, 故鉴定化合物 **2** 为 β -谷甾醇。

化合物 **3**: 白色鳞片状结晶 (甲醇), EI-MS m/z : 355 [M+Na]⁺, 332 [M]⁺, 304, 275, 179, 167 [A₁+H]⁺, 166 [B₁]⁺, 151, 136; 分子式 C₁₇H₁₆O₇。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 3.70 (3H, s, 7-OCH₃), 5.05 (1H, d, J = 11.6 Hz, H-3), 5.46 (1H, d, J = 11.6 Hz, H-2), 6.25 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.36 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.31 (1H, s, H-5'), 7.40 (1H, m, H-6'), 7.55 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-2'), 12.51 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 55.8 (7-OCH₃), 55.8 (4'-OCH₃), 73.3 (C-3), 84.9 (C-2), 94.5 (C-8), 95.6 (C-6), 102.5 (C-10), 112.4 (C-2'), 116.3 (C-5'), 122.1 (C-6'), 129.0 (C-1'), 148.7 (C-3'), 149.0 (C-4'), 163.5 (C-9), 164.5 (C-5), 168.4 (C-7), 199.3 (C-4)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **3** 为 3, 5, 3'-三羟基-4', 7-二甲氧基二氢黄酮。

化合物 **4**: 无色片状结晶 (氯仿-甲醇), EI-MS m/z : 110 [M]⁺, 分子式为 C₆H₆O₂。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.82 (2H, dd, J = 9.7, 3.5 Hz, H-3, 6), 6.76 (2H, dd, J = 9.7, 3.6 Hz, H-4, 5); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 115.2 (C-2, 5), 120.6 (C-3, 4), 144.1 (C-1, 6)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **4** 为邻二苯酚。

化合物 **5**: 白色簇状结晶 (乙醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性, 提示可能为黄酮或黄酮醇类化合物。三氯化铁反应呈蓝黑色, 表明有酚羟基。ZrOCl₂ 反应呈亮黄色, 加入枸橼酸后无明显褪色, 提示含有 3-OH。氨性氯化锶反应呈阴性, 显示分子中无邻二酚羟基。EI-MS m/z : 319 [M+H]⁺, 318 [M]⁺, 166 [B₁]⁺, 153 [A₁+H]⁺, 152, 124。结合 ¹³C-NMR 数据, 可知相对分子质量为 318, 分子式为 C₁₆H₁₄O₇, 不

饱和度为 10。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.92 (1H, d, J = 2.1 Hz), 5.88 (1H, d, J = 2.1 Hz), 提示 A 环为 5, 7-二取代; 结合 EI-MS 的碎片离子 153 [$A_1 + H$]⁺, 可知 A 环应为 5-OH、7-OH 取代; 7.11 (1H, d, J = 1.9 Hz), 6.97 (1H, dd, J = 8.0, 1.9 Hz), 6.83 (1H, d, J = 8.0 Hz), 为 B 环的 3 个芳氢信号, 结合 3.88 (3H, s, -OCH₃) 和 MS 的碎片离子 166 ([B₁]⁺), 分析可知 B 环应为 3'-OCH₃, 4'-OH 取代; 4.98 (1H, d, J = 11.6 Hz), 4.62 (1H, d, J = 11.6 Hz) 分别为 2 位和 3 位氢。¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 显示 16 个碳信号, 其中 δ 198.4, 56.3 分别为酮羰基碳和甲氧基碳信号。 δ 85.1 和 73.5 是二氢黄酮类 2 和 3 位碳的特征信号, 提示该化合物为二氢黄酮类。以上数据与 3'-O-甲基花旗松素光谱数据基本一致^[11], 鉴定化合物 5 为 3'-O-甲基花旗松素。具体核磁数据见表 1。

表 1 化合物 5 的 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) 和 ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) 数据
Table 1 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) and ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) data of compound 5

碳位	δ_c	δ_H
3'-OCH ₃	56.3	3.88 (3H, s)
2	85.1	4.98 (1H, d, J = 11.6 Hz)
3	73.5	4.62 (1H, d, J = 11.6 Hz)
4	198.4	
5	165.2	
6	97.2	5.88 (1H, d, J = 2.1 Hz)
7	168.6	
8	96.2	5.92 (1H, d, J = 2.1 Hz)
9	164.4	
10	101.8	
1'	129.7	
2'	112.3	6.95 (1H, d, J = 2.1 Hz)
3'	148.3	
4'	148.8	
5'	115.9	6.85 (1H, d, J = 8.6 Hz)
6'	122.1	6.97 (1H, dd, J = 8.0, 1.9 Hz)

化合物 6: 黄色针状结晶 (甲醇), EI-MS m/z : 302 (苷元的 M⁺), 285, 274, 273, 229, 153 [B₂]⁺, 128, 69, 分子式 C₁₅H₁₀O₇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.16 (1H, s, H-6), 6.38 (1H, s, H-8), 6.86 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.52 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6'), 7.65 (1H, s, H-2'), 9.39 (1H, brs, -OH), 12.48 (1H, s, 5-OH)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 6 为槲皮素。

化合物 7: 黄色针状结晶 (甲醇), EI-MS m/z : 316 [M]⁺, 288, 273, 167 [$A_1 + H$]⁺, 150 [B₁]⁺, 137, 分

子式 C₁₆H₁₂O₇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.84 (3H, s, 7-OCH₃), 6.33 (1H, d, J = 2.0 Hz, 6-H), 6.68 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.89 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.57 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 7.71 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'), 9.48 (2H, s, 2×-OH), 12.47 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 55.9 (7-OCH₃), 147.2 (C-2), 136.0 (C-3), 175.9 (C-4), 160.3 (C-5), 97.4 (C-6), 164.8 (C-7), 91.8 (C-8), 156.0 (C-9), 103.9 (C-10), 121.8 (C-1'), 115.2 (C-2'), 145.0 (C-3'), 147.8 (C-4'), 115.5 (C-5'), 120.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 7 为鼠李素。

化合物 8: 白色粉末 (甲醇), EI-MS m/z : 574 [M]⁺, 429, 395, 355, 281, 221, 147, 分子式 C₃₅H₅₈O₆。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 0.57 (3H, s, H-18), 0.71 (3H, s, H-19), 0.84 (3H, m, H-29), 0.87 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-26), 0.89 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-27), 1.05 (3H, J = 6.6 Hz, H-21), 5.18 (1H, dd, J = 15.6, 8.9 Hz, H-22), 5.08 (1H, dd, J = 15.6, 8.9 Hz, H-23), 5.04 (1H, m, H-7)。¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 37.4 (C-1), 30.0 (C-2), 78.7 (C-3), 34.6 (C-4), 40.2 (C-5), 30.0 (C-6), 117.9 (C-7), 139.6 (C-8), 49.6 (C-9), 34.6 (C-10), 21.1 (C-11), 39.7 (C-12), 43.5 (C-13), 55.2 (C-14), 23.3 (C-15), 28.7 (C-16), 55.3 (C-17), 12.0 (C-18), 12.3 (C-19), 40.2 (C-20), 21.1 (C-21), 138.6 (C-22), 129.7 (C-23), 51.4 (C-24), 32.1 (C-25), 21.8 (C-26), 19.2 (C-27), 25.7 (C-28), 12.3 (C-29), 102.3 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.4' (C-3'), 77.2 (C-4'), 71.9 (C-5'), 62.9 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 8 为 α -菠菜甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 9: 无色针状结晶 (醋酸乙酯), EI-MS m/z : 155 [M+H]⁺, 154 [M]⁺, 137 [M-OH]⁺, 109 [M-COOH]⁺, 分子式为 C₇H₆O₄。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.79 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 7.40 (2H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-2, 6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 123.7 (C-1), 117.6 (C-2), 145.9 (C-3), 151.3 (C-4), 115.6 (C-5), 123.4 (C-6), 170.5 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 9 为 3, 4-二羟基苯甲酸。

化合物 10: 黄色针状结晶 (甲醇), 盐酸-镁粉、Molish 反应均呈阳性, 提示为黄酮苷类化合物。经酸水解用纸色谱检出含有葡萄糖和鼠李糖。ZrOCl₂ 反应显示亮黄色, 加入枸橼酸后有明显褪色, 提示该化合物含有 5-OH, 无 3-OH。氨性氯化锶反应呈

阴性,提示分子中无邻二酚羟基。EI-MS m/z : 316 [苜元的 M^+] (100), 315, 287, 273, 245, 150。结合 ^{13}C -NMR 数据可知相对分子质量为 624, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$, 不饱和度为 13。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.65 (1H, d, $J = 1.6$ Hz), 6.34 (1H, d, $J = 1.4$ Hz) 提示 A 环为 5, 7-二取代; 7.56 (1H, s), 7.54 (1H, m), 6.83 (1H, d, $J = 8.7$ Hz) 提示 B 环为 1, 3, 4-三取代。结合 δ 3.84 (3H, s, $-\text{OCH}_3$) 和质谱 150 [B_2^+], 可知 B 环为 3'- OCH_3 , 4'-OH 取代。 ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 28 个碳信号, 其中 δ 177.4 ($\text{C}=\text{O}$), 56.0 ($-\text{OCH}_3$), 104.9, 101.7 为葡萄糖和鼠李糖端基碳, δ 17.6 应为鼠李糖甲基峰信号。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 10 为异鼠李素-3- O - β -D-芸香糖苷。具体核磁数据见表 2。

化合物 11: 白色粉末 (甲醇), EI-MS m/z : 165

表 2 化合物 10 的 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) 数据

Table 2 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) and ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) data of compound 10

碳位	δ_{C}	δ_{H}
3'- OCH_3	56.0	3.84 (3H, s)
2	156.3	
3	133.5	
4	177.4	
5	160.9	
6	97.8	6.34 (1H, d, $J = 1.4$ Hz)
7	165.0	
8	92.1	6.65 (1H, d, $J = 1.6$ Hz)
9	156.9	
10	104.9	
1'	121.0	
2'	115.1	7.56 (1H, s)
3'	144.7	
4'	148.6	
5'	115.1	6.83 (1H, d, $J = 8.7$ Hz)
6'	121.6	7.54 (1H, m)
1''	101.1	5.10 (1H, br)
2''	74.0	
3''	76.4	
4''	70.0	
5''	76.4	
6''	67.0	
1'''	100.7	5.35 (1H, d, $J = 6.9$ Hz)
2'''	70.3	
3'''	70.5	
4'''	71.8	
5'''	68.1	
6'''	17.6	0.96 (3H, d, $J = 6.1$ Hz)

[$M+H$] $^+$, 163 [$M-H$] $^+$, 分子式 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 1.23 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, $-\text{CH}_3$), 5.00 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-1), 3.77 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, dd, $J = 5.4, 5.6$ Hz, H-3), 3.30 (1H, m, H-4), 3.81 (1H, m, H-5); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 96.8 (C-1), 73.0 (C-2), 72.0 (C-3), 74.2 (C-4), 69.2 (C-5), 18.1 (C-6)。以上数据与文献报道数据基本一致^[18], 故鉴定化合物 11 为鼠李糖。

化合物 12: 无色片状结晶 (甲醇), mp 135~140 $^{\circ}\text{C}$, 与丙二酸对照品共薄层, 在 3 种不同的溶剂系统中 Rf 值相同, 与对照品混合后熔点不下降, 鉴定化合物 12 为丙二酸。

化合物 13: 无色透明液体, EI-MS m/z : 355 [$M+H$] $^+$, 353 [$M-H$] $^+$, 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 1.23 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1.25 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, Rha- CH_3), 3.94~3.16 (14H, m), 4.26 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1), 4.75 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 104.9 (C-1), 74.9 (C-2), 77.9 (C-3), 71.5 (C-4), 76.7 (C-5), 68.1 (C-6), 102.2 (C-1'), 72.0 (C-2'), 72.3 (C-3'), 73.9 (C-4'), 69.7 (C-5'), 17.9 (C-6'), 15.5 (C-2''), 66.2 (C-1'')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 13 为 β -乙氧基芸香糖苷。

化合物 14: 黄色粉末 (甲醇), 盐酸-镁粉反应呈紫红色, Molish 反应呈紫红色环, 与芦丁对照品共薄层, 二者 Rf 值及显色行为一致, 故鉴定化合物 14 为芦丁。

化合物 15: 淡黄色粉末 (甲醇), EI-MS m/z : 330 [$M-\text{Glu}-\text{Rha}$] $^+$, 315, 301, 287, 251, 175, 155, 分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_{16}$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.68 (1H, s, H-8), 6.36 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-6), 7.73 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 7.52 (1H, s, H-2'), 7.04 (1H, d, $J = 8.6$ Hz, H-5'), 12.51 (1H, s, 5-OH), 3.85 (6H, s, 4', 7'- OCH_3), 5.30 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-1''), 4.40 (1H, m, 1'''), 5.13 (2H, m), 3.06~3.39 (11H, m, sugar-H), 0.96 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, Rha- CH_3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 55.6 (4'- OCH_3), 56.0 (7'- OCH_3), 156.6 (C-2), 133.8 (C-3), 177.5 (C-4), 160.8 (C-5), 97.9 (C-6), 165.1 (C-7), 92.2 (C-8), 156.3 (C-9), 104.9 (C-10), 121.4 (C-1'), 115.7 (C-2'), 145.8 (C-3'), 148.8 (C-4'), 111.3 (C-5'), 122.4 (C-6'), 101.1 (C-1''), 74.0 (C-2''), 76.3 (C-3''), 70.3 (C-4''), 75.8 (C-5''), 66.8 (C-6''), 101.1 (C-1'''), 70.5 (C-2'''), 69.8 (C-3'''), 71.7

(C-4'''), 68.1 (C-5'''), 17.6 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **15** 为商陆苷。

化合物 **16**: 白色粉末(甲醇), mp 197~198 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, 经酸水解后用纸色谱检出含有葡萄糖, 与人参皂苷 Rb₁ 对照品共薄层色谱, 二者 R_f 值及显色行为一致, 故鉴定化合物 **16** 为人参皂苷 Rb₁。

化合物 **17**: 白色粉末(乙醇), mp 290~292 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, 经酸水解后用 PC 检出含有葡萄糖, 与 β-胡萝卜素对照品共薄层色谱, 二者 R_f 值及显色行为一致, 故鉴定化合物 **17** 为 β-胡萝卜素。

参考文献

- [1] 国家医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科技出版社, 2000.
- [2] 陈秀香, 梁定仁. 广西绞股蓝属的生态分布及资源利用 [J]. 华南植物学报, 1993, 试刊 I: 31-33.
- [3] 史琳. 绞股蓝化学成分研究 [D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2010.
- [4] 竹本常松. 葫芦科植物的成分研究—绞股蓝的皂苷成分 [J]. 国外医学: 中医中药分册, 1985, 7(4): 30.
- [5] 王秀英, 张道东. 绞股蓝总甙胶囊治疗老年脑血管性痴呆 30 例 [J]. 中医研究, 1998, 11(5): 30.
- [6] 姚柏春, 袁华. 绞股蓝对海马注射 Aβ1-40 大鼠脑内细胞周期蛋白表达和钙稳态变化的影响 [J]. 中国病理生理杂志, 2006, 22(8): 1618-1622.
- [7] Lam B Y, Lo A C, Sun X, *et al.* Neuroprotective effects of tanshinones in transient focal cerebral ischemia in mice [J]. *Sucher NJ Phytomed*, 2003, 10(4): 286-291.
- [8] 史琳, 赵红, 张璐雅, 等. 绞股蓝药理作用的研究进展 [J]. 药物评价研究, 2011, 34(2): 125-129.
- [9] 刘荣华, 梅崇烨, 邵峰, 等. 唐古特瑞香化学成分研究 [J]. 中药材, 2009, 32(12): 1846-1847.
- [10] Purev O, Purevsuren C, Narantuya S, *et al.* New isoflavones and flavanol from *Iris potaninii* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(10): 1367-1369.
- [11] 叶冠, 彭华, 范明松, 等. 十齿花化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(6): 808-810.
- [12] 王红萍. 白鲜皮化学成分的研究 (2) [J]. 中国现代应用药学杂志, 2006, 23(3): 200-201.
- [13] 张忠立, 左月明, 徐璐, 等. 三白草黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1490-1493.
- [14] 张媛, 屠鹏飞. 多枝柽柳化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(12): 1764-1768.
- [15] 许文清, 龚小见, 周欣, 等. 马兰化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(7): 1056-1060.
- [16] 董旭俊, 罗仕德. 匙叶八角中的酚性成分 [J]. 中草药, 2012, 43(11): 2111-2115.
- [17] 彭江南, 冯孝章, 梁晓天. 耳草属植物的化学研究 VIII. 黄毛耳草化学成分分离和鉴定 [J]. 中草药, 1999, 30(3): 170-172.
- [18] 杨谦, 田萍, 杜宝中. 姜黄中鼠李糖的提取 [J]. 西安理工大学学报, 2008, 24(3): 336-368.
- [19] 徐德平. 一种 β-乙氧基芸香糖的制备方法及其降血糖的应用, 中国: CN200910026225. 3. [P]. 2009-09-02.
- [20] Chaves M H, Roque N F, Costa M C. A yres steroids and flavonoids of *Porcelia macrocarpa* [J]. *J Braz Chem Soc*, 2004, 15(4): 608-613.