

又据 ^{13}C NMR 及 DEPT 谱, 确定化合物 IV 的结构为槲皮素-3-O 新橙皮糖苷。

化合物 V: 白色粉末, mp $117^{\circ}\text{C} \sim 118^{\circ}\text{C}$ (MeOH) MW: 182 分子式 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 000, 2 980, 2 962, 2 918, 1 682 (C=O), 2 640, 1 585 (C=O), 1 050, 1 460, 1 420, 1 344, 1 300, 1 282, 1 230, 1 180, 1 127, 1 102, 1 020, 758, 624, MS m/z 182 (M^+), 167 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 139, 121 ^1H NMR δ 3.92 (6H, s, $\text{OCH}_3 \times 2$), 7.03 (1H, d, J=8 Hz, H-5), 7.61 (1H, dd, J=2, 8 Hz, H-6), 7.72 (1H, dd, J=2 Hz, H-2), 结合 ^{13}C NMR 数据与文献^[7]对照其 IR, ^1H NMR, 确定化合物 V 的结构为 3,4-二甲氧基苯甲酸 (3,4-dimethoxy 1 Benzoic acid) 即藜芦酸 (veratric acid)。

4 讨论

金莲花的复方制剂——金莲花冲剂作为抗病毒

性感冒药, 临床疗效甚好。为了扩大药源, 我们对其同属植物短瓣金莲花进行了初步研究, 在体内体外抗病毒试验中, 我们只观察了其对呼吸道核胞病毒的抑制作用, 未见明显效果, 但并不能就此说明金莲花无抗病毒活性。我们将继续观察金莲花对其他感冒病毒的作用, 并加以深入研究。

参 考 文 献

- 1 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志. 北京: 科技出版社, 1979 27, 85
- 2 金玉兰, 李景道, 张永鹤, 等. 延边医学院学报, 1992, 15(1): 37
- 3 康少文, 于永芳, 王沛, 等. 中草药, 1984, 15(6): 7
- 4 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981 643
- 5 姚新生主编. 天然药物化学. 第二版. 北京: 人民卫生出版社, 1992 221
- 6 William S, Christine A, Harborne JB, et al. Phytochem, 1971, 10(5): 1059
- 7 Sadtler Research Laboratories I N C. Sadtler Standard N M R Spectra. 1972 2194

(1999-12-21 收稿)

黄山药化学成分的研究

长春中医学院新药研究中心 (130021)

董梅* 王本祥**

沈阳药科大学天然药物研究室

吴立军

黄山药 *Dioscorea panthaica* Prain et Burkill 为我国特有的薯蓣科薯蓣属植物, 主要分布于云南、贵州、四川、湖南等地区, 根茎含薯蓣皂苷元 1.7%~2.3%, 生药能祛风除湿, 清热解毒, 可治胃病、风湿性心脏病、风湿性关节炎、跌打损伤、牛马炭疽病^[1]。我们对其甾体皂苷类成分进行分离, 通过硅胶柱色谱及 HPLC 分离鉴定了 5 个化合物: progenin(I), progenin(II), 薯蓣皂苷 (dioscin, III), 纤细皂苷 (gracillin, IV), pseudoproto-dioscin(V)。其中 I~IV 为已知化合物, V 系首次从该植物中分得。

1 仪器和材料

熔点仪用 Yanaco MP-53 显微熔点测定仪 (温度未校正); 红外光谱用 Shimadzu IR-27G 型红外光谱仪; 核磁共振谱用 Bruker ARX-300 型光谱仪, $\text{C}_6\text{D}_6\text{N}$ 为溶剂; HPLC 用 Shimadzu LC-8A 高效液相色谱仪; HPLC 柱用 phenomenex C_{18} 250 mm $\times$ 10.00 mm; 检测器用 Shimadzu SPD-6AV UV-VIS

检测器, 208 nm; 薄层色谱用硅胶 H (10~40 μm), 柱色谱用硅胶 (200~300 目) 均为青岛海洋化工厂生产。色谱用试剂均为分析纯。药材购自四川省; 薯蓣皂苷元 (diosgenin) 购自 Sigma 公司。

2 提取和分离

将黄山药的根茎 10 kg 用 95% 乙醇加热回流提取 2 次, 提取液浓缩后, 加水 10 L 溶解, 除去不溶物, 水溶液浓缩得浸膏 500 g。取其中 50 g 进行硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱 (9:1~3:1), 重结晶之后得到单体化合物 No. 25~29, I (15 mg), No. 30~34, II (19 mg), No. 37~41, III (50 mg), No. 48~50, IV (25 mg)。将 No. 66~72 部分经 HPLC 分离, 60% 甲醇洗脱, 得化合物 V (66 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 无色针晶 (丙酮), mp $230^{\circ}\text{C} \sim 231^{\circ}\text{C}$, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 350 (OH), 980, 915, 895, 865 (915<895, 示为 25R 螺甾烷); 化合物 I (5 mg) 加

* 董梅女, 1996 年 7 月毕业于山东医科大学药学系, 获理学学士学位。现于沈阳药科大学攻读药物化学博士学位, 主要从事 (1) 天然药物活性成分的提取分离及结构鉴定的研究, (2) 天然产物的体内、体外代谢研究, (3) 天然产物的生物活性筛选、构效关系的研究, (4) 天然抗肿瘤药物诱导肿瘤细胞凋亡的细胞内信号转导机制的研究。

** 联系人

入 2 mol /L 盐酸 (50% 乙醇配制) 10 mL,加热回流 2 h,冷却后过滤 ,经薄层显示与薯蓣皂苷元标准品 Rf 值一致 ¹³ CNMR 谱数据 (表 1)与 progeninII 文献报道值一致 ^[2]。

化合物II : 无色针晶 (丙酮) , mp 239 °C ~ 242 °C , IR_{max}^{KBr} cm^{- 1}: 3 600~ 3 200(O H) , 980, 918, 900, 865(918 < 900, 25 R-螺甾烷);化合物II 按I 法酸水解 ,薄层显示与薯蓣皂苷元标准品 Rf 值相同 ¹³ CN- M R 谱数据 (见表 1)与 progeninIII 的文献报道值一致 ^[3]。

化合物III: 无色针晶 (甲醇 乙酸乙酯) , mp 276 °C ~ 278 °C , IR_{max}^{KBr} cm^{- 1}: 3 350 (O H) , 970, 910 < 892, 860(25 R-螺甾烷)。化合物III按I 法酸水解 ,薄层显示与薯蓣皂苷元标准品 Rf 值相同 ¹³ CNMR 谱数据 (见表 1)与 dioscin 的文献报道值一致 ^[4]。

化合物IV: 无色针晶 (甲醇 乙酸乙酯) , mp 290 °C ~ 291 °C , IR_{max}^{KBr} cm^{- 1}: 3 350 (O H) , 970, 910 < 890, 855(25 R-螺甾烷)。化合物IV按I 法酸水解 ,薄层显示与薯蓣皂苷元标准品 Rf 值相同 ¹³ CNMR 谱数据 (见表 1)与 gracillin 的文献报道值一致 ^[5]。

化合物V : 白色粉末 (甲醇 乙酸乙酯) , mp 174 °C ~ 176 °C , IR_{max}^{KBr} cm^{- 1}: 3 470~ 3 280 (O H) , 2 950, 1 380, 1 070 化合物V 按I 法酸水解 ,薄层显示与薯蓣皂苷元标准品 Rf 值相同 ¹³ CNMR 谱数据 (见表 1)与 pseudoproteodiscin 的文献报道值一致 ^[6]。

表 1 化合物I ~ V 的 ¹³ CNMR 谱数据					
No.	I	II	III	IV	V
aglycone					
1	37. 4	37. 5	37. 5	37. 5	37. 6
2	30. 2	30. 2	30. 2	30. 1	30. 3
3	78. 2	78. 3	78. 8	78. 7	78. 7
4	39. 3	39. 0	39. 0	38. 7	39. 1
5	140. 9	140. 9	140. 8	140. 8	140. 9
6	121. 7	121. 8	121. 8	121. 9	121. 9
7	32. 2	32. 3	32. 3	32. 3	32. 5
8	31. 6	31. 7	31. 7	31. 7	31. 6
9	50. 3	50. 3	50. 3	50. 3	50. 4
10	37. 0	37. 2	37. 2	37. 2	37. 2
11	21. 1	21. 1	21. 1	21. 1	21. 4
12	39. 9	39. 9	39. 9	39. 9	39. 8
13	40. 5	40. 5	40. 5	40. 5	43. 5
14	56. 6	56. 6	56. 7	56. 7	55. 2
15	32. 2	31. 8	31. 9	31. 8	34. 6
16	81. 1	81. 1	81. 1	81. 1	84. 6
17	62. 9	62. 7	62. 9	62. 9	64. 6
18	16. 4	16. 4	16. 3	16. 4	16. 2
19	19. 4	19. 4	19. 4	19. 4	19. 5

续表 1					
No.	I	II	III	IV	V
20	41. 9	42. 0	42. 0	42. 0	103. 7
21	15. 0	15. 0	15. 0	15. 0	11. 9
22	109. 3	109. 3	109. 3	109. 3	152. 5
23	32. 2	32. 2	32. 2	32. 2	33. 6
24	29. 2	29. 3	29. 3	29. 3	23. 8
25	30. 6	30. 6	30. 6	30. 6	31. 6
26	66. 9	66. 9	66. 9	66. 9	75. 0
27	17. 3	17. 3	17. 3	17. 3	17. 4
Sugar					
glc(inner)					
1	102. 7	100. 4	100. 3	100. 0	100. 4
2	75. 6	79. 7	78. 1	77. 0	78. 1
3	76. 7	77. 9	76. 9	89. 6	76. 9
4	78. 2	71. 8	78. 0	69. 6	78. 8
5	77. 2	77. 9	77. 8	77. 7	77. 8
6	61. 5	62. 9	61. 4	62. 5	61. 6
rha(1→ 4)					
1	102. 5		103. 0		102. 9
2	72. 9		72. 6		72. 6
3	72. 7		72. 9		72. 8
4	74. 0		74. 2		73. 9
5	70. 4		70. 5		70. 5
6	18. 6		18. 6		18. 7
rha(1→ 2)					
1		102. 1	102. 0	102. 3	102. 0
2		72. 6	72. 6	72. 5	72. 6
3		72. 9	72. 8	72. 8	72. 9
4		74. 2	73. 9	74. 2	74. 2
5		69. 5	69. 5	69. 6	69. 6
6		18. 7	18. 5	18. 7	18. 5
glc(1→ 3)					
1				104. 6	
2				75. 0	
3				78. 5	
4				71. 5	
5				77. 9	
6				62. 5	
26-glc					
1					104. 9
2					75. 2
3					78. 5
4					71. 8
5					77. 9
6					62. 9

参考文献

1 中科院昆明植物所编著 . 云南植物志 (第三卷). 北京: 科学出版社 , 1983 717

2 Espejo O, Uavot J C. Jung H, *et al.* Phytochemistry, 1982, 21 (2): 413

3 Watanabe Y, Sanoda S, Ida J, *et al.* Chem Pharm Bull, 1983, 31(10): 3486

4 李伯刚,唐易芳,时金花 . 植物学报, 1986, 28(4): 409

5 Hirai Y, Sanoda S, Ida Y, *et al.* Chem Pharm Bull, 1986, 34 82

6 Liang Z Z, Aquino R, Simone F D, *et al.* Planta Medica, 1988, 54(4): 344

7 Aquino R, Simone F D. Phytochemistry, 1985, 24(11): 2479

(1999-11-23收稿)