

°C; ESI-MS m/z 843 $[M+H]^+$; 1H NMR(C_5D_5N) δ 0.36和 0.63(each 1H, $J=4.0$ Hz, H-9), 0.99(3H, d, $J=6.4$ Hz, H-21), 1.02(3H, s, H-30), 1.21(3H, s, H-18), 1.24(3H, s, H-29), 1.25(3H, s, H-28), 1.34(3H, s, H-26), 1.52(3H, s, H-27), 2.29(3H, s, CH_3CO), 3.43(3H, dd, $J=11.6, 3.2$ Hz, H-3), 4.28(1H, s, H-15), 4.52(1H, brd, $J=8.8$ Hz, H-23), 4.97(1H, s, H-24), 4.71(1H, d, $J=7.0$ Hz, arabinose H-1'), 4.89(1H, d, $J=8.0$ Hz, glucose H-1''); ^{13}C NMR数据见表 1 化合物V 盐酸水解得到次生苷元升麻醇、葡萄糖和阿拉伯糖 以上数据与文献报道的 3-O- α -L-arabinosyl-24-O-acetylhydroshengmanol 15-O- β -L-glucopyranoside一致^[10]。

化合物VI: 黄色粉末(氯仿-甲醇);其理化性质与波谱数据与文献报道的异阿魏酸一致^[7]。

化合物VII: 黄色粉末(甲醇);其理化性质与波谱数据与文献报道的 (*E*)-3-(3'-甲基-2'-亚丁烯基)-2-吡啶酮一致^[7]。

化合物VIII: 白色砂晶(甲醇);味甜;其理化性质与波谱数据与文献报道的蔗糖一致^[11]。

化合物IX: 无色针晶(石油醚-乙酸乙酯)。其理化性质与波谱数据与文献报道的 β -谷甾醇一致^[12]。

化合物X: 白色粉末(甲醇), FAB-MS m/z 613 $[M+K]^+$, 1H 和 ^{13}C NMR数据与文献报道的豆甾醇 3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷一致^[12]。

致谢: 感谢香港科技大学化学系的 Laura Cao 博士帮助测试 FAB-MS, 吉林延边医学院肖慧中老师帮助采集和鉴定药材。

参考文献:

- [1] 中国药科大学. 中药辞海 [M]. 第一卷. 北京: 中国医药科技出版社, 1993.
- [2] Larry H. Hamischfeger G. Düker E. Untersuchgen zur endokrinen Wirksamkeit von Inhaltsstoffen aus *Cimicifuga racemosa* [J]. Planta Med, 1985, 51(4): 316-319.
- [3] Düker E M, Kopanski L, Larry H, *et al.* Effects of extracts from *Cimicifuga racemosa* on gonadotropin release in menopausal women and ovariectomized Rats [J]. Planta Medica, 1991, 57(5): 420-424.
- [4] Li JX, Kadota S, Li H Y, *et al.* Effects of *Cimicifugae Rhizoma* on serum calcium and phosphate level in low calcium dietary rats and on bone mineral density in *Ovariectomized Rats* [J]. Phytomedicine, 1996/1997, 3(4): 379-384.
- [5] 张庆文, 叶文才, 赵守训, 等. 小升麻的化学成分研究 [J]. 中草药, 2000, 31(4): 252-253.
- [6] Zhang Q W, Ye W C, Che C T, *et al.* A new cycloartane saponin from *Cimicifuga acerina* [J]. J Asia Nat Prod Res, 1999, 2: 45-49.
- [7] Kusano G, Idoji M, Sogoh Y, *et al.* A new xyloside from the aerial parts of *Cimicifuga simplex* Wormsk [J]. Chem Pharm Bull, 1994, 42(5): 1106-1108.
- [8] Li J X, Kadota S, Hattori M, *et al.* Constituents of *Cimicifugae Rhizoma*. I. Isolation and characterization of ten new cycloartenol triterpenes from *Cimicifuga heracleifolia* Komarov [J]. Chem Pharm Bull, 1993, 41(5): 832-836.
- [9] Kusano A, Takahira M, Shibano M, *et al.* Studies on the constituents of *Cimicifuga* Species. XXVI. Twelve new cyclolanostanol glycosides from the under ground parts of *Cimicifuga simplex* Wormsk [J]. Chem Pharm Bull, 1999, 47(4): 511-519.
- [10] Sakurai N, Koeda M, Inoue T, *et al.* Studies on the chinese crude drug "Shoma" VIII. Two new triterpenol bisdesmosides, 3-arabinosyl-24-O-acetylhydroshengmanol-15-Glucoside and 3-Xylosyl-24-O-acetylhydroshengmanol-15-Glucoside, from *Cimicifuga dahurica* [J]. Chem Pharm Bull, 1994, 42(1): 48-52.
- [11] 李从军. 二种升麻属植物化学成分研究 [D]. 北京: 中国药科学院药用植物资源开发研究所, 1994.
- [12] 王俊儒, 彭树林, 王明奎, 等. 大火草根部的化学成分 [J]. 植物学报, 1999, 41(1): 107.

黄花败酱中酰化新皂苷的分离与鉴定

杨波¹, 沈德凤¹, 亓新², 陈英杰^{3*}

(1. 佳木斯大学化学与药学院, 黑龙江 佳木斯 154003; 2. 佳木斯制药厂, 黑龙江 佳木斯 154004; 3. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110015)

摘要: 目的 研究黄花败酱根及根茎的化学成分。方法 用大孔树脂纯化、硅胶柱层析和高效液相层析分离, 根据化学反应和 UV、IR、NMR(1H , ^{13}C , DEPT, HMQC, HMBC)光谱数据分析鉴定了结构。结果 从黄花败酱根与根茎的丙酮提取液中分离出 1 个化合物, 鉴定为: 常春藤皂苷元-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 3')-(2'-O-乙酰基)- α -L-阿拉伯吡喃糖苷。结论 此化合物是一个新的皂苷类化合物。

关键词: 黄花败酱; 化学成分; 皂苷

* 收稿日期: 2001-10-12

作者简介: 杨波 (1962-), 女, 辽宁铁岭人, 副教授, 硕士, 1984年毕业于沈阳药学院, 1998年获沈阳药科大学理学硕士学位, 主要从事天然药物活性成分的研究与开发。

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)08-0685-03

Isolation and identification of new acetylated saponin from radix and rhizome of *Patrinia scabiosaeifolia*

YANG Bo¹, SHEN De-feng¹, DING Li-xin², CHEN Ying-jie³

(1. Chemical and Medicinal College of Jiamusi University, Jiamusi 154003, China; 2. Pharmaceutical Factory of Jiamusi, Jiamusi 154004, China; 3. Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110015, China)

Key words *Patrinia scabiosaeifolia* Fisch.; chemical constituents; saponin

黄花败酱是败酱科败酱属植物黄花败酱 *Patrinia scabiosaeifolia* Fisch. 的根茎或带根全草。具有清热解毒、排脓破瘀之功效。可用于治疗肠痈、下痢、赤白带下、产后瘀滞腹痛、目赤肿痛、痈肿疥癣等症^[1]。文献报道具有镇静催眠、抗菌、抗病毒、抗肿瘤、升白^[2]、防治骨类疾病^[3]等多方面药理作用。我们对其化学成分进行研究,从中分得了 10 个化合物^[4,5],最近我们又分离鉴定出 1 个三萜皂苷类化合物:常春藤皂苷元-3-O β -D-葡萄糖吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 3')-(2'-O-乙酰基)- α -L-阿拉伯吡喃糖苷(I),为新的皂苷类化合物。结构见图 1。

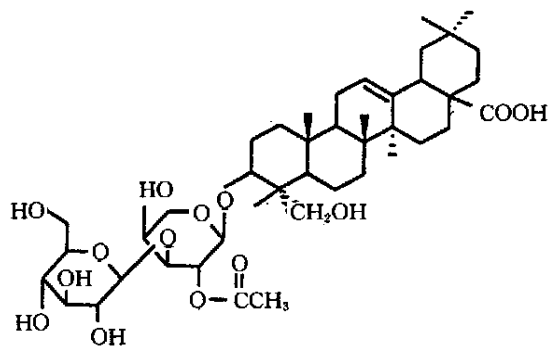


图 1 化合物I 的结构式

化合物I 为白色粉末。Liebermann-Burchard 反应、Molish 反应均阳性。紫外光谱只有末端吸收;红外光谱示有羟基(3 400, 3 350 cm^{-1}),羧基(1 680 cm^{-1}),羰基(1 760 cm^{-1}),双键(1 640 cm^{-1}),糖的骨架吸收(1 100~1 000 cm^{-1})。酸水解I, CHCl_3 萃取部分I_a与常春藤皂苷元共薄层只有 1 个斑点: I_a的¹³CNMR 数据与文献^[6]报道的常春藤皂苷元相符。水解液中经 PC 检出葡萄糖和阿拉伯糖。I 的¹³CNMR 谱在 δ 110~90 区间有 106.0 和 103.9 两个峰,也证实 I 中含 2 个糖。由¹HNMR 中 δ 2.28 (3H, s) 和¹³CNMR 中 δ 169.8 (C=O), 21.2 (3H) 信号确认分子中有乙酰基存在。对比 I 和 I_a 的碳谱数据, C₃ 向低场位移 7.3, C₂ 向高场位移 4.7, C₂₈ 无变化,说明 I 是单糖链皂苷。在 HMBC 谱中见到

δ 4.96 的阿拉伯糖 H-1 峰与 δ 81.0 的苷元 C-3 峰相关, δ 5.97 的阿拉伯糖 H-2 峰与 δ 169.8 的乙酰基中羰基碳峰相关, δ 4.07 的阿拉伯糖 H-3 峰与 106.0 的葡萄糖 C-1 峰相关,表明阿拉伯糖 C-1 与苷元 C-3 相连,阿拉伯糖 C-2 与乙酰基相连,阿拉伯糖 C-3 与葡萄糖 C-1 相连。由¹HNM R 谱中 2 个端基质子信号(δ 4.96 和 4.95)的偶合常数 7.8 Hz 和 7.7 Hz 确认阿拉伯糖为 α -L 苷键、葡萄糖为 β -D 苷键。综上所述,化合物 I 确认为:常春藤皂苷元-3-O β -D-葡萄糖吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 3')-(2'-O-乙酰基)- α -L-阿拉伯吡喃糖苷。与文献^[7]报道的类似化合物:齐墩果酸-3-O β -D-葡萄糖吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 3')- α -L-阿拉伯吡喃糖苷的碳谱数据比较,阿拉伯糖的 δ C-3.9, C₂+0.1, C₃-3.3,同样证明乙酰基连接在阿拉伯糖的 C₂ 位。

1 仪器与试剂

黄花败酱根与根茎采自黑龙江省佳木斯市苏木河乡。Kofler 显微熔点测定仪(温度计未校正);750 型可见紫外分光光度仪;岛津 IR-408 型红外光谱仪;ARX-300 型核磁共振仪;日立 LC-10 型 HPLC 仪, RID-6A 示差折光检测器。KYGW C₁₈ 柱(22 mm $\times$ 250 mm), D₁₀₁ 大孔树脂(天津农药厂产),硅胶 H(青岛海洋化工厂产),其余试剂均为市售分析纯。

2 提取与分离

黄花败酱根与根茎干燥粉末 7 kg, 75% 丙酮渗漉,回收溶剂至无丙酮味,残余物加水溶解,上 D₁₀₁ 大孔树脂柱,以 H₂O:30% MeOH:60% MeOH:MeOH 依次洗脱。MeOH 洗脱物进行硅胶柱层析, CHCl_3 -MeOH 不同比例洗脱,100:32 洗脱部分再进行硅胶柱层析, CHCl_3 -MeOH 不同比例洗脱,10:1 洗脱部分经 HPLC 分离, MeOH-H₂O (75:25) 洗脱部分丙酮重结晶,得化合物 I。

3 鉴定

化合物 I: 白色粉末, mp 226 $^{\circ}\text{C}$ ~229 $^{\circ}\text{C}$ (丙酮)。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均阳性。

UV 光谱只有末端吸收 $IR_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$: 3 400, 3 350 (OH), 2 960, 2 850, 1 470, 1 380 (CH), 1 760 (C=O), 1 680 (COOH), 1 640 (C=C), 1 100~1 000 (糖骨架) $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, TMS 内标, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 6.00 (1H, dd, $J=9.6, 8.2$ Hz, ara-H), 5.46 (1H, m, H₂), 4.96 (1H, d, $J=7.8$ Hz, ara-H), 4.95 (1H, d, $J=7.7$ Hz, glu-H), 4.54 (1H, m, glu-H), 3.74 (1H, d, $J=10.2$ Hz, H₃), 3.61 (1H, m, ara-H), 3.25 (1H, m, H₈), 2.28 (3H, s, CH₃C=O), 1.22 (3H, s, H₇), 0.98 (6H, s, H₆, H₉), 0.96 (3H, s, H₂₉), 0.89 (3H, s, H₅), 0.85 (3H, s, H₄) $^{13}\text{CNMR-DEPT}$ (300 MHz, TMS 内标, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ (C-1~C-30): 38.5, 25.9, 81.0, 43.2, 48.0, 17.9, 33.0, 39.5, 46.9, 36.6, 23.6, 122.3, 144.6, 41.8, 28.1, 23.6, 46.5, 42.0, 46.3, 30.7, 34.0, 33.0, 63.3, 13.3, 15.7, 17.2, 25.9, 180.1, 33.0, 23.6 阿拉伯糖 (C-1~C-6): 103.9, 72.0, 81.0, 69.2, 66.7 乙酰基: 169.8, 21.2 葡萄糖 (C-1~C-6): 106.0, 74.3, 78.2, 71.3, 78.1, 62.5 取化合物 10 mg, 加 7% H_2SO_4 -乙醇液 10 mL 水解 4 h, 挥去醇, 用 CHCl_3 萃取 4 次, 回收 CHCl_3 , 得化合物 I a I a 与常春藤皂苷元共薄层只有一个斑点, 其 $^{13}\text{CNMR}$ 数据与文

献^[6]报道的常春藤皂苷元相符。水解母液用 BaCO_3 中和, 过滤, 滤液浓缩, 与各种标准糖点在同一滤纸上进行上行纸层析, 以正丁醇-冰醋酸-水 (4:1:5 上层) 与水饱和的苯酚进行二次展开, 邻苯二甲酸-苯胺显色, 检出阿拉伯糖 ($R_f=0.61$) 和葡萄糖 ($R_f=0.47$)。综上所述, 化合物 I 鉴定为: 常春藤皂苷元-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基 (1 $\rightarrow$ 3')-(2'-O-乙酰基)- α -L-阿拉伯吡喃糖苷。

致谢: 本院药学系生药学教研室王良信教授鉴定药材; 沈阳药科大学测试中心李文老师代测光谱。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上册. 上海: 上海科技出版社, 1986.
- [2] 刘明生, 陈英杰, 卜月华, 等. 黄花败酱研究进展 [J]. 沈阳药学院学报, 1993, 10(4): 301-304.
- [3] Kiso Yoshinobu. Hederagenins for prevention and treatment of bone diseases [P]. Jpn 06345650, 1994-10-20.
- [4] 杨波, 樊国峰, 许典哲. 黄花败酱中苷元与单糖链皂苷的分离鉴定 [J]. 黑龙江医药科学, 2000, 23(2): 8-9.
- [5] 杨波, 陈英杰, 付正中, 等. 黄花败酱新皂苷的分离鉴定 [J]. 中草药, 2000, 31(1): 1-2.
- [6] 陈德昌. 碳谱及其在中草药化学中的应用 [M]. 北京: 北京人民卫生出版社, 1991.
- [7] Tsutomu N, Keishi T, Hiroko M, et al. Phytochemical studies of seeds of medicinal plants. III. Ursolic acid and oleanolic acid glycosides from seeds of *Patrinia scabiosaefolia* FISCHER [J]. Chem Pharm Bull, 1993, 41(1): 183-186.

广西野菊花挥发油化学成分研究

张永明, 黄亚非*

(中山医科大学附属第三医院, 广东 广州 510630)

野菊花为菊科植物野菊 *Chrysanthemum indicum* L. 的干燥头状花序。文献对野菊花不同部位的黄酮有所报道^[1], 但对野菊花挥发油成分的报道甚少。据文献报道, 野菊花挥发油具有清热解毒、抑菌作用^[2,3]。但由于品种、气候条件的差异, 不同产地的野菊花的成分差异较大。本研究采用广西产野菊, 以水蒸气蒸馏法提取挥发油 0.5%, 经无水硫酸钠干燥后, 进行毛细管气相色谱分析, 共分离出 60 个峰, 以归一法计算各个峰的体积分数; 用气相色谱-质谱法鉴定出其中 20 个成分, 占挥发油总组分 95.00% 以上。

1 实验部分

1.1 材料与仪器: 野菊花, 采自广西, 由广州市药材公司提供。挥发油提取器 (上海玻璃仪器厂); HP6890GC/5973MS 型气相色谱-质谱联用仪 (美国)。

1.2 挥发油的提取: 将广西野菊花 1 000 g 分批置挥发油提取器中进行水蒸气蒸馏 1 次, 水层用氯化钠饱和, 用乙醚萃取, 醚层经无水硫酸钠干燥后, 蒸去乙醚, 得到淡黄色挥发油, 得率为 0.53%。

1.3 GC-MS 分析

1.3.1 GC 条件: 选用 HP-130 $m \times 0.25$ mm 弹性

* 收稿日期: 2001-07-25

基金项目: 广东省中医药管理局研究基金资助项目 (100112)

作者简介: 张永明 (1965-), 男, 广东人, 副主任药师, 学士学位, 主要从事药物制剂和药物信息研究工作 Tel (020) 87537615 E-mail zhangym@163.net