

1)与文献对照^[7]一致,据此推断化合物Ⅲ为 cernuosides B。

化合物Ⅳ:白色粉末(甲醇),Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均为阳性。ESI-MS m/z : 925.8[M-H]⁻, 949.7[M+Na]⁺,与分子式 C₄₈H₇₈O₁₇一致。其¹H-NMR(600 MHz, C₅D₅N)δ: 0.89, 0.90, 0.94, 1.03, 1.12, 1.22, 1.23(7×3H, s, -CH₃), 5.43(1H, brs, H-12), 1.69(3H, d, $J=6.2$ Hz, -CH₃ of rha), 6.23(1H, d, $J=8.0$ Hz, glc'-1-H), 4.98(1H, d, $J=7.8$ Hz, glc"-1-H), 5.83(1H, brs, rha'-1-H)。¹³C-NMR(600 MHz, C₅D₅N)数据(表1)与文献对照^[8]一致,据此推断化合物Ⅳ为 oleanolic acid 28-O- α -L-rhamnopyranosyl (1→4)- β -D-glucopyranosyl (1→6)- β -D-glucopyranoside, 为首次从该属植物中分离得到。

3 讨论

从以上实验结果可以看出,当样品第一次通过色谱柱时,各组分之间的峰有所重叠,4个组分化学结构极为相似,各峰之间未达到基线分离,分离度较低。而采用循环系统,通过设置程序,可以使样品进行多次循环,反复经过色谱柱进行分离,最终的分离

结果是每次分离效果的累加。具有分辨率高、检验方便、收集产物准确、质量分数高等优点。这样在一般的高效液相色谱上很难或不能分离的样品可以利用循环功能,达到满意的分离效果,因此循环制备 HPLC 可成为天然产物、合成医药研究的有效手段。

致谢:沈阳药科大学孙启时教授在本课题的药材鉴定中给予的帮助。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上册. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.
- [2] Bang S C, Kim Y, Lee J H, et al. Triterpenoid saponins from the roots of *Pulsatilla koreana* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(2): 268-272.
- [3] 张庆文, 叶文才, 车镇涛, 等. 朝鲜白头翁的三萜皂苷成分研究 [J]. *药学学报*, 2000, 35(10): 756-759.
- [4] 许永男, 关颖丽, 刘建宇, 等. 朝鲜白头翁的化学成分研究 [A]. 第九届全国中药和天然药物学术研讨会大会报告及论文集 [C]. 南昌: 中国药学会, 2007.
- [5] Glebko K N P, Strigina L I, et al. Triterpene glycosides from *Pulsatilla chinensis* [J]. *Russ Chem Bull*, 2002, 51(10): 1945-1950.
- [6] 石宝骏, 李 茜, 张晓琦, 等. 中药白头翁地上部分的三萜皂苷成分 [J]. *药学学报*, 2007, 42(8): 862-866.
- [7] Zhang Q W, Ye W C, Yan X Z, et al. Cernuosides A and B, two sucrose inhibitors from *Pulsatilla cernua* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(2): 276-278.
- [8] 张庆文, 叶文才, 车镇涛, 等. 安徽银莲花的化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2001, 26(9): 612-614.

苦参方有效部位成分分析及配伍机制研究

彭 程, 胡晋红*, 朱全刚, 刘继勇, 章 卓, 高丽红, 王 晶

(第二军医大学长海医院 药学部, 上海 200433)

摘 要:目的 对苦参方有效部位成分进行定性定量分析, 研究方剂配伍对有效成分的影响。方法 采用 LC-MS、GC-MS 联用技术确定苦参方的有效成分; 采用 HPLC 色谱法对苦参方生物碱进行定量分析, 考察方剂配伍后的成分变化。结果 苦参方挥发油中的主要成分有薄荷酮、薄荷醇等, 苦参方所含苦参生物碱主要有苦参碱、氧化苦参碱、槐果碱、氧化槐果碱; 苦参方的方剂配伍后有效成分发生了转化, 氧化苦参碱部分转化成苦参碱, 氧化槐果碱部位转化为槐果碱, 挥发油在配伍后成分及量也有所变化。结论 确定了苦参方的有效成分及各成分的量, 明确了该方剂配伍后的成分改变。

关键词:苦参方; 苦参; 荆芥; 苦参碱; 氧化苦参碱; 槐果碱; 氧化槐果碱; 配伍

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)11-1631-05

苦参方由苦参、荆芥组成, 始见于《太平惠民和剂局方》, 为治疗疥癣、湿疹和皮肤瘙痒的有效方剂。苦参中苦参生物碱和荆芥中荆芥挥发油均具有良好的调节免疫和抗过敏作用^[1,2]。但长期以来, 该方剂

有效部位成分及量未能明确。本研究采用多种分析手段, 确定了该方剂有效部位的具体成分及量, 并证实了方剂中挥发油和生物碱在苦参与荆芥配伍后发生了成分的改变和转化, 使这一中药传统方剂的含

收稿日期: 2007-12-08

基金项目: 上海市科委中药现代化重大专项基金(04DZ19846); 上海市卫生局科研课题基金(054099); 上海市科委基础研究重点项目(05JC14046)

作者简介: 彭 程(1971-), 女, 主管药师, 在读博士, 从事临床药学工作。

* 通讯作者 胡晋红

Tel: (021)25070674 E-mail: topengcheng@126.com

义更加明确、科学、合理。

1 仪器和材料

挥发油测定器(上海盛惠玻璃仪器厂)、10AVP 高效液相色谱仪(日本岛津)、1100 Series LC/MSD (美国 Agilent)、6890N GC-5973N MSD (美国 Agilent)。

苦参、荆芥饮片经第二军医大学长海医院药学部王忠壮教授鉴定符合《中国药典》2005 年版要求;苦参碱对照品(批号:110780-200402),氧化苦参碱对照品(批号:110805-200306),氧化槐果碱对照品(批号:111652-200301)均购自中国药品生物制品检定所;槐果碱(质量分数 $\geq 98\%$,上海倍翔生物科技有限公司);甲醇(色谱纯, Sigma);乙腈(色谱纯, Merck);乙醇(药用级,上海永玖实业有限公司);其他试剂为分析纯;水为重蒸水。

2 方法

2.1 苦参有效部位的提取及样品制备:称取苦参或荆芥单味药或苦参、荆芥质量比为2:1配伍,加入药材8倍量的水,按《中国药典》2005年版的挥发油测定法(附录XD),进行水蒸气蒸馏,收集挥发油,为淡黄色油状液体,得率为0.6 mL/100 g,用于GC-MS检测。水提液滤过,浓缩,60%乙醇醇沉以除去蛋白质及多糖等杂质,抽滤取上清液;水蒸气蒸馏后的药材残渣加8倍量的60%乙醇回流3 h,提取2次,将提取液抽滤,所得滤液与醇沉液合并,浓缩回收乙醇,浓缩液用蒸馏水适当稀释,5 000 r/min 离心10 min,滤过,得HPLC、LC-MS待测样品^[3]。

2.2 GC-MS 鉴定挥发油主要成分:色谱柱为HP-5 MS柱(29.8 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m, Agilent 19091J-433);柱温:初始温度60 $^{\circ}$ C,以5 $^{\circ}$ C/min升至250 $^{\circ}$ C,恒温10 min,载气:He($>99.999\%$),恒流:1 mL/min,进样口温度230 $^{\circ}$ C,进样量:1 μ L,分流比50:1,四极管温度150 $^{\circ}$ C,离子源温度:230 $^{\circ}$ C, EI源,电子能量:70 eV,接口温度280 $^{\circ}$ C,检索谱库:wiley 275.nbs 75k 库。

2.3 LC-MS 鉴定苦参生物碱成分

液相色谱条件:色谱柱为Diamosil C₁₈ TM柱(250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m);流动相:乙腈-水(2:98, 甲酸调pH 2.6),体积流量:1 mL/min,检测温度:25 $^{\circ}$ C;检测波长:220 nm;进样量:20 μ L。

质谱检测条件:电喷雾离子化(ESI)方式,检测离子为正离子,质量扫描范围 m/z 150~500,传输/裂解电压为70 V。干燥气体(N₂)体积流量:10 L/min,雾化压力:276 $\times$ 10³ kPa,干燥气体温度:350

$^{\circ}$ C,毛细管电压:4 000 V。

2.4 HPLC 法测定苦参生物碱

2.4.1 色谱条件:色谱柱:Diamosil C₁₈ TM柱(250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m);流动相:乙腈-水(2:98, 0.05%三乙胺,磷酸调pH 3.5)^[4];体积流量:1.2 mL/min,检测温度:25 $^{\circ}$ C;检测波长:220 nm;进样量:20 μ L。

2.4.2 标准曲线的制备:精密称取苦参碱(Mat)、氧化苦参碱(Omt)、槐果碱(Sop)、氧化槐果碱(Osp)对照品适量,以蒸馏水制备质量浓度各为200 μ g/mL的储备液;精密量取0.5、1.0、2.5、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 mL 贮备液用蒸馏水定容于100 mL 量瓶中,得质量浓度范围为1~100 μ g/mL的Mat、Omt、Sop、Osp对照品溶液。在上述色谱条件下,依次进样测定。以峰面积(A)对质量浓度(C)作线性回归,得Mat的回归方程为: $A=11\,188\,C-1\,871.6$, $r=0.999\,9$;Omt的回归方程为: $A=11\,167\,C+2\,459.6$, $r=0.999\,9$;Sop的回归方程为: $A=29\,409\,C-29\,141$, $r=0.999\,9$;Osp的回归方程为: $A=25\,737\,C-1\,901.7$, $r=0.999\,9$, 4种生物碱在1~100 μ g/mL 线性关系良好。最低检测限为10 ng/mL($S/N\geq 3$)。

2.4.3 精密度试验:分别于1 d内3个不同时间点精密吸取低、中、高3个剂量的Mat、Omt、Sop、Osp的对照品溶液,重复进样3次,4种生物碱3个剂量峰面积的RSD值分别为1.30%、1.60%、1.59%、0.52%、1.09%、0.46%、1.77%、0.81%、0.45%、1.05%、0.99%、0.81%。分别于3 d内,每日一个时间点,精密吸取低、中、高3个剂量的Mat、Omt、Sop、Osp的对照品溶液,重复进样3次,4种生物碱3个剂量峰面积的RSD值分别为1.67%、0.39%、1.42%、0.58%、1.67%、0.39%、1.83%、1.12%、1.00%、1.02%、0.96%、0.32%。

2.4.4 重现性试验:取供试品溶液,按上述条件进行测定,将4种生物碱分别配制同一浓度的6个不同样品进样检测,结果Mat、Omt、Sop、Osp峰面积的RSD分别为1.64%、1.02%、1.33%、0.79%。

2.4.5 稳定性试验:供试品溶液于0、1、2、4、8、12 h进样,结果Mat、Omt、Sop、Osp的质量浓度基本保持一致,RSD分别为1.26%、0.96%、1.77%、0.98%,说明供试品溶液在12 h内稳定。

2.4.6 回收率试验:采用加样回收率测定法。精密量取样品稀释液(含Mat 86.45 μ g、Omt 73.22 μ g、Sop 47.02 μ g、Osp 32.18 μ g)1 mL,共5份,加入含

Mat 41.20 $\mu\text{g/mL}$, Omat 40.80 $\mu\text{g/mL}$, Sop 36.00 $\mu\text{g/mL}$ 对照品溶液1、2、3、4、5 mL, 蒸馏水定容于10 mL 量瓶中, 在相同条件下进行测定, 结果4种生物碱回收率及RSD分别为: 100.18%、0.75%; 99.51%、0.35%; 99.65%、1.01%; 100.01%、1.32%。

2.5 统计分析: 采用SAS 9.1.3数据统计软件进行处理(第二军医大学统计教研室协助), 组间比较采用Student's *t* 检验进行。

3 结果

表1 GC-MS分析挥发油成分

Table 1 Analysis of volatile oil composition by GC-MS

成 分	质量分数/%			成 分	质量分数/%		
	苦参	荆芥	荆芥+苦参		苦参	荆芥	荆芥+苦参
(+)-3-甲基环己酮	—	0.108	—	4(12),8(13)-二亚乙基三胺-5 β -醇-石竹烷	—	0.142	0.463
苯甲醛	—	0.198	—	1,4,6,7,8,9-六氢-2-甲氧基-3-甲基-6,6-双异丙基萘	—	—	0.238
1-辛烯-3-醇	2.835	0.436	0.423	α -杜松醇1	—	—	0.402
3-辛酮	—	0.140	—	石竹烯醇-1	1.812	—	0.254
月桂烯	—	0.166	—	5,7-二甲氧基-1-萘酚	—	—	0.849
月桂酸	3.810	—	—	3,4'-二氟-4-二甲氧苯	—	0.642	0.683
右旋柠檬烯	1.448	3.392	0.282	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	—	—	0.141
1-甲基-2-丙基苯酚	—	0.142	—	1-正十四醇	—	—	0.640
1-辛烯-3-羟基羧酸盐	—	0.228	—	棕榈酸	—	0.752	2.633
<i>trans</i> - <i>p</i> -2,8-薄荷二烯-1-醇	—	—	0.522	9,12-十八碳二烯酸(<i>Z,Z</i>)	—	—	0.642
3,6-二甲基-2,3,3A,4,5,7A-六甲噻吨	—	—	0.469	己醛	0.221	—	—
<i>p</i> -薄荷基- <i>trans</i> -2,8-二亚乙基三胺-1-ol	—	0.331	—	α -藻烯	0.131	—	—
左旋薄荷酮	—	38.857	29.553	苡烯	0.207	—	0.104
右旋薄荷酮	—	4.289	6.250	香桉烯	0.320	—	0.108
异胡薄荷酮	—	1.932	4.952	对聚伞花素	0.882	—	—
<i>cis</i> -负蒿醇	—	—	0.642	1,8-桉叶素	2.371	—	0.001
2-丁烯醛	0.011	0.347	—	正壬醛	0.078	—	—
3-甲基-4,5,6,7-四氢茺满-1-酮	—	—	0.331	樟脑	0.092	—	—
1-乙基-3-枯烯	—	—	1.110	紫苏酮	0.207	—	0.051
1-甲氧基-4-(1-乙基)苯酚	—	0.412	—	香叶基丙酮	7.236	—	—
(+)-胡薄荷酮	—	40.833	38.422	1-辛烯-5-醇	2.005	—	—
(1 <i>RS</i> ,4 <i>SR</i>)-8-羟基- <i>p</i> -薄荷烷-3-酮	—	0.782	0.362	<i>n</i> -十五烷	1.333	—	—
辣薄荷酮	—	0.487	0.826	<i>n</i> -十六烷	5.020	—	—
8-羟基- δ -4(5)- <i>p</i> -薄荷烷-3-酮	—	0.205	—	<i>n</i> -十七烷	13.493	—	0.154
乙酸松酯	—	0.150	0.214	2,6,10,14-四甲基十五烷	5.211	—	—
薄荷二烯酮	—	1.960	1.974	十八烷	11.236	—	0.011
β -波旁烯	—	0.145	0.138	2,6,10,14-四甲基十六烷	10.024	—	—
<i>cis</i> -茉莉酮	—	—	0.145	2,6,10,14-四甲基十七烷	5.117	—	—
5-乙酰基-2-胍基-4-胍基	—	—	0.429	十九烷	12.091	—	0.054
丁香烯	—	0.682	1.091	二十烷	10.362	—	0.109
β -菲澄茄苦素	2.117	—	0.433	松油烯-4-醇	0.023	—	0.550
δ -杜松烯	—	—	0.195	芳樟醇	0.009	—	—
(+)-匙叶桉油醇	—	0.441	0.490	癸烯-2-酸	0.011	—	—
石竹烯氧化物	—	1.277	1.638	β -水芹烯	0.056	—	0.0673
12-乙二酸二环[9.1.0]-1,5,5,8-四甲基-十二-3,7-双烯[1 <i>R</i> -(1 <i>R</i> ,3 <i>E</i> ,7 <i>E</i> ,11 <i>R</i>)]	—	—	0.197	1,6-二甲基奈	0.072	—	—
(3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-碘麝香草酚-9-乙二胺-3-醇	—	—	0.322	1-甲基-4-乙基-苯	0.002	—	—
				α -穆烯	0.037	—	—
				甲基丁香油酚	0.110	—	—

3.1 荆芥挥发油主要成分分析及配伍变化: 由GC-MS分析苦参、荆芥单味药、苦参方(苦参、荆芥两味药)水蒸气蒸馏法提取的挥发油成分, 见表1, 荆芥在与苦参配伍前后挥发油成分及各成分比例都有所改变, 量最高的成分为来自荆芥的薄荷酮、胡薄荷酮、右旋柠檬烯等^[5], 苦参挥发油成分^[6]所占比例较少。

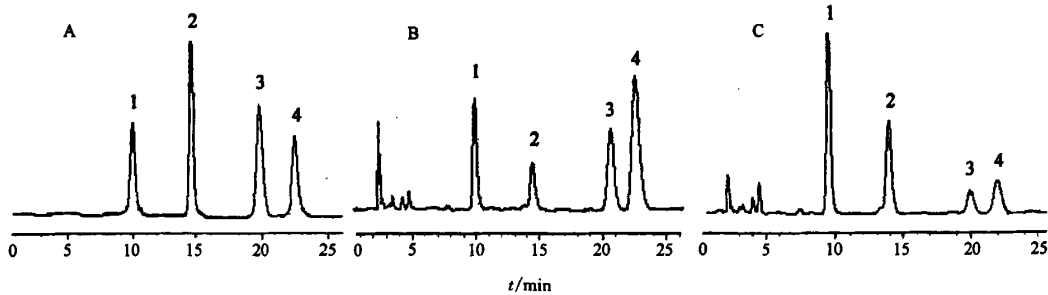
3.2 苦参方提取物生物碱成分分析及配伍变化

3.2.1 苦参方生物碱成分的确定: 苦参方提取物的HPLC色谱图显示其中主要含4种生物碱成分。经LC-MS分析, 质谱图显示4个峰分别为苦参碱

[M+H]⁺ 249.1、[M+K]⁺ 287.1；槐果碱[M+H]⁺ 247.1、[M+K]⁺ 285.1；氧化槐果碱[M+H]⁺ 263.1、[M+K]⁺ 301.1；氧化苦参碱[M+H]⁺ 265.1、[M+K]⁺ 303.1。经对照品HPLC图谱对照，可确定4种苦参类生物碱成分分别为苦参碱、氧化苦参碱、槐果碱、氧化槐果碱。

3.2.2 苦参方配伍生物碱成分变化分析：比较苦参单味药和苦参方（苦参和荆芥两味药）的提取样品HPLC色谱图，见图1，并对各生物碱进行分析比较，结果见表2，发现苦参与荆芥配伍后Omt和Osp明显减少，而Mat和Sop显著增加。

4 讨论



1-苦参碱 2-槐果碱 3-氧化槐果碱 4-氧化苦参碱 A-对照品 B-苦参提取物 C-苦参+荆芥提取物
1-matine 2-sophocarpine 3-oxysophocarpine 4-oxymatine A-reference substances B-extract of *Radix Sophorae Flavescentis* C-extract of *Herba Schizonepetae* and *Radix Sophorae Flavescentis*

图 1 HPLC 色谱图

Fig. 1 HPLC Chromatogram

表 2 苦参、苦参与荆芥配伍后生物碱的比较 (n=6)

Table 2 Comparison of alkaloids between *Radix Sophorae Flavescentis* and compatibility of *Herba Schizonepetae* and *Radix Sophorae Flavescentis* (n=6)

样 品	Mat 占生药材 质量分数/%	Omt 占生药材 质量分数/%	Sop 占生药材 质量分数/%	Osp 占生药材 质量分数/%
苦参提取物	0.398 1±0.037 1	0.672 9±0.103 6	0.224 1±0.057 9	0.381 9±0.079 9
苦参+荆芥提取物	0.537 4±0.039 3*	0.311 5±0.022 6**	0.513 9±0.071 3*	0.197 7±0.022 4**

*P<0.01 **P<0.05

苦参方是由苦参和荆芥两味中药组成的治疗过敏性皮肤病的有效传统方剂，本研究通过多种分析方法的采用使苦参方的有效部位各成分及组成更加明确，除挥发油外，苦参类生物碱主要以苦参碱、氧化苦参碱、槐果碱、氧化槐果碱为主，在LC/MS分析中还发现有少量槐定碱、槐胺碱等，但由于量较低，没有对其进行分析，本研究对苦参方主要成分分析达到了定性、定量的目的，克服了传统方剂不确定性较大的不足。

在研究中发现苦参与荆芥配伍后挥发油成分及生物碱成分都有所变化，量较高的几种挥发油成分中，异胡薄荷酮、丁香烯、棕榈酸在苦参与荆芥配伍后量有较大增高，左旋薄荷酮量减少，右旋薄荷酮、胡薄荷酮变化不大，且在配伍后一些成分消失，也有一些新的成分出现，但在总挥发油中所占比例很小，所以整体影响不大。苦参挥发油的量较少，且其药理作用仍不明确，有待进一步研究。苦参与荆芥配伍后各生物碱量发生了明显的改变，分析两药配伍后可能发生成分的转化，苦参与其他药材如蛇床子、黄

柏、车前草、地龙等配伍时，氧化苦参碱转化为苦参碱的情况已有报道^[7~9]，而与荆芥配伍时两者的转化未见报道，槐果碱与氧化槐果碱之间在配伍后发生转化亦未见报道。从苦参类生物碱的化学结构及理化性质来看，苦参碱型生物碱均具有以苦参碱（简称M）为代表的骨架结构，属于四环的喹啉啶类，分子骨架可看作二个喹啉啶环的稠合体，M分子式为C₁₅H₂₄N₂O，OM是M的N₂氧化物，分子式为C₁₅H₂₄N₂O₂，在一定条件下M和OM可相互转化^[10]，所以氧化苦参碱与苦参碱，氧化槐果碱与槐果碱之间的转化是可能的。中药配伍后成分的转化也是中药方剂辨证用药治疗疾病的根本所在，所以明确中药材有效成分和中药方剂配伍后成分的改变对于研究中药防治疾病的原理是非常重要的，也是中药现代化的要求。

参考文献：

[1] 刘 梅，刘雪英，程建峰. 苦参碱的药理研究进展 [J]. 中国中药杂志，2003，28(9)：801-804.
[2] 曾 南，沈映君，刘旭光，等. 荆芥挥发油抗炎作用研究 [J]. 中药药理与临床，1998，14(6)：24-26.

- [3] 彭程, 胡晋红, 朱全刚, 等. 正交试验优选苦参方中苦参有效成分的提取工艺[J]. 药学服务与研究, 2007, 7(2): 124-126.
- [4] 苏静州, 刘明官, 董海荣. HPLC法测定复方石韦片中苦参碱和氧化苦参碱的含量[J]. 中草药, 2005, 36(3): 383-384.
- [5] 吴玉兰, 丁安伟, 冯有龙. 荆芥及其相关药材挥发油的成分研究[J]. 中草药, 2000, 31(12): 894-896.
- [6] 王秀坤, 李家实, 魏璐雪. 苦参挥发油成分的研究[J]. 中国中药杂志, 1994, 19(9): 552-553.
- [7] 宋小妹, 考玉萍. 洁身洗剂中苦参化学成分转化研究[J]. 西北药学杂志, 2000, 15(6): 257-269.
- [8] 贾敏鸽, 孙文基. 苦参及其复方中苦参碱与氧化苦参碱的转化研究[J]. 药物分析杂志, 2003, 23(2): 90-92.
- [9] 李丽贤, 陈新, 崔健. 苦参与蛇床子配伍后苦参碱含量变化[J]. 长春中医学院学报, 2002, 18(12): 44.
- [10] 王新峰, 李磊, 韩国柱. 苦参药理作用的研究进展[J]. 医药导报, 2004, 24(6): 483-485.

灰毡毛忍冬的化学成分研究

贾晓东, 冯煦*, 赵兴增, 王鸣, 孙浩, 董云发

(江苏省中国科学院植物研究所, 南京中山植物园江苏省药用植物研究开发中心, 江苏 南京 210014)

灰毡毛忍冬 *Lonicera macranthoides* Hand.

-Mazz. 为忍冬科忍冬属植物, 具有清热解毒、抗菌消炎的功效, 在中医临床及民间广泛应用于痈肿疮疖, 喉痹, 丹毒, 热毒血痢, 风热感冒, 温热发病等疾病的治疗。《中国药典》2005年版一部将其作为新收载品种, 与红腺忍冬、华南忍冬一同列入新增的山银花项下。国内外对其化学成分的研究相对较少。本文报道从灰毡毛忍冬中分离得到的8个化合物: 金圣草素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(I)、苜蓿素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(II)、槲皮素(III)、芦丁(IV)、槲皮素-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(V)、绿原酸甲酯(VI)、绿原酸(VII)、3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-3)-α-L-吡喃鼠李糖基(1-2)-α-L-吡喃阿拉伯糖基-常春藤皂苷元-28-O-β-D-吡喃葡萄糖酯苷(VIII), 其中化合物I和VIII为首次从忍冬属中分离得到, 化合物IV、VI、VII为首次从灰毡毛忍冬中得到。

1 仪器与材料

核磁共振光谱用Bruker AV-500型核磁共振光谱仪测定(TMS内标), 熔点用X4型数字显示显微熔点测定仪测定, ESI-MS在Agilent 1100 LC/MSD SL上测定, Labconco(freeze dry system/LYPH LOCK®4.5)冷冻干燥仪。柱色谱材料为硅胶H(Merck)、RP-C₁₈(YMC; 12 nm)及Sephadex LH-20(Amersham Biosciences)。灰毡毛忍冬于2003年6月采自湖南隆回县, 经江苏省中国科学院植物研究所袁昌齐研究员鉴定, 标本现存放于江苏省中国科学院植物研究所药用植物研究开发中心。

2 提取与分离

灰毡毛忍冬干燥花蕾38 kg用适量90%乙醇回流提取浓缩得浸膏, 取其中一半的浸膏依次用石油醚、醋酸乙酯萃取。萃取所得醋酸乙酯部分用硅胶柱分段、脱色, 流动相依次为氯仿-甲醇(10:1, 4:1, 1:1)、甲醇。其中氯仿-甲醇(4:1)部分经反复硅胶柱分段, 反相柱分离及凝胶柱纯化得到单体化合物I~VIII。

3 结构鉴定

化合物I: 黄色粉末(丙酮-水), 盐酸-镁粉反应阳性, Molish反应阳性。ESI-MS(*m/z*): 485[M+Na]⁺, 分子式为C₂₂H₂₂O₁₁。IR(KBr)(cm⁻¹): 3300(OH), 1660(C=O), 1600, 1495(苯环双键), 1110(C-O), 1085, 840。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz)δ: 6.45(1H, d, *J*=2.18 Hz, H-6), 6.87(1H, d, *J*=2.14 Hz, H-8), 示A环为5, 8-二取代; 6.98(1H, s, H-3), 7.59(1H, overlap, H-2'), 6.95(1H, d, *J*=8.9 Hz, H-5'), 7.60(1H, m, H-6'), 示B环为ABX自旋系统; 5.06(1H, d, *J*=7.40 Hz, Glc-H-1), 12.95(1H, s, 5-OH)。¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz)δ: 164.10(C-2), 103.75(C-3), 181.99(C-4), 161.04(C-5), 100.01(C-6), 162.93(C-7), 94.98(C-8), 156.87(C-9), 105.31(C-10), 120.45(C-1'), 110.33(C-2'), 150.88(C-3'), 148.01(C-4'), 115.74(C-5'), 121.32(C-6'), 99.47(G-1), 73.09(G-2), 77.21(G-3), 69.59(G-4), 76.43(G-5), 60.61(G-6), 55.95(OCH₃)。综合各光谱数据及与

收稿日期: 2008-03-28

基金项目: 江苏省社会发展科技计划项目(BS2001025)

作者简介: 贾晓东(1981-), 女, 内蒙古包头市人, 2006年毕业于江苏省中国科学院植物研究所, 获硕士学位, 从事药用植物活性成分的研究。

* 通讯作者 冯煦 Tel/Fax: (025)84347084 E-mail: fengxu@mail.cnbg.net