

## 蒙古黄芪的化学成分研究

孙洁<sup>1,2</sup>, 张蕾<sup>1,2</sup>, 张晓拢<sup>1,2</sup>, 闫瑞卿<sup>1,2</sup>, 柴欣<sup>1,2\*</sup>, 王跃飞<sup>1,2</sup>

1. 天津中医药大学 中医药研究院 天津市现代中药重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 天津 300193

2. 天津国际生物医药联合研究院 中药新药研发中心, 天津 300457

**摘要:** **目的** 研究蒙古黄芪乙醇提取物石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯萃取部位的化学成分。**方法** 利用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、制备液相色谱等方法进行分离、纯化, 根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定其结构。**结果** 分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为红车轴草素(1)、芒柄花素(2)、芒柄花素-7-O-β-D-葡萄糖苷(3)、毛蕊异黄酮(4)、毛蕊异黄酮-7-O-β-D-葡萄糖苷(5)、(6aR,11aR)-3-羟基-9,10-二甲氧基紫檀烷(6)、(6aR,11aR)9,10-二甲氧基紫檀烷-3-O-β-D-葡萄糖苷(7)、黄芪皂苷 I(8)、乙酰黄芪皂苷 I(9)、黄芪皂苷 II(10)、异黄芪皂苷 II(11)、腺嘌呤(12)、β-谷甾醇(13)、胡萝卜苷(14)。**结论** 此次从蒙古黄芪中主要分离得到黄酮类和皂苷类化合物。

**关键词:** 黄芪; 化学成分; 黄酮; 皂苷

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-5515(2013)02-0138-06

**DOI:**10.7501/j.issn.1674-5515.2013.02.009

## Chemical constituents from *Astragalus membranaceus* var. *mongholicus*

SUN Jie<sup>1,2</sup>, ZHANG Lei<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiao-long<sup>1,2</sup>, YAN Rui-qing<sup>1,2</sup>, CHAI Xin<sup>1,2</sup>, WANG Yue-fei<sup>1,2</sup>

1. Tianjin State Key Laboratory of Modern Chinese Medicine, Institute of Traditional Chinese Medicine, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

2. Research and Development Center of Traditional Chinese Medicine, Tianjin International Joint Academy of Biotechnology and Medicine, Tianjin 300457, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents in petroleum ether, methylene chloride, and ethyl acetate fractions in the alcohol extract from the dried roots of *Astragalus membranaceus* var. *mongholicus*. **Methods** The constituents were separated and purified by silica gel, Sephadex LH-20 column chromatography, and preparative HPLC. Their structures were elucidated by physicochemical properties and spectroscopic data. **Results** Fourteen compounds were obtained and identified as pratensein (1), formononetin (2), formononetin-7-O-β-D-glucoside (3), calycosin (4), calycosin-7-O-β-D-glucoside (5), (6aR,11aR)-3-hydroxy-9,10-dimethoxypterocarpan (6), (6aR,11aR)9,10-dimethoxypterocarpan-3-O-β-D-glucoside (7), astragaloside I (8), acetylastragaloside I (9), astragaloside II (10), isoastragaloside II (11), adenine (12), β-sitosterol (13), and daucosterol (14). **Conclusion** Flavonoids and saponins are the essential components in *A. membranaceus* var. *mongholicus*.

**Key words:** *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao; chemical constituents; flavonoids; saponins

蒙古黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao 为豆科黄芪属植物, 性温, 气微, 味甜, 有补气固表、利水消肿、利尿托毒、敛疮生肌之功效。其在《神农本草经》中列为上品, 为《中国药典》2010 年版一部收录的正品黄芪<sup>[1]</sup>。目前报道的黄芪中化学成分主要为中

等极性的黄酮类和强极性的皂苷、多糖类<sup>[2-5]</sup>。为深入阐明黄芪发挥治疗作用的物质基础, 本实验对蒙古黄芪乙醇提取物进行了化学成分研究, 综合运用硅胶、凝胶以及制备液相等色谱手段从其石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯萃取部位共分离得到 14 个化合物, 其中包括 7 个黄酮类化合物, 分别为红车轴草

收稿日期: 2013-01-17

基金项目: 天津市科技创新体系及条件平台建设计划项目 (10SYSYJC28900); 天津市高等学校科技发展基金计划项目 (20090223)

作者简介: 孙洁 (1987—), 女, 中药学专业硕士研究生, 研究方向为中药药效物质基础。E-mail: shanshansunjie@yahoo.cn

\*通信作者 柴欣, 女, 助理研究员, 研究方向为中药药效物质基础。Tel: (022)59596163 E-mail: chaixinphd@yahoo.com.cn

素(1)、芒柄花素(2)、芒柄花素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(3)、毛蕊异黄酮(4)、毛蕊异黄酮-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(5)、(6aR,11aR)-3-羟基-9,10-二甲氧基紫檀烷(6)和(6aR,11aR)-9,10-二甲氧基紫檀烷-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(7), 4个皂苷类化合物, 分别为黄芪皂苷 I(8)、乙酰黄芪皂苷 I(9)、黄芪皂苷 II(10)和异黄芪皂苷 II(11), 其余3个化合物分别为腺嘌呤(12)、 $\beta$ -谷甾醇(13)和胡萝卜苷(14)。

## 1 仪器与材料

Bruker AV III核磁共振波谱仪(瑞士Bruker公司), ADP 440全自动台式旋光仪(英国Bellingham & Stanley公司), Waters Quattro Premier XE 质谱仪(美国Waters公司), Agilent 1260 制备液相色谱仪, Agilent Zorbax Eclipse XDB-C<sub>18</sub> 制备柱(美国Agilent公司), Mettler Toledo 万分之一天平(梅特勒-托利多仪器有限公司), SHZ-D(III)循环水式多用真空泵、PLSB 型低温冷却液循环泵、RE-52A 旋转蒸发器(巩义市英峪予华仪器厂), TH-II 型薄层加热器(上海科哲生化科技有限公司), ZF-20D 暗箱式紫外分析仪(上海顾村电光仪器厂)。

柱色谱用硅胶(100~200目和200~300目)和薄层色谱硅胶 GF254(青岛海洋化工厂), Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(瑞士GE Healthcare公司); 所用试剂均为分析纯。

所用黄芪为豆科黄芪属植物蒙古黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao 的干燥根, 购自河北安国中药材市场, 由天津中医药大学中药学院李天祥副教授鉴定, 标本存放于天津中医药大学中药新药研发中心化学与分析部。

## 2 提取与分离

黄芪药材约10 kg, 用8倍量95%乙醇提取2 h, 滤过, 滤渣用8倍量50%乙醇提取2 h, 滤过, 合并两次滤液, 减压浓缩至无醇味, 得粗提物4 kg。用适量蒸馏水混匀粗提物, 依次用石油醚(沸程60~90 °C)、二氯甲烷、醋酸乙酯萃取, 减压回收溶剂, 得石油醚萃取物180 g、二氯甲烷萃取物65 g、醋酸乙酯萃取物84 g。

石油醚萃取物经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯溶剂系统(95:5~6:4)梯度洗脱, 得到7个流分(I~VII)。其中流分IV经甲醇反复洗涤, 得化合物13(3.5 g); 流分VI经硅胶柱色谱分离, 二

氯甲烷-醋酸乙酯溶剂系统梯度洗脱, 二氯甲烷洗涤、甲醇重结晶后得化合物2(600 mg)。

二氯甲烷萃取物经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-醋酸乙酯溶剂系统(98:2~7:3)梯度洗脱, 得到6个流分(I~VI)。其中流分II经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇溶剂系统梯度洗脱, 二氯甲烷反复洗涤, 得化合物14(1 g); 流分III经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯溶剂系统梯度洗脱, 甲醇反复洗涤, 得化合物6(100 mg)。

醋酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇溶剂系统(98:2~7:3)梯度洗脱, 得到8个流分(I~VIII)。其中流分I经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮溶剂系统梯度洗脱, 二氯甲烷反复洗涤, 得到化合物1(6 mg)、4(1 g); 流分II、III经凝胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇溶剂系统等度洗脱(95:5), 二氯甲烷反复洗涤, 共得化合物3(50 mg)、9(20 mg); 流分IV经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇溶剂系统梯度洗脱, 丙酮反复洗涤, 得化合物5(200 mg)、8(500 mg); 流分V经硅胶柱色谱、凝胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇溶剂系统梯度洗脱, 甲醇反复洗涤, 得化合物12(50 mg); 流分VI经硅胶柱色谱分离, 醋酸乙酯-甲醇溶剂系统梯度洗脱, 丙酮反复洗涤, 得化合物11(40 mg); 流分VII经凝胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇溶剂系统梯度洗脱, 丙酮反复洗涤, 得化合物10(800 mg); 流分IV经硅胶柱色谱、凝胶柱色谱分离, 甲醇反复洗涤, 得化合物7(10 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物1: 白色针晶, 易溶于MeOH, 难溶于Me<sub>2</sub>CO、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>。分子式为C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>, ESI-MS *m/z* 301 [M+H]<sup>+</sup>。254 nm紫外灯下显紫红色暗斑, 10%硫酸乙醇溶液显浅黄色。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 8.32(1H, s, H-2), 12.96(1H, s, OH-5), 6.23(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 10.90(1H, br s, OH-7), 6.39(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 7.03(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 9.04(1H, br s, OH-3'), 3.80(3H, s, OCH<sub>3</sub>-4'), 6.97(1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5'), 6.94(1H, dd, *J*=8.4、2.0 Hz, H-6')。以上数据经与文献报道<sup>[6]</sup>对照, 化合物1鉴定为红车轴草素。

化合物2: 白色针晶, 易溶于MeOH, 难溶于CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>。分子式为C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, ESI-MS *m/z* 269 [M+H]<sup>+</sup>。254 nm紫外灯下显棕红色暗斑, 10%硫酸乙醇溶液

不显色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.34 (1H, s, H-2), 7.98 (1H, d, *J*=8.8 Hz, H-5), 6.94 (1H, dd, *J*=8.8、2.4 Hz, H-6), 10.77 (1H, br s, OH-7), 6.87 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-8), 7.51 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2'、6'), 3.79 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-4'), 6.99 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3'、5')。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 153.6 (C-2), 123.6 (C-3), 175.1 (C-4), 127.8 (C-5), 115.6 (C-6), 163.0 (C-7), 102.6 (C-8), 157.9 (C-9), 117.1 (C-10), 124.7 (C-1'), 130.5 (C-2'), 114.1 (C-3'), 159.4 (C-4'), 114.1 (C-5'), 130.5 (C-6'), 55.6 (OCH<sub>3</sub>-4')。以上数据经与文献报道<sup>[7]</sup>对照, 化合物 **2** 鉴定为芒柄花素。

化合物 **3**: 白色针晶, 易溶于 MeOH, 难溶于 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>。分子式为 C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>, ESI-MS *m/z* 431 [M+H]<sup>+</sup>。254 nm 紫外灯下显暗斑, 10%硫酸乙醇溶液与 5%磷钼酸乙醇溶液均不显色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.45 (1H, s, H-2), 8.06 (1H, d, *J*=8.8 Hz, H-5), 7.16 (1H, dd, *J*=8.8、2.4 Hz, H-6), 7.25 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-8), 7.54 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2'、6'), 3.80 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-4'), 7.01 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3'、5'), 5.12 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H-1'')。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 154.1 (C-2), 123.8 (C-3), 175.1 (C-4), 127.4 (C-5), 116.1 (C-6), 161.9 (C-7), 103.9 (C-8), 157.5 (C-9), 118.9 (C-10), 123.8 (C-1'), 130.6 (C-2'), 114.1 (C-3'), 159.5 (C-4'), 114.1 (C-5'), 130.6 (C-6'), 100.5 (C-1''), 73.6 (C-2''), 76.9 (C-3''), 70.1 (C-4''), 77.7 (C-5''), 61.1 (C-6''), 55.6 (OCH<sub>3</sub>-4')。以上数据经与文献报道<sup>[7]</sup>对照, 化合物 **3** 鉴定为芒柄花素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **4**: 白色针晶, 易溶于 MeOH, 难溶于 Me<sub>2</sub>CO、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>。分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, ESI-MS *m/z* 285 [M+H]<sup>+</sup>。254 nm 紫外灯下显棕红色暗斑, 10%硫酸乙醇溶液显淡黄色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.17 (1H, s, H-2), 8.08 (1H, d, *J*=8.8 Hz, H-5), 7.01 (1H, dd, *J*=8.8、2.0 Hz, H-6), 9.60 (1H, br s, OH-7), 6.91 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 7.17 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 7.61 (1H, br s, OH-3'), 3.88 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-4'), 6.98 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5'), 7.08 (1H, dd, *J*=8.4、2.0 Hz, H-6')。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 153.5 (C-2), 123.8 (C-3), 175.0 (C-4), 127.8 (C-5),

115.6 (C-6), 163.0 (C-7), 102.6 (C-8), 157.8 (C-9), 116.9 (C-10), 125.2 (C-1'), 117.1 (C-2'), 146.5 (C-3'), 148.0 (C-4'), 112.4 (C-5'), 120.2 (C-6'), 56.1 (OCH<sub>3</sub>-4')。以上数据经与文献报道<sup>[8]</sup>对照, 化合物 **4** 鉴定为毛蕊异黄酮。

化合物 **5**: 白色粉末, 难溶于 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、MeOH。分子式 C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>, ESI-MS *m/z* 447 [M+H]<sup>+</sup>。254 nm 紫外灯下有暗斑, 10%硫酸乙醇溶液显黄色, 5%磷钼酸乙醇溶液不显色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.24 (1H, s, H-2), 7.61 (1H, br s, OH-3), 8.13 (1H, d, *J*=8.8 Hz, H-5), 7.16 (1H, dd, *J*=8.7、2.4 Hz, H-6), 7.18 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-8), 7.21 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-2'), 3.89 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-4'), 7.00 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5'), 7.10 (1H, dd, *J*=2.0、8.4 Hz, H-6'), 5.21 (1H, d, *J*=6.8 Hz, H-1'')。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 154.1 (C-2), 124.0 (C-3), 175.1 (C-4), 127.4 (C-5), 116.1 (C-6), 161.9 (C-7), 103.9 (C-8), 157.5 (C-9), 119.0 (C-10), 125.0 (C-1'), 116.8 (C-2'), 146.5 (C-3'), 148.0 (C-4'), 112.4 (C-5'), 120.2 (C-6'), 100.5 (C-1''), 73.6 (C-2''), 76.9 (C-3''), 70.1 (C-4''), 77.7 (C-5''), 61.1 (C-6''), 56.1 (OCH<sub>3</sub>-4')。以上数据经与文献报道<sup>[8]</sup>对照, 化合物 **5** 鉴定为毛蕊异黄酮-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物 **6**: 白色针晶, 易溶于 MeOH。分子式为 C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, ESI-MS *m/z* 301 [M+H]<sup>+</sup>。254 nm 紫外灯下显暗斑, 10%硫酸乙醇溶液显桔黄色, 5%磷钼酸乙醇溶液显蓝色。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -264.4$  (*c*=0.104, MeOH)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.31 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-1), 6.48 (1H, dd, *J*=8.4、2.4 Hz, H-2), 9.64 (1H, s, OH-3), 6.26 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-4), 4.24 (1H, dd, *J*=16.0、9.6 Hz, H-6), 3.61 (2H, m, H-6, H-6a), 6.99 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-7), 6.53 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-8), 3.74 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-9), 3.71 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-10), 5.57 (1H, d, *J*=6.0 Hz, H-11a)。 <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 132.6 (C-1), 110.2 (C-2), 159.3 (C-3), 103.2 (C-4), 156.8 (C-4a), 66.1 (C-6), 39.6 (C-6a), 122.3 (C-6b), 119.2 (C-7), 105.5 (C-8), 153.2 (C-9), 133.8 (C-10), 151.6 (C-10a), 79.0 (C-11a), 111.6 (C-11b), 56.5 (OCH<sub>3</sub>-9), 60.3 (OCH<sub>3</sub>-10)。H-6a 与 H-11a 之间的偶合常数为 6.0 Hz, 表明 C-6a 和 C-11a 两个不对称中心为顺势构型<sup>[9-10]</sup>。因化合

物 **6** 为左旋体, 故立体构型为  $6aR,11aR$ <sup>[9-11]</sup>。以上数据经与文献报道<sup>[12]</sup>对照, 化合物 **6** 鉴定为  $(6aR,11aR)$ -3-羟基-9,10-二甲氧基紫檀烷。

化合物 **7**: 白色粉末, 难溶于 MeOH。分子式为  $C_{23}H_{26}O_{10}$ , ESI-MS  $m/z$  463  $[M+H]^+$ 。254 nm 紫外灯下显暗斑, 10%硫酸乙醇溶液显黄色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.42 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-1), 6.72 (1H, dd,  $J=8.4, 2.4$  Hz, H-2), 6.56 (1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-4), 3.69 (1H, m, H-6), 4.28 (1H, m, H-6), 3.60 (1H, m, H-6a), 7.01 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-7), 6.53 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-8), 3.74 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-9), 3.71 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-10), 5.63 (1H, d,  $J=6.8$  Hz, H-11a)。取 10 mg 化合物 **7** 溶解于 3 mL 1 mol/mL HCl 中, 于 70 °C 加热 2 h, 用常法处理得苷元 **6** mg。对其进行核磁及旋光度测试, 结果与化合物 **6** 一致, 故可确定化合物 **7** 的立体构型亦为  $6aR,11aR$ 。糖基部分与葡萄糖对照品进行共薄层色谱检查, EtOAc - MeOH - H<sub>2</sub>O - HAc (13:2:1:3) 展开, R<sub>f</sub>=0.36, 确定糖基为葡萄糖。以上数据经与文献报道<sup>[13]</sup>对照, 化合物 **7** 鉴定为  $(6aR,11aR)$ 9,10-二甲氧基紫檀烷-3-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 **8**: 白色粉末, 易溶于 MeOH, 难溶于 Me<sub>2</sub>CO。分子式为  $C_{45}H_{72}O_{16}$ , ESI-MS  $m/z$  869  $[M+H]^+$ 。254 nm 紫外灯下无暗斑, 10%硫酸乙醇溶液显紫红色, 5%磷钼酸乙醇溶液显蓝灰色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 3.67 (1H, t,  $J=10.8$  Hz, H-3), 0.20 (1H, d,  $J=4.4$  Hz, H-19a), 0.56 (1H, d,  $J=4.4$  Hz, H-19b), 0.93 (3H, s), 1.26 (3H, s), 1.30 (6H, s), 1.42 (3H, s), 1.59 (3H, s), 1.79 (3H, s) 为 7 个角甲基 H 信号, 1.96 (3H, s), 2.04 (3H, s) 为 2 个乙酰基 H 信号, 4.93 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, H-1'), 4.82 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, H-1'')。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 34.7 (C-1), 28.9 (C-2), 88.9 (C-3), 41.9 (C-4), 52.2 (C-5), 78.9 (C-6), 34.6 (C-7), 46.1 (C-8), 20.9 (C-9), 29.0 (C-10), 25.9 (C-11), 33.1 (C-12), 44.8 (C-13), 45.7 (C-14), 45.9 (C-15), 73.1 (C-16), 58.0 (C-17), 20.9 (C-18), 31.7 (C-19), 87.0 (C-20), 26.8 (C-21), 29.5 (C-22), 26.2 (C-23), 81.4 (C-24), 71.0 (C-25), 27.9 (C-26), 28.0 (C-27), 28.3 (C-28), 16.3 (C-29), 19.6 (C-30), 103.7 (C-1'), 72.8 (C-2'), 76.6 (C-3'), 68.5 (C-4'), 66.4 (C-5'), 104.9 (C-1''), 75.3 (C-2''), 79.0 (C-3''), 71.6 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.8 (C-6''),

170.2, 20.9 (OAc-2'), 169.6, 20.5 (OAc-3')。以上数据经与文献报道<sup>[7,14]</sup>对照, 化合物 **8** 鉴定为黄芪皂苷 I。

化合物 **9**: 白色粉末, 难溶于 MeOH。分子式为  $C_{47}H_{74}O_{17}$ , ESI-MS  $m/z$  933  $[M+Na]^+$ 。254 nm 紫外灯下无暗斑, 10%硫酸乙醇溶液显深紫红色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 3.59 (1H, t,  $J=10.4$  Hz, H-3), 0.19 (1H, d,  $J=4.4$  Hz, H-19a), 0.54 (1H, d,  $J=4.4$  Hz, H-19b), 0.90 (3H, s), 1.20 (3H, s), 1.28 (6H, s), 1.40 (3H, s), 1.57 (3H, s), 1.75 (3H, s) 为 7 个角甲基 H 信号, 1.95 (3H, s), 2.00 (3H, s), 2.01 (3H, s) 为 3 个乙酰基 H 信号, 4.97 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, H-1'), 4.84 (1H, d,  $J=7.2$  Hz, H-1'')。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 34.7 (C-1), 29.4 (C-2), 89.1 (C-3), 41.9 (C-4), 52.2 (C-5), 79.1 (C-6), 34.7 (C-7), 46.1 (C-8), 20.9 (C-9), 28.7 (C-10), 25.9 (C-11), 33.1 (C-12), 44.8 (C-13), 45.8 (C-14), 46.1 (C-15), 73.1 (C-16), 58.0 (C-17), 21.0 (C-18), 31.7 (C-19), 87.0 (C-20), 26.9 (C-21), 29.4 (C-22), 26.2 (C-23), 81.5 (C-24), 71.0 (C-25), 28.0 (C-26), 28.1 (C-27), 28.3 (C-28), 16.2 (C-29), 19.7 (C-30), 103.3 (C-1'), 72.1 (C-2'), 72.4 (C-3'), 69.6 (C-4'), 62.3 (C-5'), 105.0 (C-1''), 75.4 (C-2''), 79.0 (C-3''), 71.7 (C-4''), 78.0 (C-5''), 62.9 (C-6''), 170.0, 20.3 (OAc-2'), 169.8, 20.4 (OAc-3'), 169.4, 20.3 (OAc-4')。以上数据经与文献报道<sup>[7,15]</sup>对照, 化合物 **9** 鉴定为乙酰黄芪皂苷 I。

化合物 **10**: 白色粉末, 易溶于 MeOH, 难溶于 Me<sub>2</sub>CO。分子式为  $C_{43}H_{70}O_{15}$ , ESI-MS  $m/z$  849  $[M+Na]^+$ 。254 nm 紫外灯下无暗斑, 10%硫酸乙醇溶液显紫红色, 5%磷钼酸乙醇溶液显蓝灰色。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 0.92 (3H, s), 1.27 (3H, s), 1.28 (3H, s), 1.29 (3H, s), 1.40 (3H, s), 1.57 (3H, s), 1.82 (3H, s) 为 7 个角甲基 H 信号, 2.02 (3H, s, COCH<sub>3</sub>), 4.93 (1H, d,  $J=7.2$  Hz, H-1'), 4.79 (1H, d,  $J=7.2$  Hz, H-1'')。<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 31.8 (C-1), 29.7 (C-2), 88.6 (C-3), 42.0 (C-4), 52.2 (C-5), 79.0 (C-6), 34.5 (C-7), 45.6 (C-8), 20.9 (C-9), 28.6 (C-10), 25.9 (C-11), 33.1 (C-12), 44.8 (C-13), 45.9 (C-14), 46.0 (C-15), 73.1 (C-16), 58.0 (C-17), 21.0 (C-18), 28.7 (C-19), 87.0 (C-20), 26.8 (C-21), 34.6 (C-22), 26.2 (C-23), 81.4 (C-24), 71.1 (C-25), 27.9 (C-26),

28.0 (C-27), 28.3 (C-28), 16.3 (C-29), 19.6 (C-30), 104.5 (C-1'), 76.0 (C-2'), 75.3 (C-3'), 71.0 (C-4'), 66.8 (C-5'), 105.0 (C-1''), 75.4 (C-2''), 78.9 (C-3''), 71.6 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.8 (C-6''), 169.2, 21.0 (OAc-2')。以上数据经与文献报道<sup>[7,14]</sup>对照, 化合物 **10** 鉴定为黄芪皂苷 II。

化合物 **11**: 白色粉末, 易溶于 MeOH, 难溶于 Me<sub>2</sub>CO。分子式为 C<sub>43</sub>H<sub>70</sub>O<sub>15</sub>, ESI-MS *m/z* 849 [M+Na]<sup>+</sup>。254 nm 紫外灯下无暗斑, 10%硫酸乙醇溶液显紫红色, 5%磷钼酸乙醇溶液显蓝色。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 3.67 (1H, t, *J*=10.6 Hz, H-3), 0.20 (1H, br s, H-19a), 0.57 (1H, br s, H-19b), 0.93 (3H, s), 1.28 (6H, s), 1.31 (3H, s), 1.40 (3H, s), 1.57 (3H, s), 1.97 (3H, s) 为 7 个角甲基 H 信号, 1.98 (3H, s, COCH<sub>3</sub>), 4.88 (1H, d, *J*=7.8 Hz, H-1'), 4.82 (1H, d, *J*=7.2 Hz, H-1'')。 <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 32.0 (C-1), 29.9 (C-2), 88.6 (C-3), 42.4 (C-4), 52.3 (C-5), 79.1 (C-6), 34.4 (C-7), 45.5 (C-8), 21.0 (C-9), 28.6 (C-10), 25.9 (C-11), 33.2 (C-12), 44.8 (C-13), 46.0 (C-14), 46.0 (C-15), 72.9 (C-16), 58.0 (C-17), 21.0 (C-18), 28.7 (C-19), 87.0 (C-20), 26.9 (C-21), 34.7 (C-22), 26.3 (C-23), 81.4 (C-24), 71.0 (C-25), 28.4 (C-26), 28.0 (C-27), 28.4 (C-28), 16.4 (C-29), 19.6 (C-30), 107.1 (C-1'), 73.1 (C-2'), 79.1 (C-3'), 69.0 (C-4'), 66.5 (C-5'), 105.1 (C-1''), 75.4 (C-2''), 79.0 (C-3''), 71.6 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.9 (C-6''), 170.6、21.0 (OAc-3')。以上数据经与文献报道<sup>[7,14]</sup>对照, 化合物 **11** 鉴定为异黄芪皂苷 II。

化合物 **12**: 白色粉末, 微溶于乙醇, 难溶于 MeOH。分子式 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, ESI-MS *m/z* 136 [M+H]<sup>+</sup>。254 nm 紫外灯下有暗斑, 10%硫酸乙醇溶液和 5%磷钼酸乙醇溶液均不显色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.11 (1H, s, H-2), 7.10 (2H, s, NH<sub>2</sub>-6), 8.08 (1H, s, H-8), 12.85 (1H, s, NH-9)。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 152.9 (C-2), 150.7 (C-4), 119.0 (C-5), 156.3 (C-6), 139.3 (C-8)。以上数据经与文献报道<sup>[16]</sup>对照, 化合物 **12** 鉴定为腺嘌呤。

化合物 **13**: 白色针晶, 易溶于 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 可溶于 Me<sub>2</sub>CO, 难溶于 MeOH。分子式 C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O, ESI-MS *m/z* 415 [M+H]<sup>+</sup>。254 nm 紫外灯下无暗斑, 10%硫酸乙醇溶液显紫红色, 5%磷钼酸乙醇溶液显蓝色。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.55 (1H, m, H-3), 5.38 (1H, m, H-6), 0.71 (3H, s, H-18), 1.03 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, d, *J*=6.0 Hz, H-21), 0.86 (3H, d, *J*=7.6 Hz, H-26), 0.84 (3H, d, *J*=7.2 Hz, H-27), 0.87 (3H, t, *J*=7.6 Hz, H-29)。以上数据经与文献报道<sup>[17]</sup>对照, 化合物 **13** 鉴定为 β-谷甾醇。

化合物 **14**: 白色粉末, 易溶于 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N。分子式为 C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub>, ESI-MS *m/z* 578 [M+H]<sup>+</sup>。254 nm 紫外灯下无暗斑, 10%硫酸乙醇溶液显紫红色, 5%磷钼酸乙醇溶液显蓝色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 3.97 (1H, m, H-3), 5.34 (1H, t, *J*=3.2 Hz, H-6), 0.64 (3H, s, H-18), 0.92 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, d, *J*=6.4 Hz, H-21), 0.86 (3H, d, *J*=7.2 Hz, H-26), 0.84 (3H, d, *J*=7.0 Hz, H-27), 0.87 (3H, t, *J*=7.6 Hz, H-29), 5.05 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H-1'), 4.06 (1H, t, *J*=8.0 Hz, H-2'), 4.29 (2H, m, H-3', 4'), 3.93 (1H, m, H-5'), 4.56 (1H, dd, *J*=12.0、2.0 Hz, H-6'a), 4.41 (1H, dd, *J*=11.6、5.2 Hz, H-6'b)。以上理化性质及数据与文献报道<sup>[18]</sup>相符, 化合物 **14** 鉴定为胡萝卜苷。

#### 参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 李 瑾, 蒋建勤. 蒙古黄芪化学成分研究 (英文) [J]. 今日药学, 2010, 20(11): 32-34.
- [3] 马晓丰, 田晓明, 陈英杰, 等. 蒙古黄芪中黄酮类成分的研究 [J]. 中草药, 2005, 36(9): 1293-1296.
- [4] 刘 巍, 王志成, 梁菲菲, 等. 蜜炙黄芪的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(2): 142-146.
- [5] Liu J, Zhao Z Z, Chen H H B. Review of *Astragali Radix* [J]. *Chin Herbal Med*, 2011, 3(2): 90-105.
- [6] Roberts D W, Doerge D R, Churchwell M I, et al. Inhibition of extrahepatic human cytochromes P450 1A1 and 1B1 by metabolism of isoflavones found in *Trifolium pratense* (red clover) [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(21): 6623-6632.
- [7] 卞云云, 管 佳, 毕志明, 等. 蒙古黄芪的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(16): 1217-1221.
- [8] Du X, Bai Y, Liang H, et al. Solvent effect in <sup>1</sup>H-NMR spectra of 3'-hydroxy-4'-methoxy isoflavonoids from *Astragalus membranaceus* var. *mongholicus* [J]. *Magn Reson Chem*, 2006, 44(7): 708-712.
- [9] Subarnas A, Oshima Y, Hikino H. Isoflavans and a pterocarpan from *Astragalus mongholicus* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(8): 2777-2780.

- [10] Cook J T, Ollis W D, Sutherland I O, *et al.* Pterocarpan from *Dalbergia spruceana* [J]. *Phytochemistry*, 1978, 17(8): 1419-1422.
- [11] Pachler K G R, Underwood W G E. A proton magnetic resonance study of some pterocarpan derivatives: The conformation of the 6a,11a-dihydro-6H-benzofuro[3,2-c][1]benzopyran ring system [J]. *Tetrahedron*, 1967, 23(4): 1817-1826.
- [12] 温宇寒, 程亮, 郑丹, 等. 蒙古黄芪化学成分研究 [J]. *实用药物与临床*, 2010, 13(2): 115-118.
- [13] 宋纯清, 郑志仁, 刘涤, 等. 膜荚黄芪中的紫檀烷和异黄酮化合物 [J]. *植物学报*, 1997, 39(12): 1169-1171.
- [14] 郑善松, 王峥涛. 蒙古黄芪化学成分研究 [J]. *上海中医药大学学报*, 2011, 25(5): 89-94.
- [15] 傅立波, 陶朝阳. 茂汶黄芪化学成分研究 [J]. *解放军药学报*, 2008, 24(2): 163-165.
- [16] 罗舟, 苏明智, 颜鸣, 等. 蒙古黄芪的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(3): 458-462.
- [17] Zhang X, Geoffroy P, Miesch M, *et al.* Gram-scale chromatographic purification of beta-sitosterol. Synthesis and characterization of beta-sitosterol oxides [J]. *Steroids*, 2005, 70(13): 886-895.
- [18] Faizi S, Ali M, Saleem R, *et al.* Complete  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR assignments of stigma-5-en-3-O- $\beta$ -glucoside and its acetyl derivative [J]. *Magn Reson Chem*, 2001, 39(7): 399-405.