

## Reference

- 1 Dictionary of Chinese Materia Medica. Publishing House of Science and Technology of Shanghai, Shanghai, 1975. 1135
- 2 Yang XW. China Journal of Chinese Materia Medica, 1996, 21(1):48
- 3 Kusumoto IT *et al.* Shoyakugaku Zasshi, 1992, 46:190

**摘要** 从何首乌(*Polygonum multiflorum* Thunb.)的根中分离出 11 个化合物,根据光谱学分析分别鉴定为:大黄酚(chrysophanol, I)、大黄素甲醚(phycione, II)、大黄素(emodin, III)、 $\omega$ -羟基大黄素(citreorosein, IV)、大黄酚 8-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(chrysophanol 8-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, V)、大黄素甲醚 8-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(phycione 8-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, VI)、大黄素 8-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(emodin 8-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, VII)、决明酮 8-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(torachryson 8-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, VIII)、2,3,5,4'-四羟基芪 2-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(2,3,5,4'-tetrahydroxystilbene 2-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, IX)、没食子酸甲基酯(methylgallate, X)和吲哚-3-(L- $\alpha$ -氨基- $\alpha$ -羟基丙酸)甲酯[Indole-3-(L- $\alpha$ -amino- $\alpha$ -hydroxy propionic acid)methyl ester]。其中,化合物 XI 为新的天然产物。上述蒽醌和萘类化合物以及芦荟大黄素(aloe-emodin, XII)、大黄酸(rhein, XIII)、芦荟大黄素 8-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(aloe-emodin 8-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, XIV)、大黄酚 8-O- $\beta$ -D-(6'-O-丙酰基)吡喃葡萄糖苷(chrysophanol 8-O- $\beta$ -D-(6'-O-malonyl)glucopyranoside, XV)、番泻叶苷 A(sennoside A, XVI)、和番泻叶苷 B(sennoside B, XVII)在 100 $\mu$ mol/L 离子条件下,对重组 HIV-1(Recombinant HIV-1)蛋白酶活性无抑制作用。

**关键词** 何首乌 吲哚衍生物 吲哚-3-(L- $\alpha$ -氨基- $\alpha$ -羟基丙酸)甲酯 重组 HIV-1 蛋白酶 (1997-05-12 收稿)

## 黑参中的酚甙

兰州医学院药系(730000) 李冲\* 张承忠 刘美\*\*

**摘要** 从黑参中提取分离出 3 种酚甙化合物,经化学试验和光谱鉴定它们的结构为  $\beta$ -(3',4'-dihydroxyphenyl)ethyl-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-glucopyranoside (I), acteoside isomer (II), plantainoside C (III)。

**关键词** 黑参 酚甙 苯丙素甙

黑参 *Pedicularis decora* France. 为玄参科马先蒿属植物,药用根茎,又名太白参、太白洋参。有“补虚、健脾胃、消炎止痛、滋阴补肾、补中益气之功效,治疗身体虚弱、肾虚骨蒸、潮热关节疼痛,不思饮食”等疾病<sup>[2]</sup>。分布于陕西、甘肃、四川和湖北等省,资源丰富。本文报道 3 个酚甙的分离和结构鉴定。

3 个化合物均与三氯化铁试剂和 Molish

试剂呈阳性反应,示为酚甙类化合物。根据 MS, <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>CNMR 以及 DEPT 脉冲试验分析,化合物 I 为酚甙,II、III 为苯丙素甙。

化合物 I 为白色粉末, FAB-MS m/z: 463[M+1]<sup>+</sup>, 综合分析 MS、<sup>1</sup>H 及 <sup>13</sup>CNMR 推定分子式 C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>12</sub>。<sup>1</sup>HNMR 示有鼠李糖甲基  $\delta$ 1.12(3 H, d, J=6.3 Hz), 苯乙基 7 位

\* Address: Li Chong, Department of Pharmacy, Lanzhou Medical College, Lanzhou

李冲 男,副教授,1988 年毕业于华西医科大学药学院,获药物化学专业硕士学位。现在兰州医学院药系中草药化学教研室任教。主要从事高原中草药活性成分的研究。完成的研究工作有“藏药独一味化学成分研究”、“锁阳化学成分研究”、“藏药柳茶化学成分研究”、“互叶醉鱼草化学成分研究”、“蒙古糙苏化学成分研究”、“尖叶白蜡树化学成分研究”等。近年来在国内外期刊发表论文 15 篇。

\*\* 甘肃中医学院附属医院药剂科

质子  $\delta$ 2.70(2 H, t,  $J=7.4$  Hz), 1 个葡萄糖端基质子  $\delta$ 4.34(1 H, d,  $J=8.6$  Hz), 1 个鼠李糖端基质子  $\delta$ 5.00(1 H, brs), 3 个芳环质子, 它们其中 2 个质子的偶合常数为 1.5 Hz, 说明该两质子处于间位, 另有 2 个质子的偶合常数为 8.0 Hz, 说明应处于邻位, 双双峰的这个质子与另 2 个质子都有相关性, 1 个处于间位, 1 个处于邻位, 则该芳环为 1,3,4 三取代, 2 个羟基处于邻位的 C<sub>3</sub> 和 C<sub>4</sub> 位上。<sup>13</sup>C NMR 示有 6 个芳环碳, 2 个亚甲基碳和 12 个糖基碳, 葡萄糖 3 位碳化学位移向低场位移约 5 ppm, 说明鼠李糖联接在葡萄糖的 3 位上。综上分析, 该化合物为  $\beta$ -(3',4'-dihydroxyphenyl) ethyl-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-glucopyranoside<sup>[3,4]</sup>。

### 1 仪器和材料

核磁共振谱用 Bruker AM-400 型仪测定, D<sub>2</sub>O 为溶剂, TMS 作内标。质谱用 VG ZAB-HS 型仪测定。薄层层析硅胶 G, 柱层析硅胶(160~200 目)均为青岛海洋化工厂出品。柱层析聚酰胺为解放军 83305 部队 701 工厂产品, 聚酰胺薄膜为浙江黄岩四青生化材料厂产品。黑参 1988-10 采自甘肃兰州阿干镇, 原植物由本院药用植物教研室赵汝能

教授鉴定。

### 2 提取和分离

黑参根茎粗粉 20 kg, 用水煎煮, 水液浓缩得浸膏, 该浸膏分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯萃取, 残留物用水溶解, 经聚酰胺柱层析, 用水洗脱, 浓缩得浸膏 1 345 g, 该浸膏用丙酮冷浸提取, 得提取物 76 g, 经硅胶柱层析, 氯仿-甲醇(4:1); 氯仿-甲醇-水(22:9:1)洗脱, 聚酰胺柱层析, 乙酸乙酯-乙醇(2:1)洗脱, 反复多次, 得化合物 I 40 mg, 化合物 II 50 mg, 化合物 III 50 mg。

### 3 结构测定

化合物 I: 白色粉末, 三氯化铁和 Molish 反应均为阳性, 用硅胶薄层以氯仿-甲醇(3:1)展开, 喷 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乙醇液, 加热后显蓝色, R<sub>f</sub> 值 0.23。FAB-MS m/z: 463[M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$ : 1.12(3 H, d,  $J=6.3$  Hz, C<sub>6''</sub>-H), 2.70(2 H, t,  $J=7.4$  Hz, C<sub>7</sub>-H), 4.34(1 H, d,  $J=8.0$  Hz, C<sub>1'</sub>-H), 5.00(1 H, brs, C<sub>1''</sub>-H), 6.62(1 H, dd,  $J=8.0, 1.5$  Hz, C<sub>6</sub>-H), 6.72(1 H, d,  $J=1.5$  Hz, C<sub>2</sub>-H), 6.73(1 H, d,  $J=8.0$  Hz, C<sub>5</sub>-H); <sup>13</sup>C NMR 见表 1。

表 1 化合物 I ~ III 的 <sup>13</sup>C NMR 光谱数据(100 MHz, TMS, 在 D<sub>2</sub>O 中)

C 位	I	II	III	DEPT	C 位	I	II	III	DEPT
Aglycone					1''	102.2	102.3	102.8	CH
1	133.3	131.8	132.6	C	2''	71.4	71.4	71.1	CH
2	117.5	117.1	117.4	CH	3''	71.5	71.6	71.5	CH
3	145.1	145.3	145.1	C	4''	73.2	73.2	73.0	CH
4	143.5	143.4	143.5	C	5''	70.5	70.1	70.5	CH
5	118.0	117.8	117.9	CH	6''	17.7	18.0	18.3	CH <sub>3</sub>
6	122.4	122.2	122.4	CH	Acyl moiety				
$\alpha$	72.1	72.5	72.4	CH <sub>2</sub>	1'''	—	127.8	127.6	C
$\beta$	35.7	36.0	35.7	CH <sub>2</sub>	2'''	—	115.0	112.7	CH
Glc					3'''	—	145.4	149.5	C
1'	103.2	103.3	103.4	CH	4'''	—	148.2	149.0	C
2'	75.7	74.7	75.0	CH	5'''	—	117.7	116.2	CH
3'	81.9	83.7	83.5	CH	6'''	—	123.8	124.8	CH
4'	70.4	70.0	70.0	CH	$\alpha'''$	—	116.2	116.9	CH
5'	76.5	74.6	73.4	CH	$\beta'''$	—	147.3	148.5	CH
6'	62.0	64.8	65.0	CH <sub>2</sub>	CO	—	170.0	169.2	C
Rha					OMe	—	—	57.1	CH <sub>3</sub>

化合物 II: 类白色粉末, 三氯化铁和 Molish 反应均为阳性, 用硅胶薄层以氯仿-甲醇(3:1)展开, 喷 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乙醇液, 加热后显红色, R<sub>f</sub> 值 0.27。FAB-MS m/z: 625[M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$ : 1.14(3 H,

d,  $J=6.0$  Hz, C<sub>6''</sub>-H), 2.46(2 H, t,  $J=7.1$  Hz, C<sub>7</sub>-H), 4.28(1 H, d,  $J=8.0$  Hz, C<sub>1'</sub>-H), 5.01(1 H, brs, C<sub>1''</sub>-H), 5.83(1 H, d,  $J=16.0$  Hz,  $\alpha'''$ -H), 6.23(1 H, dd,  $J=8.0, 1.5$  Hz, C<sub>6</sub>-H), 6.41(1 H, d,  $J=1.5$  Hz, C<sub>2</sub>-

H), 6.45(1 H, d, J=5.0 Hz, C<sub>5</sub>-H), 6.55(1 H, d, J=8.0 Hz, C<sub>5</sub>-H), 6.65(1 H, d, J=1.5 Hz, C<sub>2</sub>-H), 6.95(1 H, dd, J=8.0, 1.5 Hz, C<sub>6</sub>-H), 7.08(1 H, d, J=16.0 Hz, β<sup>m</sup>-H); <sup>13</sup>CNMR 见表 1。其 <sup>1</sup>H、<sup>13</sup>CNMR 数据与文献<sup>[4]</sup>acteoside isomer 的数值一致, 故鉴定 II 为 acteoside isomer。

化合物 III: 类白色粉末, 三氯化铁和 Molish 反应均为阳性。用硅胶薄层以氯仿-甲醇(3:1)展开, 喷 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乙醇液, 加热后显红色, Rf 值 0.31。FAB-MS m/z: 639[M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>HNMR(400 MHz, D<sub>2</sub>O)δ: 0.94(3 H, d, J=5.9 Hz, C<sub>6</sub>-H), 2.68(2 H, t, J=7.0 Hz, C<sub>7</sub>-H), 3.74(3 H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.26(1 H, d, J=8.0 Hz, C<sub>1</sub>-H), 4.99(1 H, brs, C<sub>1</sub>-H), 6.30(1 H, d, J=16.0 Hz, α<sup>m</sup>-H), 6.59(1 H, dd, J=8.0, 1.5 Hz, C<sub>6</sub>-H), 6.71(1 H, d, J=1.5 Hz, C<sub>2</sub>-H), 6.72(1 H, d, J=8.0 Hz, C<sub>5</sub>-

H), 6.81(1 H, d, J=8.0 Hz, C<sub>5</sub>-H), 7.05(1 H, d, J=1.5 Hz, C<sub>2</sub>-H), 7.11(1 H, dd, J=8.0, 1.5 Hz, C<sub>6</sub>-H), 7.60(1 H, d, J=16.0 Hz, β<sup>m</sup>-H); <sup>13</sup>CNMR 见表 1。以上数据与文献<sup>[5]</sup>报道的 plantainoside C 基本相符, 故鉴定化合物 III 为 plantainoside C。

致谢: 原植物由本院药用植物教研室赵汝能教授鉴定; 质谱和核磁共振谱由兰州大学分析测试中心测定。

#### 参考文献

- 1 中国科学院西北植物研究所. 秦岭植物志. 第一卷. 种子植物第四册. 北京: 科学出版社, 1983. 349
- 2 江苏新医学院编著. 中药大辞典. 上海: 上海科学技术出版社, 1979. 376
- 3 Johann F W, et al. Phytochemistry, 1987, 26(5): 1453
- 4 Kobayashi H, et al. Chem Pharm Bull, 1987, 35(8): 3309
- 5 Miyase T, et al. Phytochemistry, 1991, 30(6): 2015

(1996-06-14 收稿)

## 牛尾蒿的化学成分研究

中国科学院昆明植物研究所植化室(650204) 易平\* 张起凤 王惠英 范多青 罗仕德

**摘要** 从牛尾蒿 *Artemisia subdigitata* 中分离提取了 5 个化合物, 经理化和光谱分析确定了 4 个化合物的结构, 分别为石竹烯醇(caryophyllenol), (4R, 5R)-石竹烯-α-氧化物, 青蒿素(artemisinin), β-谷甾醇, 最后一个为单萜过氧化物。

**关键词** 石竹烯醇 (4R, 5R)-石竹烯-α-氧化物 青蒿素 β-谷甾醇

牛尾蒿为菊科蒿属植物 *Artemisia subdigitata* Mattf., 别名茶绒, 全草入药, 藏语“普芒纳波”, “普纳”。一般生于海拔 1900~2300 m 左右。分布于东北、华北、西北及西南诸省区。有温辛、止咳、化痰、平喘、清热解毒的功能。民间用于治疗各种发烧、头痛等。其乙醇浸膏可用于治疗慢性支气管炎<sup>[1,2]</sup>。牛尾蒿的研究不多, 有人曾从中分离到 D-spathu-

lenol<sup>[3]</sup>, 我们在对牛尾蒿进行化学成分研究中, 新提取分离了 5 个化合物, 经过理化性质和 IR、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-DEPT-NMR 等光谱测定, 鉴定了 4 个化合物, 剩下的 1 个为过氧化物, 结构待定。其中石竹烯醇, 4R, 5R-石竹烯-α-氧化物, β-谷甾醇, 青蒿素为首次从该植物中分到。

### 1 仪器和材料

\* Address: Yi Ping, Department of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming  
贵阳医学院 96 届毕业生