

小升麻的化学成分研究

中国药科大学天然药物化学教研室(南京 210009) 张庆文* 叶文才 赵守训
香港中文大学中医学院 车镇涛

摘要 从毛茛科植物小升麻 *Cimicifuga acerina* (Sieb. et Zucc.) Tanaka 根茎乙醇提取物中分离鉴定了 6 个化合物。经理化及波谱分析,它们分别为 β -谷甾醇(I), 异阿魏酸(II), acerinol(III), 25-O-乙酰升麻醇(IV), 25-脱水升麻醇-3-O- β -D-吡喃木糖苷(V), 22-羟基升麻醇木糖苷(VI)。

关键词 小升麻 异阿魏酸 环菠萝蜜烷型三萜和皂苷

毛茛科升麻属多种植物的根茎在中国作为中药升麻使用,用于治疗头痛寒热、斑疹不透、脱肛、妇女崩漏等症^[1]。在欧美同属植物总状升麻 *Cimicifuga racemosa* L. 的提取物已经上市用于治疗妇女更年期综合征。为了开发我国的升麻资源及系统研究毛茛科的三萜类成分^[2,3],我们对广泛分布于我国的升麻属植物小升麻 *C. acerina* (Sieb. et Zucc.) Tanaka 的化学成分进行了研究。从中分离得到 6 个化合物,经理化常数和波谱分析,确定其分别为 β -谷甾醇(I), 异阿魏酸(II)及 4 个环菠萝蜜烷型三萜和皂苷: acerinol(III), 25-O-乙酰升麻醇(IV), 25-脱水升麻醇-3-O- β -D-吡喃木糖苷(V), 22-羟基升麻醇木糖苷(VI)。

1 仪器与材料

熔点用 X-4 显微熔点测定仪测定(温度计未校正); IR 为 Shimadzu IR-400 红外光谱测定仪测定; NMR 用 JMX-GX400 核磁共振仪测定;正离子源 FAB-MS 用 Finnigan Mat TSQ 700 质谱仪测定;柱层析硅胶(100~200目)和薄层层析硅胶 GF₂₅₄均为青岛海洋化工厂生产。

小升麻 1996年 9月采自安徽石台牯牛降自然保护区,由安徽省黄山市药检所中药室凌田心主管药师鉴定,标本存于中国药科大学生药教研室标本室。

2 提取与分离

小升麻根茎粗粉 4 kg, 95% 乙醇回流提取 3 次,提取液减压回收至浸膏状,10% 乙醇液溶解,分别用石油醚-乙酸乙酯、正丁醇萃取,得石油醚部分 8 g,乙酸乙酯部分 340 g,石油醚部分经硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱(100:0~40:60),得化合物 I、III、IV,乙酸乙酯部分硅胶柱层析,氯

仿-甲醇梯度洗脱(99:1~70:30),得化合物 II、V、VI。

3 鉴定

化合物 I: 无色针晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 135 °C~137 °C, IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 427, 2 960, 2 936, 2 866, 1 644, 1 465, 1 382, 1 062, 1 022, 958, 800。其 IR 及与 β -谷甾醇标准品的 TLC 均完全一致,故确定化合物 I 为 β -谷甾醇^[4]。

化合物 II: 黄色粉末(氯仿-甲醇), mp 214 °C~216 °C, IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 047, 2 941, 2 849, 1 694, 1 671, 1 628, 1 613, 1 512, 1 444, 1 321, 1 264, 1 207, 1 135, 1 024, 977, 817; ¹H NMR (DMSO-d₆) δ 3.80(3H, s, OCH₃), 6.21(1H, d, J=16.1 Hz, H-8), 6.95(1H, d, J=8.1 Hz, H-6), 7.07(1H, s, H-2), 7.08(1H, d, J=8.1 Hz, H-5), 7.44(1H, d, J=16.1 Hz, H-7); ¹³C NMR (DMSO-d₆) δ 55.6 (OCH₃), 112.0(C-5), 114.1(C-2), 116.3(C-6), 121.0(C-8), 127.1(C-1), 144.1(C-7), 146.7(C-3), 149.9(C-4), 167.8(C-9)。以上数据与文献报道的异阿魏酸一致^[5]。

化合物 III: 无色针晶(乙酸乙酯), mp 136 °C~139 °C, ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.89(3H, s, H-30), 0.92(1H, d, J=6.4 Hz, H-21), 0.94(3H, s, H-28), 0.96(3H, s, H-29), 1.00(3H, s, H-18), 1.26(6H, s, 26, H-27), 3.46(1H, d, brs, H-24), 3.73(1H, d, J=5.3 Hz, H-3), 4.09(1H, d, J=8.3 Hz, H-15), 4.50(1H, brd, J=9.3 Hz, H-23); ¹³C NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道的 acerinol 一致^[6]。

化合物 IV: 白色粉末(石油醚-乙酸乙酯), mp 181 °C~183 °C, ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.81(3H, s,

* Address: Zhang Qingwen, Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing

H₃-30), 0.86(3H, d, J= 6.9 Hz, H_B-21), 0.94(3H, s, H_B-28), 0.97(3H, s, H_B-29), 1.09(3H, s, H_B-18), 1.46(3H, s, H_B-26), 1.61(3H, s, H_B-27), 1.98(3H, s, COCH₃), 3.30(1H, m, H-3), 3.88(1H, s, 2H-4), 3.90(1H, d, J= 7.3 Hz, H-15), 4.37(1H, d, J= 9.3 Hz, H-23); ¹³C NMR数据见表 1 以上数据与文献报道的 25-O-乙酰升麻醇一致^[5]。

化合物 V: 白色粉末 (甲醇), mp 256 °C ~ 259 °C, ¹H NMR (C₅D₅N) δ 0.27, 0.51(各 1H, J= 3.9 Hz, H_B-19), 0.83(3H, d, J= 6.4 Hz, H_B-21), 1.05(3H, s, H_B-30), 1.12(3H, s, H_B-18), 1.16(3H, s, H_B-28), 1.31(3H, s, H_B-29), 1.82(3H, s, H_B-27), 3.50(1H, dd, J= 11.7, 4.3 Hz, H-3), 4.15(1H, s, H-24), 4.27(1H, d, J= 6.9 Hz, H-23), 4.28(1H, m, H-15), 4.86, 5.31(各 1H, brs, H_B-26), 4.87(1H, d,

J= 6.7 Hz, 1'-H of xylose); ¹³C NMR数据见表 1 以上数据与文献报道的 25-脱水升麻醇-3-O-β-D-吡喃木糖苷一致^[7]。

化合物 VI: 白色粉末 (甲醇), mp 306 °C ~ 309 °C, FAB-MS: 659[M+ Na⁺], 637[M+ H], IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3427, 2937, 2870, 1459, 1382, 1252, 1166, 1087, 1067, 1041, 986, 971; ¹H NMR (C₅D₅N) δ 0.26, 0.49(各 1H, J= 4.0 Hz, H_B-19), 1.05(3H, s, H_B-30), 1.19(3H, s, H_B-29), 1.20(3H, s, H_B-28), 1.27(3H, d, J= 6.4, H_B-21), 1.47(3H, s, H_B-27), 1.50(3H, s, H_B-26), 3.50(1H, dd, J= 11.7, 4.4 Hz, H-3), 3.74(1H, d, J= 11.2 Hz, H-24), 3.99(1H, s, H-24), 4.98(1H, s, H-23), 4.58(1H, d, J= 7.3 Hz, 1'-H of xylose); ¹³C NMR数据见表 1 以上数据与文献报道的 22-羟基升麻醇木糖苷一致^[8]。

表 1 化合物 III、IV、V、VI 的 ¹³C NMR (100 MHz) 数据

C	III ^a	IV ^a	V ^b	VI ^b	C	III ^a	IV ^a	V ^b	VI ^b
1	30.9	32.1	32.4	32.4	20	23.9	23.6	23.9	34.3
2	22.8	30.4	30.1	30.1	21	19.9	19.3	19.4	17.5
3	84.9	78.8	88.5	88.5	22	37.5	37.7	28.0	82.2
4	45.2	40.5	41.3	41.9	23	71.3	71.3	75.5	79.8
5	54.6	47.0	47.6	47.6	24	88.8	86.4	86.6	86.5
6	25.4	20.9	21.0	21.0	25	71.8	82.5	145.8	70.9
7	36.2	26.1	26.3	26.3	26	26.2	23.1	113.0	25.7
8	136.5	48.2	48.6	48.7	27	26.1	21.8	18.1	25.0
9	123.8	19.8	20.0	19.5	28	23.3	11.1	11.8	11.9
10	89.8	26.5	26.6	26.6	29	25.1	25.4	25.7	27.1
11	30.7	26.2	26.4	26.4	30	16.7	14.0	15.4	15.4
12	31.8	33.7	34.0	34.1	CH ₃ CO		22.4		
13	41.2	41.9	41.6	41.3	CH ₃ CO		170.3		
14	49.3	47.0	47.2	47.9	xy1				
15	75.1	79.6	80.3	79.9	1'			107.5	107.5
16	111.9	111.9	112.2	112.7	2'			74.9	75.5
17	57.3	58.9	59.8	56.5	3'			78.6	78.6
18	17.2	19.1	19.4	19.9	4'			71.2	71.2
19	35.6	30.9	30.8	30.8	5'			67.1	67.1

(溶剂: a CDCl₃ b C₅D₅N)

致谢: 安徽省黄山市药检所凌田心主管药师帮助采集和鉴定药材。

参考文献

1 中国药科大学,等. 中药辞海(第一卷). 北京: 中国医药科技出版社, 1993 1133
2 叶文才,等. 中国药科大学学报, 1990, 21(5): 264

3 Ye W C, *et al.* Phytochemistry, 1995, 39(4): 832
4 郭学敏. 中草药, 1997, 28(10): 584
5 Li Jianxin, *et al.* Chem Pharm Bull, 1993, 41(5): 832
6 草野源次郎,他. 药学杂志, 1976, 96(3): 321
7 Shigetoshi K *et al.* Tetrehedron, 1995, 51(4): 1143
8 Nobuko S, *et al.* Chem Pharm Bull, 1981, 29(4): 955

(1999-01-25 收稿)

敬告读者

《中草药》杂志编辑部尚存部分过刊合订本,包括: 1974~ 1976年, 1978年, 1979年, 1985年, 1986年, 1988~ 1990年, 1992~ 1994年(50元/年); 1995~ 1997年(102元/年); 1998年(120元); 1999年(130元); 1996年增刊(50元); 1997年增刊(45元); 1998年增刊(55元); 1999年增刊(70元)。欢迎来函来电订购,电话: 022- 27474913