

雪山芪的化学成分研究

李云森,陈纪军,廖心荣,王惠英,罗士德*

(中国科学院昆明植物研究所,云南 昆明 650204)

摘要:目的 研究雪山芪 *He dysarum sikkimense* Benth. ex Baker. var. *rigidum* Hand.-Mass. 的化学成分。方法 采用反复硅胶柱层析分离纯化,通过理化常数测定和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从雪山芪干燥根中分离得到 9 个化合物。根据波谱分析和理化数据,鉴定出其中 8 个化合物分别为:羽扇豆醇(lupeol, I)、4'-羟基-7-甲氧基异黄酮(isoformononetin, II)、4'-羟基-6,7-二甲氧基异黄酮(3-[4-hydroxyphenyl]-6,7-dimethoxy-4H-1-benzopyran-4-one, III)、熊果酸(ursolic acid, IV)、山萆酸- α -单甘油酯(docosanoic acid-2,3-dihydroxypropyl ester, V)、二十四烷酸(lignoceric acid, VI)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, VII)及蔗糖。结论 以上化合物均为首次从该植物中分得。

关键词: 雪山芪;豆科;异黄酮;三萜

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)06-0489-02

Studies on chemical constituents of *Hedysarum sikkimense* var. *rigidum*

LI Yun-sen, CHEN Ji-jun, LIAO Xin-rong, WANG Hui-ying, LUO Shi-de

(Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China)

Abstract Object To study the chemical constituents of *Hedysarum sikkimense* Benth. ex Baker. var. *rigidum* Hand.-Mazz. **Methods** The constituents were repeatedly separated and purified on silica gel column. They were identified and structurally elucidated by physicochemical data and spectral analysis. **Results** Nine compounds were obtained. Eight of them were lupeol (I); isoformononetin (II); 3-(4-hydroxyphenyl)-6,7-dimethoxy-4H-1-benzopyran-4-one (III); ursolic acid (IV); docosanoic acid-2,3-dihydroxypropyl ester (V); lignoceric acid (VI); β -sitosterol (VII) and sucrose (VIII). **Conclusion** All of them are isolated from this plant for the first time.

Key words *Hedysarum sikkimense* Benth. ex Baker var. *rigidum* Hand.-Mazz.; Leguminosae; isoflavones; triterpenoids

雪山芪,又名黑皮芪,为豆科岩黄芪属植物坚硬岩黄芪 *Hedysarum sikkimense* Benth. ex Baker. var. *rigidum* Hand.-Mazz. 雪山芪主要分布于云南、四川、西藏,在云南曾做中药“黄芪”使用,现在民间仍然使用。药用其根,味甘,性温,具补气健脾,消食,固表之功用。用于久病气虚,体弱多病,小儿疳积,慢性肾炎等症^[1,2]。雪山芪化学成分未见报道,为了对其质量进行评价,并为开发云南该种药用资源提供化学依据。取适量药材粗粉以 95% 乙醇冷浸,减压回收溶剂后得棕红色膏状浸出物。此粗浸出物悬浮于水中依次用乙酸乙酯、正丁醇萃取。上述两有机溶剂萃取部分经硅胶柱层析、制备薄层层析等方法,分离到 9 个化合物。经各项光谱分析、理化数据测定,并与文献对照或标准品对照,鉴定了其中的 8

个化合物。分别为 2 个异黄酮化合物: 4'-羟基-7-甲氧基异黄酮(isoformononetin, II)、4'-羟基-6,7-二甲氧基异黄酮(3-[4-hydroxyphenyl]-6,7-dimethoxy-4H-1-benzopyran-4-one, III)、2 个三萜化合物: 羽扇豆醇(lupeol, I)、熊果酸(ursolic acid, IV)和其他化合物: 山萆酸- α -单甘油酯(二十二烷酸- α -单甘油酯)(docosanoic acid-2,3-dihydroxypropyl ester, V)、二十四烷酸(lignoceric acid, VI)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, VII)及蔗糖(sucrose, VIII)。

1 材料和仪器

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定,温度未校正。比旋度用 JASCO-20 型旋光色散仪测定。元素分析用 Italy 1106 型仪。红外光谱用 Bio-Rad FTS 仪测定, KBr 压片。紫外光谱用 DRX-500 仪测定, EtOH

* 收稿日期: 2000-01-31

作者简介: 李云森(1975-),男,云南中医学院 99 届硕士研究生,现在中国药科大学药研究室攻读生药学博士研究生,主要从事中草药的化学成分研究以及中药材品质研究。

* 通讯联系人

为溶剂 EI-MS用 VG Auto Spec-3000型质谱仪测定,采用 70 eV 或 20 eV 电离源。核磁共振谱用 Bruker AM-400型测定。硅胶(100~200目)及硅胶 H 为青岛海洋化工厂出品,硅胶薄层层析用 Kiesel-gel 60 F₅₄薄板(0.2 mm, Merck)。

药材于 1998年 9月采自云南丽江,由作者鉴定,凭证标本存于云南中医学院中药鉴定教研室。

2 提取和分离

雪山芪的干燥根粗粉 2.3 kg 以 95% 乙醇冷浸(2 000 mL×4),合并浸出液,减压回收溶剂得棕红色膏状物 327 g(14.2%以生药计)。粗提物加水 150 mL 搅匀后以乙酸乙酯萃取(500 mL×3)得 40 g(1.7%)。这两部分经硅胶柱层析,加压、减压硅胶 H 柱层析,制备薄层层析,以氯仿-丙酮和氯仿-甲醇等混合溶剂为洗脱剂或展开剂,分离得到化合物 9个, I(100 mg), II(1.0 g), III(0.8 g), IV(25 mg), V(200 mg), VI(200 mg), VII(2.0 g), VIII(500 mg), IX(100 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 白色针晶(EtOAc) mp 213℃~214℃。IR, MS, ¹H, ¹³CNMR 数据与文献^[4,5]的羽扇豆醇一致,故确定 I 为羽扇豆醇。

化合物 II: 白色针晶(MeOH) MS m/z(%): 268[M⁺](100), 253[M-CH₂]⁺(15), 225(8), 132(23), 117(23), 108(19), 95(7), 80(10), 63(30) ¹HNM R(DMSO-d₆) δ 10.84(1H, br. s, 4'-OH 的氢), 8.28(1H, s, H-2), 7.95(1H, d, J=8.8 Hz, H-5), 7.48(1H, d, J=8.8 Hz, s, H-2', 6'), 6.94(1H, br. d, J=8.8 Hz, H-6), 6.92(2H, br. d, J=8.2 Hz, H-3', 5'), 6.85(1H, s, H-8), 3.75(3H, s, 7-OCH₃ 上的氢) ¹³CNMR(CD₃OD, DEPT) δ 174.7(s, C-4), 162.6(s, C-7), 159.0(s, C-9), 157.7(s, C-4'), 153.1(d, C-2), 130.1(d, C-2'; d, C-6'), 127.4(d, C-5), 124.3(s, C-3), 123.2(s, C-1'), 116.7(s, C-10), 115.2(d, C-6), 113.6(d, C-3'; d, C-5'), 102.2(d, C-8), 55.1(q, 7-OCH₃) 以上数据与文献^[6]的 4'羟基-7甲氧基异黄酮一致,故鉴定化合物 II 为 4'羟基-7甲氧基异黄酮。

化合物 III: 白色针晶(MeOH) MS m/z(%): 298[M⁺](100), 283[M-CH₂]⁺(30), 268(9), 255(17), 241(8), 227(5), 166(49), 149(30), 142(6),

132(45), 123(25), 89(38), 29(13), 69(48), 60(20) ¹HNM R(DMSO-d₆) δ 10.68(1H, br. s, 4'-OH), 8.30(1H, s, H-2), 7.50(2H, br. d, J=7.6 Hz, H-2', 6'), 7.41(1H, s, H-5), 6.98(2H, br. d, J=8.0 Hz, H-3', 5'), 6.93(1H, s, H-8), 3.86(3H, s, 7-OMe), 3.76(1H, s, 6-OMe) ¹³CNMR(CD₃OD, DEPT) δ 174.2(s, C-4), 158.9(s, C-4') 152.9(s, C-7), 152.7(s, C-2), 151.7(s, C-9), 146.9(s, C-6), 130.0(d, C-2'; d, C-6'), 124.4(d, C-3), 122.6(s, C-1'), 116.2(s, C-10), 113.6(d, C-3'; d, C-5'), 104.8(d, C-5), 102.8(d, C-8), 55.8(q, 6-OMe) 以上数据与文献^[7]的 4'羟基-6,7二甲氧基异黄酮一致,故鉴定化合物 III 为 4'羟基-6,7二甲氧基异黄酮。

化合物 IV: 白色无定形粉末 mp 282℃~283℃。Liebermann Burchard 反应阳性 MS IR 光谱数据与熊果酸标准谱对照一致,熔点相同,与熊果酸标准品共 TLC Rf 值一致,故鉴定 IV 为熊果酸。

化合物 V: 白色颗粒状结晶(石油醚) mp 84℃~85℃。IR MS NMR 数据与合成品山萘酸 α-单甘油酯一致,和同系物二十四烷酸 α-单甘油酯,二十六烷酸 α-单甘油酯相同^[7,8],故推定 V 为山萘酸 α-单甘油酯。

化合物 VI: 白色片状结晶(石油醚) mp 76℃。IR, MS 图谱与二十四烷酸标准 IR, MS 图谱相吻合。

化合物 VII: 白色针晶(EtOAc) mp 138℃。其 IR 光谱, TLC Rf 值与 β-谷甾醇标准品一致,混合熔点不下降,故鉴定 VII 为 β-谷甾醇。

参考文献:

- [1] 丽江卫生局. 丽江中草药 [M]. 昆明: 云南人民出版社, 1971.
- [2] 江苏省植物所. 新华本草纲要(第二分册) [M]. 上海: 上海科技出版社, 1988.
- [3] 云南省药材公司. 云南中药资源名录 [M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [4] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册(第 5 分册) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [5] 林立东, 秦国伟, 徐任生. 华中冬青化学成分研究(III) [J]. 中草药, 27(2): 75-76.
- [6] Pelter A, Ward R S, Gray T I. The Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of flavonoids and related compounds [J]. J Chem Soc Perkin Trans I, 1976, 23: 2475-2484.
- [7] Jha H C, Zilliken F, Broitmaier E. Carbon 13 chemical shift assignments of chromones and isoflavones [J]. Canadian J Chem, 1980, 58(12): 1211-1219.
- [8] 胡旺云, 罗士德, 蔡建勋. 大果油麻藤化学成分研究 [J]. 中草药, 1994, 25(2): 59-60.