

黄精化学成分的研究(II)

孙隆儒¹,李 铤^{2*}

(1. 山东大学药学院,山东 济南 250012; 2. 沈阳药科大学 天然药物研究室,辽宁 沈阳 110016)

摘要:目的 对黄精 *Polygonatum sibiricum* 根茎中的化学成分进行系统研究。方法 利用各种柱色谱及薄层制备色谱技术进行分离纯化,并根据理化性质及波谱(IR, UV, ¹HNM R, ¹³CNM R, ESIMS, FAB-MS)分析鉴定其化学结果。结果 从黄精干燥根茎中得到 6 个化合物和 1 组混合物,分别鉴定为:(+)-syringaresinol(I), (+)-syringaresinol-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(II), liriiodendrin(III)和(+)-pinoresinol-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷(IV),正丁基 β-D-吡喃果糖苷(V), 4', 5, 7-三羟基-6, 8-二甲基高异黄酮(VI)和黄精神经鞘苷 A, B, C(VII)。结论 首次从该属植物中分离得到了木脂素类成分,化合物 I, II, III, IV, VII 均为首次从该属植物中分得, V 和 VI 为首次从该种植物中分得。

关键词:黄精;木脂素;神经鞘苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)07-0586-03

Studies on chemical constituents of rhizome of *Polygonatum sibiricum* (II)SUN Long-ru¹, LI Xian²,

(1. College of Pharmacy, Shandong University, Jinan Shandong 250012, China; 2. Department of Natural Product, Shenyang Pharmaceutical University, Liaoning Shenyang 110016, China)

Key words *Polygonatum sibiricum* Delar. ex Redoute.; lignan; cerebroside

黄精属植物为百合科(Liliaceae)多年生草本植物,全球有 40 余种,我国约有 31 种,分布于全国各地^[1],其中黄精 *Polygonatum sibiricum* Delar. ex Redoute. 为中国药典(1995年版)一部所载中药黄精的 3 个源植物之一,药用其根茎,能补气养阴、健脾、润肺、益肾^[2],是传统常用中药之一。药理研究证明黄精具抗衰老、降血糖、显著增加冠脉血流量、抗癌等多种药理作用^[3]。前文我们曾报道从黄精(*P. sibiricum*)根茎中初步得到了 5-羟甲基糠醛、琥珀酸^[4]等成分,现又从其根茎中分得了 6 个化合物和 1 组混合药,根据理化性质及波谱数据分析,确定了它们的结构,其中 I, II, III, IV 均为首次从该属植物中分离得到的已知木脂素类成分, VII 为首次从该属植物中分得的神经鞘苷类成分, V 和 VI 为首次从该种植物中分得。

化合物 VII: 为白色粉末, mp 175 °C~182 °C, Molish 反应阳性。FAB-MS(m/z)给出 3 个分子离子峰: 791[M+Na-H], 741[M-2CH₂], 和 713[M-4CH₂], 示 VII 为 3 个同系物的混和物,其分子量均为奇数,说明该同系物均含有氮原子。¹HNM R

中, δ8.25(1H, d, J=8.4) 为官能团 NH 中的质子信号, 结合 ¹³CNM R 中羰基碳信号 δ175.7, 推断该同系物中存在酰胺基。¹HNM R 中, δ0.84(t, J=6.8, CH₃), δ1.23 和 1.71~2.15(m, CH₂), 按积分推测有 2 个 CH₃ 和 20 余个 CH₂; ¹³CNM R 中, δ22~34 之间有多个碳信号, 其中 δ28.7, 29.0 和 29.1 的信号非常强, 说明该同系物中有长的脂肪链。同时, ¹HNM R 给出一个糖的端基质子信号 δ4.90(1H, d, J=7.7), ¹³CNM R 给出一组糖的碳信号, 根据端基质子的偶合常数确定其苷键为 β-构型。结合文献^[11]分析, 推断该同系物母核部分的化学结构式如图 1 所示, 脂肪链部分的结构有待确定。该同系物为神经鞘苷类成分, 分别命名为黄精神神经鞘苷 A, B, C。

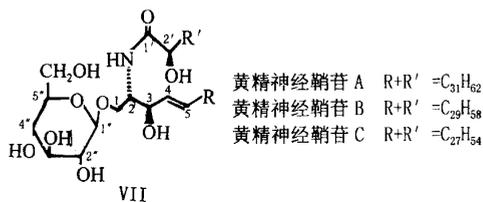


图 1 化合物 VII 和结构片段 A 的化学结构式

* 收稿日期: 2000-10-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 No30070920

作者简介: 孙隆儒,男,35岁,博士,讲师。1989年毕业于北京中医学院(现北京中医药大学),获学士学位,1989~1993年于山东医科大学任助教,1993年入沈阳药科大学药物化学专业学习,1996年获理学硕士学位,继续在该校该专业学习,1999年获博士学位。现在山东大学药学院工作,主要从事天然药物活性成分的研究与开发。

1 仪器与材料

日本 Yanaco MP-S3型显微熔点测定仪(未校正); Shimadzu UV-260型紫外-可见分光光度计; Bruker IR S-55型红外分光光度计; Bruker AC(E)-300型核磁共振光谱仪; LCQ液质联用仪, VG7070E HF质谱仪, VG-70SE核式质谱仪。各种色谱用硅胶均系青岛海洋化工厂生产。植物材料为黄精的根茎, 1996年9月份采于河北省承德县六沟乡, 经沈阳药科大学生药教研室孙启时教授鉴定为百合科黄精属植物黄精 *Polygonatum sibiricum* Deslar. ex Redoute. 的根茎

2 提取与分离

黄精干燥根茎(30 kg)粉碎后, 以90%乙醇提取3次, 提取液减压浓缩得乙醇浸膏, 加水稀释至适当体积, 依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取得到极性不同的4个部分。石油醚萃取部分(125 g)经硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮梯度洗脱, 第908~926份再经硅胶柱色谱、薄层制备色谱得化合物VII 12 mg。氯仿萃取部分(93 g)经硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮梯度洗脱, 第329~432份再经硅胶柱色谱、薄层制备色谱得化合物I 23 mg, 第225~253份再经硅胶柱色谱、薄层制备色谱得化合物VI 26 mg。正丁醇萃取部分经大孔树脂柱色谱, 得170 g, 再经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 其中118~145份、259~280份、369~395份分别经反复硅胶柱色谱、ODS柱色谱、HPLC得化合物II 17 mg, III 12 mg, IV 26 mg, V 160 mg

3 结构鉴定

化合物I: 白色粉末, mp 184 °C~186 °C (Me₂CO), 与三氯化铁-铁氰化钾反应显蓝色。MS, ¹H, ¹³CNMR光谱数据与文献^[6]对照, 鉴定化合物I为(+)-syringaresinol

化合物II: 淡黄色粉末, mp 131 °C~134 °C (MeOH), 与三氯化铁-铁氰化钾反应显蓝色。MS, ¹H, ¹³CNMR数据与文献^[7]对照, 鉴定化合物II为(+)-syringaresinol-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物III: 无色针晶, mp 255 °C~257 °C (MeOH), 与三氯化铁-铁氰化钾反应呈阴性。ESI MS (m/z): 760[M+NH₄⁺H]⁺, 724[M⁺], 581[M-162+H]⁺, 418(苷元)。¹HNMR(DMSO-d₆) δ 6.64(4H, s, arom. H), 3.74(12H, s, OCH₂×4), 4.90(1H, glc-1) ¹³CNMR(DMSO-d₆) δ 53.7(C-1, 5), 71.4(C-4, 8), 85.2(C-2, 6), 133.8(C-1', 1''), 104.3(C-2', 2'', 6', 6''), 152.7(C-3', 3'', 5', 5''),

137.2(C-4', 4''), 56.1(OCH₂×4), 102.7(glc-C-1, 1'), 74.2(glc-C-2, 2'), 76.6(glc-C-3, 3'), 70.0(glc-C-4, 4'), 77.3(glc-C-5, 5'), 61.0(glc-C-6, 6')。经与文献^[8]对照, 鉴定化合物III为liriodendrin

化合物IV: 淡黄色粉末, mp 135 °C~137 °C (MeOH), 与三氯化铁-铁氰化钾反应显蓝色。ESI MS (m/z): 700[M+NH₄⁺H]⁺, 521[M-162+H]⁺, 358[M-162×2]⁺。¹HNMR(DMSO-d₆) δ 7.14(1H, d, J=8.4 Hz, arom. H), 6.87(1H, d, J=8.4 Hz, arom. H), 6.94(1H, br. s, arom. H), 6.89(1H, br. s, arom. H), 6.74(2H, m, arom. H), 3.76(6H, s, OCH₂×2), 8.95(1H, br. s, OH)。¹³CNMR(DMSO-d₆) δ 53.8(C-1), 53.6(C-5), 71.1(C-4), 71.0(C-8), 85.3(C-2), 85.0(C-6), 132.3(C-1'), 135.2(C-1''), 110.5(C-2', 2''), 146.0(C-3'), 145.9(C-3''), 147.6(C-4'), 148.9(C-4''), 115.2(C-5'), 115.6(C-5''), 118.7(C-6'), 118.5(C-6''), 55.7(OCH₂), 55.8(OCH₂), 103.3(glc-C-1'), 73.7(glc-C-2'), 76.9(glc-C-3', 3''), 70.1(glc-C-4'), 76.0(glc-C-5'), 68.4(glc-C-6'), 100.2(glc-C-1''), 73.3(glc-C-2''), 69.7(glc-C-4''), 76.7(glc-C-5''), 61.1(glc-C-6'')与文献^[5,6]报道的光谱数据比较, 鉴定化合物IV为(+)-pinoresinol-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物V: 无色针晶(CHCl₃-MeOH), mp 152 °C~154 °C, Molish反应阴性。IR, ¹H, ¹³CNMR与文献^[10]对照, 鉴定V为正丁基-β-D-吡喃果糖苷。

化合物VI: 无色针晶, mp 167 °C~169 °C (MeOH), 与三氯化铁-铁氰化钾反应显蓝色, 与三氯化铝试剂呈黄色且有荧光。UV, ¹H, ¹³CNMR数据经与文献^[9]对照, 鉴定VI为4', 5, 7-三羟基-6, 8-二甲基高异黄酮。

化合物VII: 白色粉末, mp 175 °C~182 °C (MeOH), FAB MS (m/z): 791[M+Na-H]⁺, 741[M-2CH₂]⁺, 713[M-4CH₂]⁺。¹HNMR(pyridine-d₅) δ 8.35(1H, d, J=8.4 Hz), 0.84(6H, t, J=6.8, CH₂×2), 1.23, 1.71-2.15(m, CH₂), 4.90(1H, d, J=7.7)。¹³CNMR(pyridine-d₅) δ 70.2(C-1), 54.6(C-2), 72.3(C-3), 132.1(C-4), 132.0(C-5), 129.4(=CH), 130.7(=CH), 175.7(C-1'), 72.5(C-2'), 105.7(glc-C-1''), 75.1(glc-C-2''), 78.5(glc-C-3''), 71.5(glc-C-4''), 78.6(glc-C-5''), 62.6(glc-C-1'')。鉴定VII为黄精神经鞘苷A, B, C的混和物。

致谢: 核磁共振波谱及ESI MS由沈阳药科大

学测试中心测试,药材由沈阳药科大学学生药教研室孙启时教授鉴定

参考文献:

- [1] 徐国钧,徐璐珊.常用中药材品种整理和质量研究.南方协作组.第1册[M].厦门:福建科技出版社,1994.
- [2] 中华人民共和国药典(1995年版).一部[S].
- [3] 刘玉萍,符桂芳,曹晖.黄精玉竹及其制剂的药剂学研究进展[J].时珍国医国药,1998,9(4):371-373.
- [4] 孙隆儒,王素贤,李铁.中药黄精化学成分的研究(I)[J].中草药,1997,28(增刊):47-48.
- [5] 于德泉,杨峻山,谢晶曦编.分析化学手册(第五分册).核磁共振波谱分析[M].北京:化学工业出版社,1993.
- [6] Takeshi Deyama. The constituents of *Eucommia ulmoides*. O-LIV. I. isolation of (+)-medioresinol D- $O\beta$ -D-glucopyranoside [J]. Chem Pharm Bull, 1983, 31(9): 2993-2997.
- [7] Susumu Kitanaka, Michio Takido. Torosachryson and physcion gentiobiosides from the seeds of *Casia torosa* [J]. Chem Pharm Bull, 1984, 32(9): 3436-3440.
- [8] Hiromi Kobayashi, Hiroko Karasawa, Toshio Miyase et al. Studies of the Constituents of *Cistanchis herba*. V. isolation and structures of two new phenylpropanoid [J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33(4): 1452-1457.
- [9] Huang Pao-lin, Gan Kim-hong, Wu Ru-tong, et al. Benzoquinones, a homoisoflavanone and other constituents from *Polygonatum alte-oblatum* [J]. Phytochemistry, 1997, 44(7): 1369-1373.
- [10] 陈业高.云参化学成分的研究[J].中国中药杂志,1995,20(10):611-612.
- [11] Ryuichi Higuchi, Jian Xin Zhou, Kazuyoshi Inukai et al. Biologically active glycosides from Asteroidea. XXV III. glycosphingolipids from the Starfish *Asterias amurensis versicolor* sladen, 1, isolation and structure of six new cerebroside, asteriacerebrosides A-F, and two known cerebroside, astrocerebroside A and acanthacerebroside C [J]. Liebigs Ann Chem, 1991: 745-752.

水松叶黄酮化合物的研究

向 瑛,郑庆安,张灿奎,姚喜花,卢大炎,屠治本*

(中国科学院武汉植物研究所,湖北 武汉 430074)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)07-0588-02

水松 *Glyptostrobus pensilis* (Staunt) Koch. 为我国特有树种,杉科单种属植物,分布范围较狭窄^[1]。其叶在民间入药用于治疗风湿性关节炎、皮炎、高血压等^[2],有关其他成分的研究较少报道。为从杉科等古老子遗植物中寻找有意义的活性成分,并为杉科的植物化学系统学提供佐证,对水松叶进行了化学成分的研究

从水松叶乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分分得5种黄酮类化合物。通过测定理化常数和波谱分析,分别鉴定为槲皮素(I),槲皮素-3- $O\beta$ -D-半乳糖苷(II),槲皮素-3- $O\alpha$ -L-阿拉伯吡喃糖苷(III),槲皮素-3- $O\alpha$ -L-阿拉伯呋喃糖苷(IV),槲皮素-3- $O\beta$ -D-木糖吡喃糖苷(V)。除IV外,均为首次从该植物中分得

1 仪器与试剂

熔点用 Yanagimoto 显微熔点测定仪测定(温度计未校正)。EI-MS 以 Finnigan-4510 型质谱仪(70 eV)测定,负 FAB-MS 以 VG Autospec 3000 型质谱仪测定。核磁共振谱以 Bruker AMX-500 型核磁共振仪测定。层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产,

高效薄层板为烟台化工研究所生产。

2 提取和分离

取水松叶约 4 kg,以 95% 工业乙醇回流提取,提取液减压浓缩,浓缩物用水稀释后依次以石油醚(60℃~90℃)、乙酸乙酯、正丁醇萃取,萃取液分别减压浓缩,得石油醚部分浸膏(150 g)、乙酸乙酯部分浸膏(100 g)和正丁醇部分浸膏(200 g)。将乙酸乙酯部分经反复硅胶柱层析,氯仿-甲醇梯度洗脱,分得化合物 I~V。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色簇针状结晶 (MeOH), mp 284℃ (分解)。EIMS, ¹H, ¹³CNMR 数据与文献^[3]值一致,故鉴定化合物 I 为槲皮素。

化合物 II: 浅黄色簇针状结晶, (MeOH), mp 246℃~248℃。EIMS m/z (%): 302 (100), 273 (15), 245 (12), 229 (10), 153 (9), 137 (20)。¹HNMR (DMSO-d₆) δ 7.66 (1H, dd, J= 8.5, 2.2 Hz, H-6'), 7.52 (1H, d, J= 2.2 Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, J= 8.5 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J= 2.1 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J= 2.1 Hz, H-6), 5.37 (1H, d, J= 7.7 Hz, H-1''),

* 收稿日期: 2000-03-10

基金项目: 国家自然科学基金 No39970085 及中国科学院资环局“九五”重点资助项目

* 通讯联系人