

structure elucidation of nine new Δ^5 , Δ^8 -epidioxy sterols from four marine organisms [J]. J Org Chem, 1981, 46: 3860-3866.

[8] Kahlos K, Kangas L, Hiltunen R. Ergosterol peroxide An

active compound from *Inonotus radiatus* [J]. Planta Med, 1989, 55: 389-390.

[9] Greca M D, Monaco P, Previtera L. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. J Nat Prod, 1990, 53(6): 1430-1435.

兴安升麻的化学成分研究

张庆文¹, 叶文才^{1*}, 赵守训¹, 车镇涛^{2*}

(1. 中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009; 2. 香港中文大学中医学院, 香港)

摘要:目的 对兴安升麻 *Cimicifuga dahurica* 根茎的化学成分进行分离、鉴定。方法 采用不同的层析技术进行分离, 用 IR, MS, ¹H NMR, ¹³C NMR 和 2DNMR 等波谱技术确定化合物的结构。结果 分离鉴定了 10 个化合物: 升麻醇(I), 24-表-7, 8-去氢升麻醇 3-O β -D-吡喃木糖苷(II), 7, 8-去氢升麻醇 3-O β -D-吡喃木糖苷(III), 25-O-乙酰基-7, 8-去氢升麻醇 3-O β -D-吡喃木糖苷(IV), 3-arabinosyl-24-O-acetylhydroshengmanol 15-glucoside(V); 异阿魏酸(VI), (E)-3-(3'-甲基-2'-亚丁烯基)-2-吡啶酮(VII), 蔗糖(VIII), β -谷甾醇(IX)和豆甾醇葡萄糖苷(X)。结论 化合物II, III, IV 和 X 为首次从兴安升麻中分离得到。

关键词: 毛茛科; 兴安升麻; 环波萝蜜烷型三萜; 皂苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)08-0683-03

Studies on chemical constituents of *Cimicifuga dahurica*

ZHANG Qing-wen¹, YE Wen-cai¹, ZHAO Shou-xun¹, CHE Zhen-tao²

(1. Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China;

2. School of Chinese Medicine, Chinese University of Hong Kong, China)

Abstract **Object** To isolate and identify the chemical constituents from the rhizome of *Cimicifuga dahurica* (Turcz.) Maxim. **Methods** The different chromatographic techniques were used to isolate ten constituents, and the spectral methods, such as IR, MS, ¹H NMR, ¹³C NMR and 2DNMR, were used to identify the structures. **Results** Their structures were identified as cimigenol (I), 24-*epi*-7, 8-didehydrocimigenol 3-O β -D-xylopyranoside (II), 7, 8-didehydrocimigenol 3-O β -D-xylopyranoside (III), 25-O-acetyl-7, 8-didehydrocimigenol 3-O β -D-xylopyranoside (IV), 3-arabinosyl-24-O-acetylhydroshengmanol 15-glucoside (V), isoferulic acid (VI), (E)-3-(3'-methyl-2'-butenylidene)-2-indolinone (VII), sucrose (VIII), β -sitosterol (IX) and stigmasterol 3-O β -D-glucopyranoside (X), respectively. **Conclusion** Compounds II, IV, X are isolated for the first time from the title plant.

Key words Ranunculaceae; *Cimicifuga dahurica* (Turcz.) Maxim.; cycloartane triterpene; saponins

毛茛科升麻属多种植物的根茎在我国传统中药中作为治疗妇女崩漏、子宫下坠等症的妇科良药^[1]。在欧洲, 升麻属植物总状升麻 *Cimicifuga racemosa* (Turcz.) Maxim. 也用于治疗妇女更年期综合症, 其提取物制成的产品 REMIFEMIN® 已在欧美上市^[2,3]。最近研究表明升麻提取物能阻卵巢切除大鼠的骨丢失, 说明升麻提取物可预防和治疗绝经妇女的骨质疏松症^[4]。因此, 从资源丰富的传统中药升麻中开发治疗妇女更年期综合症及绝经妇女的骨质疏

松症的药物, 具有广阔的前景。

本研究小组在对小升麻 *C. acerina* (Sieb. et Zucc.) Tanaka 化学成分研究的基础上^[5,6], 现对《中华人民共和国药典》收载的升麻品种兴安升麻 *C. dahurica* (Turcz.) Maxim 的化学成分进行了研究。从兴安升麻根茎的乙醇提取物中分离得到了 10 个化合物, 通过化学和波谱分析鉴定它们的结构分别为升麻醇(cimigenol, I), 24-表-7, 8-去氢升麻醇 3-O β -D-吡喃木糖苷(24-*epi*-7, 8-didehy-

* 收稿日期: 2002-02-02

作者简介: 张庆文, 男, 浙江人, 2000年毕业于中国药科大学, 获博士学位, 现在美国 Arizona State University 作博士后研究。

* 通讯作者 Tel (025) 5322132 E-mail chywc@yahoo.com.cn

drocimigenol 3-*O*-β-*D*-xylopyranoside, II), 7, 8-去氢升麻醇 3-*O*-β-*D*-吡喃木糖苷 (7, 8-didehydrocimigenol 3-*O*-β-*D*-xylopyranoside, III), 25-*O*-乙酰基-7, 8-去氢升麻醇 3-*O*-β-*D*-吡喃木糖苷 (25-*O*-acetyl-7, 8-didehydrocimigenol 3-*O*-β-*D*-xylopyranoside, IV), 3-*O*-α-*L*-arabinosyl-24-*O*-acetylhydroshengmanol 15-*O*-β-*D*-glucospyranoide (V), 异阿魏酸 (isoferulic acid, VI), (*E*)-3-(3'-甲基-2'-亚丁烯基)-2-吲哚酮 [(*E*)-3-(3'-methyl-2'-butenylidene)-2-indolinone, VII], 蔗糖 (sucrose, VIII), β-谷甾醇 (β-sitosterol, IX) 和豆甾醇葡萄糖苷 (stigmasterol 3-*O*-β-*D*-gluco-pyranoside, X) 其中化合物II , III , IV 和X 为首次从兴安升麻中分得。

1 仪器与材料

熔点用 Leica GalenIII型显微熔点测定仪测定, 温度计未校正; IR光谱用 Shimadzu IR-400测定; NMR用 JEOL JNM-EX400型核磁共振仪测定; FAB-MS用 Finnigan MAT TSQ 7000型质谱仪测定; ESI-MS用 Fisons VG Quattro 质谱仪测定。 ODS (10~ 40μ m) 硅胶 G60F254薄层预制板和 RP-18E254 S薄层预制板为 Merck 公司产品; 柱层析用硅胶 H(100~ 200目) 为青岛海洋化工厂产品; 葡萄糖, 阿拉伯糖和木糖标准品购自 Sigma公司。

兴安升麻 *C. dahurica* (Turcz.) Maxim. 根茎于 1996年 9月采自吉林省延吉市, 由吉林延边医学院肖慧中老师帮助采集并鉴定。

2 提取和分离

兴安升麻根茎粗粉 4. 0 kg, 95%乙醇热回流提取 3次, 每次 3 h, 合并提取液, 减压回收至流浸膏, 用 10%左右的乙醇溶解, 分别用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 得到石油醚萃取物 30 g, 乙酸乙酯萃取物 110 g和正丁醇萃取物 100 g。

石油醚萃取物经硅胶柱反复柱层析 (石油醚-乙酸乙酯系统梯度洗脱) 得到化合物I (50 mg), VII (30 mg), IX (110 mg)。

乙酸乙酯萃取物和正丁醇萃取物合并, 经硅胶柱 (氯仿-甲醇系统梯度洗脱) 和 ODS柱 (甲醇-水= 3: 7~ 9: 1) 反复柱层析, 得到化合物II (400 mg), III (80 mg), IV (230 mg), V (3. 2 g), VI (200 mg), VIII (4. 0 g), X (60 mg)。

3 鉴定

化合物I : 无色针晶 (甲醇): mp 232℃~ 234℃; ¹³CNMR数据见表 1; IR, ¹H, ¹³CNMR数据与文献报道的升麻醇一致^[7]。

化合物II : 白色粉末 (甲醇); ¹³CNMR数据见表 1; ¹H, ¹³CNMR数据与文献报道的 24-表-7, 8-去氢升麻醇 3-*O*-β-*D*-吡喃木糖苷一致^[8]。

化合物III: 白色粉末 (甲醇); ¹³CNMR数据见表 1; FAB-MS, ¹H, ¹³CNMR数据与文献报道的 7, 8-去氢升麻醇 3-*O*-β-*D*-吡喃木糖苷一致^[9]。

表 1 化合物I ~ VI的碳谱数据 (C _s D ₅ N, δ)						
碳位	I	II	III	IV	V	VI
1	32. 5	30. 3	30. 6	30. 6	32. 5	32. 8
2	30. 9	29. 5	29. 8	29. 8	29. 9	30. 1
3	77. 8	88. 3	88. 4	88. 4	88. 5	88. 7
4	40. 9	40. 4	40. 7	40. 7	41. 3	41. 4
5	47. 3	42. 7	42. 9	42. 8	47. 4	47. 9
6	21. 2	21. 7	22. 0	22. 0	21. 1	21. 6
7	27. 0	114. 2	114. 4	114. 4	26. 6	26. 8
8	48. 6	148. 1	148. 6	147. 9	48. 3	49. 4
9	19. 8	21. 2	21. 6	22. 0	20. 7	20. 4
10	26. 7	28. 2	28. 7	28. 7	27. 1	26. 8
11	26. 4	25. 5	25. 8	25. 8	40. 8	25. 9
12	33. 9	33. 9	34. 3	34. 2	72. 7	33. 0
13	41. 7	41. 1	41. 5	41. 5	47. 4	42. 2
14	47. 1	50. 8	50. 8	50. 7	47. 8	47. 8
15	80. 1	79. 7	78. 3	78. 3	79. 8	95. 2
16	111. 8	112. 4	112. 4	112. 8	112. 2	103. 0
17	59. 4	60. 6	59. 6	59. 4	59. 8	59. 7
18	19. 4	21. 6	21. 9	21. 6	11. 8	20. 4
19	31. 2	28. 3	28. 4	28. 4	30. 8	31. 3
20	23. 9	23. 4	24. 3	24. 1	24. 0	27. 2
21	19. 4	19. 6	20. 1	19. 8	20. 9	23. 2
22	38. 0	29. 5	38. 3	38. 0	38. 8	32. 3
23	71. 7	73. 8	71. 2	72. 1	71. 7	76. 2
24	90. 0	84. 0	90. 4	86. 9	90. 0	78. 4
25	70. 8	68. 6	72. 3	83. 3	70. 9	72. 7
26	26. 2	30. 7	27. 3	23. 7	25. 6	28. 5
27	25. 2	25. 8	26. 0	21. 8	25. 8	27. 1
28	11. 7	18. 5	18. 7	18. 7	11. 9	12. 8
29	26. 0	25. 9	25. 7	26. 0	26. 0	25. 9
30	14. 7	14. 3	14. 6	14. 6	15. 3	15. 5
Ac				22. 6		21. 2
Ac				170. 2		171. 4
xy1/ara 1'		107. 4	107. 7	107. 6	107. 2	107. 3
2'		75. 5	75. 7	75. 7	72. 7	72. 8
3'		78. 5	78. 8	78. 8	74. 4	74. 5
4'		71. 2	71. 4	71. 4	69. 2	69. 3
5'		67. 0	67. 3	67. 3	66. 4	66. 6
glc 1''						105. 4
2''						75. 2
3''						78. 1
4''						70. 0
5''						78. 3
6''						61. 5

化合物IV: 白色粉末 (甲醇); ¹³CNMR数据见表 1。 FAB-MS, ¹H, ¹³CNMR数据与文献报道的 25-*O*-乙酰基-7, 8-去氢升麻醇 3-*O*-β-*D*-吡喃木糖苷一致^[9]。

化合物V : 白色粉末 (甲醇), mp 218℃~ 220

°C; ESI-MS m/z 843 $[M+H]^+$; 1H NMR(C_5D_5N) δ 0.36和 0.63(each 1H, $J=4.0$ Hz, H-9), 0.99(3H, d, $J=6.4$ Hz, H-21), 1.02(3H, s, H-30), 1.21(3H, s, H-18), 1.24(3H, s, H-29), 1.25(3H, s, H-28), 1.34(3H, s, H-26), 1.52(3H, s, H-27), 2.29(3H, s, CH_3CO), 3.43(3H, dd, $J=11.6, 3.2$ Hz, H-3), 4.28(1H, s, H-15), 4.52(1H, brd, $J=8.8$ Hz, H-23), 4.97(1H, s, H-24), 4.71(1H, d, $J=7.0$ Hz, arabinose H-1'), 4.89(1H, d, $J=8.0$ Hz, glucose H-1''); ^{13}C NMR数据见表 1 化合物V 盐酸水解得到次生苷元升麻醇、葡萄糖和阿拉伯糖 以上数据与文献报道的 3-O- α -L-arabinosyl-24-O-acetylhydroshengmanol 15-O- β -L-glucopyranoside一致^[10]。

化合物VI: 黄色粉末(氯仿-甲醇);其理化性质与波谱数据与文献报道的异阿魏酸一致^[7]。

化合物VII: 黄色粉末(甲醇);其理化性质与波谱数据与文献报道的 (*E*)-3-(3'-甲基-2'-亚丁烯基)-2-吡啶酮一致^[7]。

化合物VIII: 白色砂晶(甲醇);味甜;其理化性质与波谱数据与文献报道的蔗糖一致^[11]。

化合物IX: 无色针晶(石油醚-乙酸乙酯)。其理化性质与波谱数据与文献报道的 β -谷甾醇一致^[12]。

化合物X: 白色粉末(甲醇), FAB-MS m/z 613 $[M+K]^+$, 1H 和 ^{13}C NMR数据与文献报道的豆甾醇 3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷一致^[12]。

致谢: 感谢香港科技大学化学系的 Laura Cao 博士帮助测试 FAB-MS, 吉林延边医学院肖慧中老师帮助采集和鉴定药材。

参考文献:

- [1] 中国药科大学. 中药辞海 [M]. 第一卷. 北京: 中国医药科技出版社, 1993.
- [2] Larry H. Hamischfeger G. Düker E. Untersuchgen zur endokrinen Wirksamkeit von Inhaltsstoffen aus *Cimicifuga racemosa* [J]. Planta Med, 1985, 51(4): 316-319.
- [3] Düker E M, Kopanski L, Larry H, *et al.* Effects of extracts from *Cimicifuga racemosa* on gonadotropin release in menopausal women and ovariectomized Rats [J]. Planta Medica, 1991, 57(5): 420-424.
- [4] Li JX, Kadota S, Li H Y, *et al.* Effects of *Cimicifugae Rhizoma* on serum calcium and phosphate level in low calcium dietary rats and on bone mineral density in *Ovariectomized Rats* [J]. Phytomedicine, 1996/1997, 3(4): 379-384.
- [5] 张庆文, 叶文才, 赵守训, 等. 小升麻的化学成分研究 [J]. 中草药, 2000, 31(4): 252-253.
- [6] Zhang Q W, Ye W C, Che C T, *et al.* A new cycloartane saponin from *Cimicifuga acerina* [J]. J Asia Nat Prod Res, 1999, 2: 45-49.
- [7] Kusano G, Idoji M, Sogoh Y, *et al.* A new xyloside from the aerial parts of *Cimicifuga simplex* Wormsk [J]. Chem Pharm Bull, 1994, 42(5): 1106-1108.
- [8] Li J X, Kadota S, Hattori M, *et al.* Constituents of *Cimicifugae Rhizoma*. I. Isolation and characterization of ten new cycloartenol triterpenes from *Cimicifuga heracleifolia* Komarov [J]. Chem Pharm Bull, 1993, 41(5): 832-836.
- [9] Kusano A, Takahira M, Shibano M, *et al.* Studies on the constituents of *Cimicifuga* Species. XXVI. Twelve new cycloartanol glycosides from the under ground parts of *Cimicifuga simplex* Wormsk [J]. Chem Pharm Bull, 1999, 47(4): 511-519.
- [10] Sakurai N, Koeda M, Inoue T, *et al.* Studies on the chinese crude drug "Shoma" VIII. Two new triterpenol bisdesmosides, 3-arabinosyl-24-O-acetylhydroshengmanol-15-Glucoside and 3-Xylosyl-24-O-acetylhydroshengmanol-15-Glucoside, from *Cimicifuga dahurica* [J]. Chem Pharm Bull, 1994, 42(1): 48-52.
- [11] 李从军. 二种升麻属植物化学成分研究 [D]. 北京: 中国药科学院药用植物资源开发研究所, 1994.
- [12] 王俊儒, 彭树林, 王明奎, 等. 大火草根部的化学成分 [J]. 植物学报, 1999, 41(1): 107.

黄花败酱中酰化新皂苷的分离与鉴定

杨波¹, 沈德凤¹, 亓新², 陈英杰^{3*}

(1. 佳木斯大学化学与药学院, 黑龙江 佳木斯 154003; 2. 佳木斯制药厂, 黑龙江 佳木斯 154004; 3. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110015)

摘要: 目的 研究黄花败酱根及根茎的化学成分。方法 用大孔树脂纯化、硅胶柱层析和高效液相层析分离, 根据化学反应和 UV、IR、NMR(1H , ^{13}C , DEPT, HMQC, HMBC)光谱数据分析鉴定了结构。结果 从黄花败酱根与根茎的丙酮提取液中分离出 1 个化合物, 鉴定为: 常春藤皂苷元-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 3')-(2'-O-乙酰基)- α -L-阿拉伯吡喃糖苷。结论 此化合物是一个新的皂苷类化合物。

关键词: 黄花败酱; 化学成分; 皂苷

* 收稿日期: 2001-10-12

作者简介: 杨波(1962-), 女, 辽宁铁岭人, 副教授, 硕士, 1984年毕业于沈阳药学院, 1998年获沈阳药科大学理学硕士学位, 主要从事天然药物活性成分的研究与开发。