

26), 15.8(C-24), 14.4(C-27)。EI-MS( $m/z$ ): 456 [ $M^+$ ], 248, 207, 203, 189。以上氢谱、碳谱、质谱数据与文献报道<sup>[3]</sup>的白桦脂酸基本一致。

化合物 : 白色粉末, mp 217 ~ 219 。以上质谱、氢谱、碳谱数据与文献报道<sup>[3]</sup>的羽扇豆醇基本一致。

化合物 : 棕色粉末, mp 172 ~ 174 。  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> = + 15 (CH<sub>3</sub>OH, c, 0.13)。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  156.6(C-9), 156.3(C-5), 155.8(C-7), 144.5(C-3), 144.5(C-4), 130.6(C-1), 118.1(C-2), 115.0(C-5), 114.5(C-6), 98.5(C-10), 95.1(C-6), 94.1(C-8), 78.1(C-2), 65.0(C-3), 28.2(C-4)。以上碳谱数据与文献报道<sup>[4]</sup>的(+)-儿茶素基本一致。

### 5 讨论

Ratnayake 等报道  $\beta$ 胡萝卜素对肺癌 A-549、乳腺癌 MCF-7、结肠癌 HT-29 的 LC<sub>50</sub> 值为 4.73, 44.39, 0.44  $\mu$ g/mL<sup>[5]</sup>。另有文献<sup>[6,7]</sup>报道, 羽扇豆醇对鼠淋巴白血病 P-388 和 Walker 256 肿瘤体系有细胞毒作用, Shun-ichi 等研究认为羽扇豆醇的抗癌活性与其选择性抑制拓扑异构酶的催化活性, 从而阻止 DNA 解旋有关<sup>[8]</sup>。尤其值得关注的是白桦脂酸。1995 年 Centofanti 报道其特异性抗黑素瘤有效; Fulda 近年来的研究表明白桦脂酸可能成为对神经外胚层肿瘤(包括神经母细胞瘤、成神经管细胞瘤、成胶质细胞瘤、尤因瘤)和黑素瘤的有效新制剂, 并研究了其作用机制<sup>[9]</sup>; Setzer 等实验得到白桦脂酸对 Hep-G2 和 MDA-MB-231 肿瘤细胞株的 LC<sub>50</sub> 值分别为 34.0, 9.61  $\mu$ mol/L<sup>[10]</sup>。结合已有资料及初

筛结果, 认为白桦脂酸可能为细胞毒活性主要成分。长柄梭罗体外细胞毒活性具体由何种成分引起, 抑或各成分间的协同作用, 尚待进一步证实。

### References:

[1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Reipulicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus. 2(1). Beijing: Science Press, 1984.

[2] Hisashi K, Noriko S, Akiko H, et al. Sterol glucoside from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351-2355.

[3] Sholichin M, Yamasaki K, Kasai R, et al. <sup>13</sup>C-NMR nuclear magnetic resonance of lupane-type triterpenes, lupeol, betulin and betulinic acid [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(3): 1006-1008.

[4] Jeannette M, Anna R B, Ivano M. Phytochemical investigations of *Licania* genus. Flavonoids and triterpenoids from *Licania pitierii* [J]. *Pharm Acta Helv*, 1995, 70(3): 223-226.

[5] Ratnayake S, Fang X P, Anderson J E, et al. Bioactive constituents from the twigs of *Asimina Parviflora* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(10): 1462-1467.

[6] Miles D H, Kokpol U. Tumor inhibitors. 2. Constituents and antitumor activity of *Sarracenia flava* [J]. *J Pharm Sci*, 1976, 65(2): 284-285.

[7] Sheth K, Bianchi E, Wiedhopf R, et al. Antitumor agents from *Alnus oregona* (Betulaceae) [J]. *J Pharm Sci*, 1973, 62(1): 139-140.

[8] Wada S, Iida A, Tanaka R. Screening of triterpenoids isolated from *Phyllanthus flexuosus* for DNA topoisomerase inhibitory activity [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(12): 1545-1547.

[9] Fulda S, Debatton, K M. Betulinic acid induces apoptosis through a direct effect on mitochondria in neuroectodermal tumors [J]. *Med Pediatr Oncol*, 2000, 35(6): 616-618.

[10] Setzer W N, Setzer M C, Bates R B, et al. Biologically active triterpenoids of *Syncarpia glomulifera* bark extract from Paluma, north Queensland, Australia [J]. *Planta Med*, 2000, 66(2): 176-177.

## 黄花败酱化学成分

姜泓<sup>1</sup>, 初正云<sup>1</sup>, 王虹霞<sup>2</sup>, 李琳<sup>1\*</sup>, 刘云峰<sup>1\*\*</sup>

(1. 辽宁中医学院, 辽宁 沈阳 110032; 2. 营口中药厂, 辽宁 营口 115003)

摘要: 目的 自黄花败酱 *Patrinia scabiosaeifolia* Fisch. 的全草中分离得到一个新化合物。方法 利用各种色谱技术进行分离纯化, 通过理化方法及光谱分析(UV, IR, HRMS, ESI-MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FGCOSY, DEPT, FGHMQC, FGHMBC)鉴定化学结构。结果 鉴定为齐墩果酸-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ -L-阿拉伯吡喃糖苷(3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl oleanolic acid)。结论 该化合物是一新的皂苷类化合物。

关键词: 黄花败酱; 皂苷

中图分类号: R 284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)11-0978-03

黄花败酱系败酱科败酱属植物黄花败酱 *Partrinia scabiosaefolia* Fisch. 的根或带根全草。具有清热解毒, 排脓破瘀这功效, 可用于治疗肠痈, 下痢, 赤白带下, 产后淤滞腹痛, 目赤肿痛, 痈肿疥癣等症<sup>[1]</sup>。迄今为止, 从黄花败酱地下部分的挥发油中共分离鉴定出 9 个化合物, 从根中分得 2 个香豆素, 11 个环烯醚萜, 15 种五环三萜皂苷, 除此而外, 黄花败酱根中还含有  $\beta$ -谷甾醇及其苷、鞣质和微量生物碱。八十年代末开始, 南朝鲜和日本学者先后从黄花败酱种子中分离出 7 种新皂苷, 最近又从黄花败酱的地上部分分离出芦丁等 5 种化合物<sup>[2]</sup>。为了进一步开发和利用资源, 我们对其化学成分进行了研究, 结果从黄花败酱的全草中分离出一个化合物。用化学方法及光谱方法鉴定为齐墩果酸-3-O- $\beta$ D-葡萄糖吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ L-阿拉伯吡喃糖苷(3-O- $\beta$ D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ L-arabinopyranosyl oleanolic acid)。

化合物 是白色粉末(氯仿-甲醇), mp 224 ~ 226<sup>o</sup>。Liebermann-Burchard 与 Molish 反应均阳性。酸水解, 乙醚萃取物与齐墩果酸共薄层只有一个斑点。水解液经 PC 检出葡萄糖和阿拉伯糖。提示该化合物是一个三萜皂苷。HRMS 显示  $m/z$  749.9089 [ $M$ ]<sup>+</sup> (calc. 749.9573), 分子式为  $C_{41}H_{65}O_{12}$ , 不饱和度为 9。ESI-MS ( $m/z$ ): 768.1 [ $M + H + NH_3$ ]<sup>+</sup>, 750.9 [ $M + H$ ]<sup>+</sup>, 732.9 [ $M + H - H_2O$ ]<sup>+</sup>, 570.8 [ $M + H - H_2O - glc$ ]<sup>+</sup>, 439.1 [苷元+H- $H_2O$ ]<sup>+</sup>。UV (MeOH)  $\lambda_{max}$  (nm): 只有末端吸收。IR  $\nu_{max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 3 400, 3 350(OH), 1 680(COOH), 1 640(C=C), 1100 ~ 1000(糖骨架)。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $C_5D_5N$ , TMS 内标)  $\delta$ : 中有 7 个甲基 0.80 (3H, s), 0.83 (3H, s), 0.96 (3H, s), 0.99 (6H, s), 1.28 (6H, s); 一个烯质子 (5.47, m); 二个糖的端基氢  $\delta$  5.35 (1H, d,  $J = 7.57$  Hz, glc, H-1), 4.75 (1H, d,  $J = 7.25$  Hz, ara, H-1), 确定葡萄糖为  $\beta$ D-苷键、阿拉伯糖为  $\alpha$ L-苷键。<sup>13</sup>C-NMR 谱中有一个羰基峰  $\delta$ : 180.2; 在 90 ~ 110 区间有两个信号  $\delta$ : 107.4, 106.4 ppm 也证明含两个糖; 把此物的<sup>13</sup>C-NMR 数据与齐墩果酸皂苷元标准图谱<sup>[3]</sup>比较, 只有 C-3 峰由 73.7 向低场位移至 88.7, 说明此苷为由两个糖组成的单糖链皂苷。在 HMB C 谱中见到  $\delta$  4.75 的 ara. H-1 与苷元的 C-3 88.7 峰相关; 5.35 的 glc. H-1 与 ara. 的 C-3 84.2 峰相关, 证明葡萄糖是末端糖以 C-1 与阿拉伯糖的 C-3 相连, 阿拉伯糖以 C-1 与苷元的 C-3 相连。综上所述, 此化合物的结构是齐墩

果酸-3-O- $\beta$ D-葡萄糖吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ L-阿拉伯吡喃糖苷(3-O- $\beta$ D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ L-arabinopyranosyl oleanolic acid), 是一个新的化合物。化合物的化学结构式见图 1。

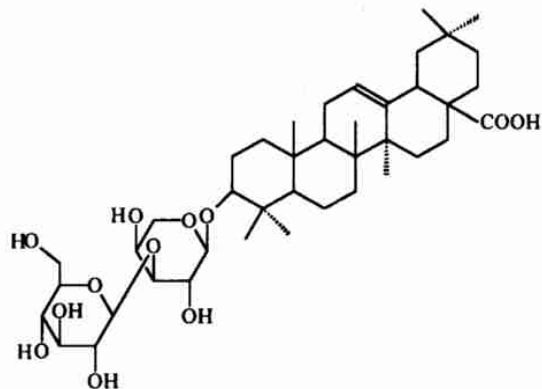


图 1 化合物的结构

Fig. 1 Structures of compound

## 1 仪器与试剂

1.1 仪器: 熔点测定采用 XT-4 双目体视显微熔点测定仪(温度计未校正)。750 型可见-紫外分光光度计; 红外光谱仪为 IR-247 型岛津红外分光光度计(KBr 压片); 核磁共振氢谱用 ARX-300 型核磁共振仪测定; 核磁共振碳谱用 AX-300 型核磁共振仪测定; VG ZAB-2F 型和 Autospec-Ultima ETOF 质谱仪。

1.2 试剂与材料: 柱层色谱及薄层色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产, 氯仿、甲醇、乙醚、醋酸乙酯、正丁醇均为分析纯。D<sub>101</sub> 大孔吸附树脂天津南开大学化工厂生产。

1.3 生药来源与鉴定: 黄花败酱采自辽宁省桓仁县由辽宁中医学院中药学鉴定教研室翟延群教授鉴定, 现保存在中药系鉴定教研室。

## 2 提取与分离

取黄花败酱全草 10 kg, 用 70% 乙醇回流提取 3 次(2, 2, 1 h), 回收乙醇, 得浸膏, 加水溶解, 分别用乙醚、正丁醇萃取 3 次, 除去溶液, 得乙醚部分和正丁醇部分。取正丁醇部分 D<sub>101</sub> 大孔吸附树脂柱, 分别以水、30% 乙醇、60% 乙醇、85% 乙醇、乙醇依次洗脱, 回收溶液, 得 30% 乙醇提取物、60% 乙醇提取物、85% 乙醇提取物及乙醇提取物, 合并 60%、85% 乙醇提取物, 用硅胶柱层析分离, 用氯仿、氯仿-甲醇梯度洗脱, 以 500 mL 为一个保留体积, 在洗脱液为 10:1 部分得一化合物, 经过制备性薄层进一步纯化, 得一化合物经鉴定为齐墩果酸-3-O- $\beta$ D-葡萄糖吡

喃糖基(1→3)- $\alpha$ -L-阿拉伯吡喃糖苷(3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1→3)- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl oleanolic acid)。

3 鉴定

化合物 是白色粉末(氯仿-甲醇): mp 224 ~ 226 。Liebermann-Burchard 与 Molish 反应均阳性。UV  $\lambda_{max}$ (MeOH) (nm): 只有末端吸收。IR  $\nu_{max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 3 400, 3 350(OH), 1 680(COOH), 1 640(C=C), 1100 ~ 1000(糖骨架)。 $^1H$ -NMR(300 MHz,  $C_5D_5N$ , TMS 内标)  $\delta$  8.71(COOH, s), 5.47(1H, m, H-12), 5.35(1H, d,  $J$ = 7.57 Hz, glc-H-1), 4.75(1H, d,  $J$ = 7.25 Hz, ARA, H-1), 0.80 ~ 1.28(7  $\times$  3H, s, 7  $\times$  CH<sub>3</sub>)。  $^{13}C$ -NMR(300 MHz,  $C_5D_5N$ , TMS 内标)  $\delta$ : C-1 ~ C-30: 38.9, 26.7, 88.7, 39.7, 56.0, 18.6, 33.3, 39.8, 48.1, 37.1, 23.8, 122.6, 144.9, 42.2, 28.2, 23.8, 46.7, 42.1, 46.5, 31.0, 34.3, 33.3, 28.8, 17.0, 15.6, 17.5, 26.2, 18.0.2, 33.3, 23.8。葡萄糖 C-1 ~ C-6: 106.4, 75.8, 78.4, 71.8, 78.7, 62.8。阿拉伯糖 C-1 ~ C-5: 107.4, 72.0, 84.2, 69.4, 67.0。EIS-MS( $m/z$ ): 768.1[ $M + H +$

$NH_3$ ]<sup>+</sup>, 750.9[ $M + H$ ]<sup>+</sup>, 732.9[ $M + H - H_2O$ ]<sup>+</sup>, 570.8[ $M + H - H_2O - glc$ ]<sup>+</sup>, 439.1[苷元+  $H - H_2O$ ]<sup>+</sup>。取化合物 10 mg, 加 7% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-乙醇液 10 mL 水解 4 h, 挥去乙醇, 用乙醚萃取 4 次, 萃取物与齐墩果酸共薄层只有一个斑点。水解母液用 BaCO<sub>3</sub> 中和, 过滤, 滤液浓缩, 与各种标准糖点同一滤纸上进行上行纸色谱, 以正丁醇-醋酸-水(4 1 5 上层)和水饱和的苯酚进行二次展开, 邻苯二甲酸-苯胺显色, 检出葡萄糖 Rf= 0.45, 阿拉伯糖 Rf= 0.59。故鉴定为类为齐墩果酸-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖基(1→3)- $\alpha$ -L-阿拉伯吡喃糖苷(3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1→3)- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl oleanolic acid)。

References:

[1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1977.  
[2] Kang S S, Kim J S, Kim Y H, *et al.* A triterpenoid saponin from *Patrinia scabiosaeifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1997, 60 (10): 1060-1062.  
[3] Yu D Q. *Handbook for Analytical Chemistry* ( ) *NMR Spectrum Analysis* 分析化学手册( ) 核磁共振波谱分析 [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1989.

宽苞十大功劳茎中生物碱的研究

纪秀红, 裴茂伟, 田景民, 阎玉凝, 李家实\*  
(北京中医药大学中药学院, 北京 100102)

小檗科十大功劳属植物在世界上有 100 多种, 在我国有近 40 个种, 主要分布于长江以南各省。本属植物绝大多数入药, 有清热解毒、消炎止痛、燥湿泻火、清肝明目之功效, 民间应用历史悠久。该属植物为多年生小灌木, 资源丰富, 产量大。十大功劳属植物的化学成分主要是生物碱类<sup>[1]</sup>, 具有抗菌、消炎、抗病毒、抗癌<sup>[2~5]</sup>、抗心率失常、降血糖、抗血小板聚集、松弛平滑肌等作用, 而且 *Mahonia aquifolium* Nutt. 的提取物治疗牛皮癣疗效确切<sup>[6]</sup>, 受到国内外广泛的关注。宽苞十大功劳 *M. eurybracteata* Takeda 资源丰富, 目前尚未见研究报道。本文报道从宽苞十大功劳茎的乙醇提取物中分离出 5 个生物碱化合物, 根据波谱分析分别鉴定为小檗碱( ), 巴马汀( ), 药根碱( ), 木兰碱( ) 和异粉防己碱

( )。

1 材料和仪器

宽苞十大功劳采自四川峨嵋山, 由中国科学院植物研究所应俊生研究员鉴定为宽苞十大功劳 *M. eurybracteata* Takeda, 标本存放在北京中医药大学中药鉴定实验室。

Boetius PHMK 05 型熔点测定仪; Nicolet 20SXB Fouries 变换红外光谱仪; JEOL JNM-300 型及 Bruker AVANCE DRX-500 型核磁共振仪(TMS 内标); ZAB-HS 和 APE 型质谱仪测定; PE-243B 旋光仪。薄层色谱和柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司生产。所用试剂均为分析纯。

2 提取和分离

\* 收稿日期: 2002-12-26  
作者简介: 纪秀红(1970- ), 女, 山东高唐人, 北京中医药大学博士, 现为加拿大魁北克大学博士后, 主要从事天然产物的研究。  
E-mail: jixiuhong@sina.com