

远志的化学成分研究

王玉萍, 杨峻山, 张聿梅, 陈建民

(中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094)

摘要:目的 研究远志 *Polygala tenuifolia* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、凝胶色谱等方法分离化合物, 运用现代光谱技术鉴定化合物的结构。结果 从远志 95%乙醇提取物中分离鉴定了 6 个化合物, 分别为 2-羟基-4,6-二甲氧基二苯酮(I)、1,7-二羟基-3-甲氧基吡啶(II)、1,7-二羟基-2,3-二甲氧基吡啶(III)、 α -菠甾醇(IV)、远志醇(V)和苯甲酸(VI)。结论 化合物IV为首次从该种植物中分离得到, 化合物I为首次从该属植物中得到。

关键词:远志; 吡啶; 二苯酮; α -菠甾醇; 远志醇

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2005)09-1291-03

Chemical constituents of *Polygala tenuifolia*

WANG Yu-ping, YANG Jun-shan, ZHANG Yu-mei, CHEN Jian-min

(Institute of Medicinal Plant, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union

Medical College, Beijing 100094, China)

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Polygala tenuifolia*. **Methods** Silica gel column and Sephadex LH-20 column chromatography were used to separate and purify the chemical constituents. The structures were elucidated by spectral data. **Results** Six compounds were isolated and identified as: 2-hydroxy-4, 6-dimethoxybenzophenone (hydrocotoin, I), 1, 7-dihydroxy-3-methoxyxanthone (II), 1, 7-dihydroxy-2, 3-dimethoxyxanthone (III), α -spinasterol (IV), 1, 5-anhydro-D-sorbitol (polygitol V) and benzoic acid (VI). **Conclusion** Compound IV is isolated from the plant and compound I is isolated from the plants of *Polygala* L. both for the first time.

Key words: *Polygala tenuifolia* Willd.; xanthenes; hydrocotoin; α -spinasterol; polygitol

远志是常用中药,始载于《神农本草经》,列为上品。《中国药典》2000年版规定其来源为远志科植物远志 *Polygala tenuifolia* Willd. 和卵叶远志 *P. sibirica* L. 的干燥根。本品味苦,性辛、温,归心、肾、脾经,具有安神益智、祛痰、消肿功效。用于心肾不交,失眠多梦,健忘惊悸,神志恍惚,咳嗽不爽,疮疡肿毒,乳房肿痛等症。远志中主要化学成分为三萜皂苷类、吡啶类、糖和糖酯苷类、生物碱类等。为了寻找与其功能主治相应的有效成分,阐明其药效物质基础,笔者对陕西产远志进行了化学成分研究。从95%乙醇提取物中初步分离得到6个化合物,分别为2-羟基-4,6-二甲氧基二苯酮(I)、1,7-二羟基-3-甲氧基吡啶(II)、1,7-二羟基-2,3-二甲氧基吡啶(III)、 α -菠甾醇(IV)、远志醇(V)和苯甲酸(VI)。其中化合物IV为首次从该种植物中分离得到,化合物I为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器、试剂与材料

Fisher—Johns 熔点测定仪, Perkin—Elmer 983G 红外分光光度仪(KBr 压片), VG ZAB—2F 质谱仪, Bruker AM—500 核磁共振仪(TMS 作内标)。柱色谱、薄层色谱用硅胶:青岛海洋化工厂;葡聚糖凝胶 LH-20:Pharmacia 进口分装。所用试剂为北京化工厂产品,均为分析纯。药材购自陕西,由本所郭宝林研究员鉴定为远志 *P. tenuifolia* Willd. 的根皮(少量含木芯)。

2 提取与分离

远志根 8.5 kg, 95%乙醇加热回流提取,减压回收提取液,得浸膏 1.11 kg,加 2 L 水混悬后,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取,得相应萃取物。其中石油醚部分 10 g,经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(10:0~8:2)梯度洗脱,组分 15~19 经硅胶薄层制备得化合物 I (25 mg),组分 30~40 重结晶得化合物 IV (78 mg)。氯仿部分 34 g,经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(10:0~5:5)洗脱,分成 10 份,其中

收稿日期:2004-11-21

基金项目:北京市自然科学基金 2001 重点项目(701103)

作者简介:王玉萍,女,副研究员。Tel:(010)62899739 E-mail:ypwang01@hotmail.com

组分 7 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(95 : 5~80 : 20) 洗脱, 组分 35~44 重结晶得化合物 V (864 mg)。醋酸乙酯部分 40 g, 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(10 : 0~5 : 5) 洗脱, 分为 20 份, 其中组份 2 反复硅胶柱色谱得化合物 II (15 mg)、III (17 mg), 组分 3 经硅胶柱色谱得到化合物 IV (985 mg), 组分 4 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯洗脱得化合物 VI (365 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I : 无色针状结晶(石油醚), mp 96~98 °C。分子式: $C_{15}H_{14}O_4$ 。EI-MS m/z (%) : 258(M^+ , 61), 257(100), 181(63), 105(10), 95(7), 77(15), 69(9)。 1H -NMR(500 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.60(3H, s, OCH₃-4), 3.77(3H, s, OCH₃-6), 6.12(1H, d, $J=2$ Hz, H-3), 6.16(1H, d, $J=2$ Hz, H-5), 7.48(2H, dd, $J=7.5, 7.5$ Hz, H-3', 5'), 7.59(1H, t, $J=7.5$ Hz, H-4'), 7.67(2H, dd, $J=7.5, 1$ Hz, H-2', 6'), 9.86(1H, s, OH-2)。 ^{13}C -NMR(125 MHz, DMSO) δ : 194.53 (C=O), 161.92 (H-4), 158.73 (H-6), 156.83 (H-2), 138.19 (H-1'), 132.82 (H-4'), 128.69 (H-6'), 128.69 (H-2'), 128.46 (H-5'), 128.46 (H-3'), 108.95 (H-1), 93.86 (H-3), 90.08 (H-5), 55.55(OCH₃), 55.21(OCH₃)。根据以上数据, 并与文献报道^[1]对照, 鉴定化合物 I 为 2-羟基-4,6-二甲氧基二苯酮。

化合物 II : 黄色针晶(石油醚-丙酮), mp 254~256 °C。分子式: $C_{14}H_{10}O_5$ 。 1H -NMR(500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.87(1H, s, OH-1), 10.01(1H, s, OH-7), 7.50(1H, d, $J=9$ Hz, H-5), 7.43(1H, d, $J=3$ Hz, H-8), 7.32(1H, dd, $J=9, 3$ Hz, H-6), 6.62(1H, d, $J=2$ Hz, H-4), 6.38(1H, d, $J=3$ Hz, H-2), 3.89(3H, s, OCH₃-3)。 ^{13}C -NMR(125 MHz, DMSO- d_6) δ : 180.07 (C-9), 166.34 (C-3), 162.51 (C-1), 157.43 (C-4a), 154.08 (C-7), 149.14 (C-4b), 124.78 (C-6), 120.44 (C-8a), 118.99 (C-5), 108.02 (C-8), 102.90 (C-8b), 96.86 (C-2), 92.51 (C-4), 56.13(OCH₃-3)。根据以上数据并与文献报道^[2]比较, 确定化合物 II 为 1,7-二羟基-3-甲氧基卞酮。

化合物 III : 黄色针晶(石油醚-丙酮), mp 246~248 °C。分子式: $C_{15}H_{12}O_6$ 。 1H -NMR(500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.77(1H, s, OH-1), 10.03(1H, s, OH-7), 7.50(1H, d, $J=9$ Hz, H-5), 7.42(1H, d, $J=3$ Hz, H-8), 7.32(1H, dd, $J=9, 3$ Hz, H-6), 6.78(1H, s, H-4), 3.93(3H, s, OCH₃), 3.72(3H, s,

OCH₃)。 ^{13}C -NMR(125 MHz, DMSO- d_6) δ : 180.32 (C=O), 159.89 (C-3), 153.97 (C-7), 153.02 (C-4a), 152.90 (C-1), 149.09 (C-4b), 130.93 (C-2), 124.76 (C-6), 119.98 (C-8a), 118.93 (C-5), 107.68 (C-8), 102.96 (C-8b), 91.10 (C-4), 59.98 (OCH₃-2), 56.45 (OCH₃-3)。根据以上数据, 并与文献报道^[3]对比, 鉴定化合物 III 为 1,7-二羟基-2,3-二甲氧基卞酮。

化合物 IV : 无色针状结晶(石油醚), mp 154~156 °C。分子式: $C_{29}H_{48}O$ 。EI-MS m/z (%) : 412(M^+ , 66), 397(16), 369(21), 351(5), 300(19), 271(100), 255(36), 246(21), 231(13), 229(21), 213(14), 81(76), 69(40)。 1H -NMR(500 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.55(3H, s, H-18), 0.80(H-19, H-29), 0.82(d, H-27), 0.85(d, H-26), 1.02(d, H-21), 3.58(m, H-3), 5.03(1H, dd, $J=8.5$ Hz, H-23), 5.15(1H, d, $J=9$ Hz, H-22), 5.17(1H, d, $J=9$ Hz, H-7)。 ^{13}C -NMR(125 MHz, DMSO- d_6) δ : 139.59 (C-8), 138.15 (C-22), 129.53 (C-23), 117.48 (C-7), 71.08 (C-3), 56.00 (C-17), 55.18 (C-14), 51.28 (C-24), 49.53 (C-9), 43.33 (C-13), 40.78 (C-20), 40.34 (C-5), 39.52 (C-12), 38.07 (C-4), 37.20 (C-1), 34.28 (C-10), 31.89 (C-25), 29.69 (C-6), 28.48 (C-16), 25.38 (C-28), 23.04 (C-15), 21.59 (C-11), 21.38 (C-21), 21.06 (C-26), 19.02 (C-27), 13.03 (C-19), 12.22 (29), 12.07 (18)。根据 EI-MS、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据, 并与文献报道^[4]对比, 确定化合物 IV 为 α -菠甾醇。

化合物 V : 无色方晶(氯仿-甲醇), mp 139~140 °C。分子式: $C_6H_{12}O_5$ 。EI-MS m/z (%) : 146(6), 133(12.5), 115(10), 103(45)。 ^{13}C -NMR(125 MHz, DMSO- d_6) δ : 81.56, 78.49, 70.34, 69.87, 69.51, 61.47。根据以上数据, 并与文献报道^[5]比较, 确定化合物 V 为远志醇。

化合物 VI : 无色片状结晶(石油醚), 有芳香气味, mp 102~104 °C。分子式: $C_7H_6O_2$ 。EI-MS m/z (%) : 122(M^+ , 95), 105(100), 77(66), 51(22)。进一步与苯甲酸对照品进行比较, 混合熔点不下降。根据以上数据, 确定化合物 VI 为苯甲酸。

References:

- [1] Harry D L, Gilbert M I. Extractive from Guttiferae. XX. The isolation and structure of two benzophenones, six xanthenes, and two biflavonoids from the heartwood of *Allamblickia fluoribunda* Oliver [J]. *J Chem Soc (C)*, 1971, 7:

- 1332-1340.
- [2] Ikeya Y, Sugama K, Okada M, *et al.* Two xanthenes from *Polygala tenuifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30 (6): 2061-2065.
- [3] Fujita T, Liu D Y, Ueda S, *et al.* Xanthenes from *Polygala tenuifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(11): 3997-4000.
- [4] Kojima H, Sato N, Hatano A, *et al.* Sterol glucoside from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351-2354.
- [5] Mao S L, Liao S X, Wu J H, *et al.* Studies on chemical constituents of *Polygala arillata* Buch-Ham. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1996, 31(2): 118-121.

蒙古黄芪中黄酮类成分的研究

马晓丰^{1,2}, 田晓明¹, 陈英杰², 屠鹏飞^{1*}

(1. 北京大学医学部药学院, 北京 100083; 2. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:目的 研究蒙古黄芪的化学成分, 为该中药的开发利用和质量评价提供依据。方法 利用多种色谱方法分离纯化, 通过理化常数测定和波谱分析鉴定其化学结构。结果 从蒙古黄芪中分离鉴定了9个黄酮类化合物, 分别为芒柄花素(formononetin, I)、(3R)-8, 2'-二羟基-7, 4'-二甲氧基异黄烷[(3R)-8, 2'-dihydroxy-7, 4'-dimethoxy-isoflavane, II]、毛蕊异黄酮(calycosin, III)、(6aR, 11aR)9, 10-二甲氧基紫檀烷-3-O-β-D-葡萄糖苷[(6aR, 11aR)9, 10-dimethoxypterocarpan-3-O-β-D-glucoside, IV]、7, 2'-二羟基-3', 4'-二甲氧基异黄烷-7-O-β-D-葡萄糖苷(7, 2'-dihydroxy-3', 4'-dimethoxy-isoflavane-7-O-β-D-glucoside, V)、芒柄花素-7-O-β-D-葡萄糖苷(formononetin-7-O-β-D-glucoside, VI)、毛蕊异黄酮-7-O-β-D-葡萄糖苷(calycosin-7-O-β-D-glucoside, VII)、红车轴草异黄酮-7-O-β-D-葡萄糖苷(pratensein-7-O-β-D-glucoside, VIII)和染料木苷(genistin, IX)。结论 化合物VIII为首次从黄芪属植物中分得, 化合物I为首次从该种植物中获得, 化合物I~VII具有促进细胞增殖的活性。

关键词: 黄芪属; 蒙古黄芪; 黄酮类

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)09-1293-04

Flavonoid constituents of *Astragalus membranaceus* var. *mongholicus*

MA Xiao-feng^{1,2}, TIAN Xiao-ming¹, CHEN Ying-jie², TU Peng-fei^{1*}

(1. School of Pharmaceutical Sciences, Health Science Center, Peking University, Beijing 100083, China; 2. School of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Astragalus membranaceus* var. *mongholicus*. **Methods** The constituents were isolated and purified by several chromatographic techniques and identified by chemico-physical properties and spectral analyses. **Results** Nine flavonoid compounds had been obtained from *A. membranaceus* var. *mongholicus*. They were determined as formononetin (I), (3R)-8, 2'-dihydroxy-7, 4'-dimethoxy-isoflavane (II), calycosin (III), (6aR, 11aR)9, 10-dimethoxypterocarpan-3-O-β-D-glucoside (IV), 7, 2'-dihydroxy-3', 4'-dimethoxy-isoflavane-7-O-β-D-glucoside (V), formononetin-7-O-β-D-glucoside (VI), calycosin-7-O-β-D-glucoside (VII), pratensein-7-O-β-D-glucoside (VIII), and genistin (IX), respectively. **Conclusion** Compound VIII is obtained from the plants of *Astragalus* Linn. for the first time and compound II is obtained from this plant for the first time. Compounds I - VII show cell multiplication activity.

Key words: *Astragalus* Linn.; *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bunge var. *mongholicus* (Bunge) Hsiao; flavonoids

收稿日期: 2004-12-10

基金项目: 国家经贸委 2000 年度中药材生产扶持资金项目(国经贸医药[2000]56号)

作者简介: 马晓丰(1974-), 男, 辽宁沈阳市人, 2000年毕业于辽宁中医学院生药学专业, 获硕士学位, 2003年毕业于沈阳药科大学中药学院药物化学专业, 获博士学位, 现在中国科学院研究生院生物系工作, 主要从事天然产物化学、药物代谢学及酶学的研究。
Tel: (010)88256346 E-mail: maxiaofeng@gscas.ac.cn

* 通讯作者 屠鹏飞 Tel: (010)82802750 E-mail: pengfeitu@bjmu.edu.cn