

通过与文献值<sup>[4]</sup>比较,确定化合物Ⅲ的结构为 25-羟基-20(R)-人参皂苷 Rg<sub>2</sub>。

化合物Ⅳ:<sup>13</sup>C-NMR 谱比化合物Ⅲ多出 δ 54.6, 26.8, 36.3 3 个峰,分别为 C-20 位 S 构型人参皂苷 C 17, C-21, C-22 的化学位移值,由此判断化合物Ⅳ是化合物Ⅲ及其 C-20 位 S 构型的异构体组成的混合物,即 25-羟基-20(R,S)-人参皂苷 Rg<sub>2</sub>。

化合物Ⅴ:白色无定形粉末。ESI-TOF<sup>+</sup>-MS m/z: 785[M+1]<sup>+</sup>; <sup>13</sup>C-NMR 与文献值<sup>[5]</sup>比较,确定结构为 20(R)-人参皂苷 Rg<sub>3</sub>。

化合物Ⅵ:根据<sup>13</sup>C-NMR 谱判断为化合物Ⅴ及其 C-20 位 S 构型异构体组成的混合物,即 20(R, S)-人参皂苷 Rg<sub>3</sub>。

### 3 讨论

本实验首次从生脉饮合煎液中分离得到 6 个皂苷类化合物,为生脉饮复方药理作用的物质基础提供了科学依据,对于解释生脉饮复方的配伍变化和作用机制具有重要意义。

### References:

[1] Yan Y Q. *Comprehensive Study on Shengmai Yin* (生脉饮的综合研究) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Scientific and Technical Publishing House, 1990.

[2] *Ch P* (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.

[3] Odani T, Tanizawa H, Takino Y. Studies on the absorption, distribution, excretion, and metabolism of ginseng saponins. IV. Decomposition of ginsenoside-Rg<sub>1</sub> and -Rb<sub>1</sub> in the digestive tract of rats [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(10): 3691.

[4] Han B H, Park M H, Han Y N, et al. Degradation of ginseng saponins under mild acidic conditions [J]. *Planta Med*, 1982, 44: 146.

[5] Teng R W, Li H Z, Wang D Z, et al. NMR Assignments for three monodesmosidic glycosides [J]. *Chin J Magn Res*, 2000, 17(6): 461.

## 光枝勾儿茶化学成分研究( I )

杨 娟,段文峰,彭 英,胡 俊,杨小生,汪 冶

(贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室,贵州 贵阳 550002)

光枝勾儿茶 *Berberia polyphylla* Wall. ex Laws. var. *leioclada* Hand. -Mazz. 是鼠李科勾儿茶属植物,又名铁包金、老鼠耳及乌龙根。分布于我国西南地区,是贵州苗族习用药材。多以根、茎、叶入药,有清热利湿、止咳等功效<sup>[1]</sup>。现代研究发现,该属植物对金黄色葡萄球菌、溶血性链球菌、福氏痢疾杆菌、伤寒杆菌等有抑制作用<sup>[2]</sup>,对大鼠 CCl<sub>4</sub> 和异硫氰酸 α-萘酯诱导的肝损伤有明显的保护作用<sup>[3]</sup>。目前尚未检索到有关光枝勾儿茶化学成分的文献报道,国外对同属植物 *B. racemosa* Sieb. et Zucc. 有少量研究<sup>[4,5]</sup>。为研究勾儿茶属植物治疗疾病的生物活性成分,更好地开发利用资源,对光枝勾儿茶进行了系统分离研究,本实验报道其中 5 个脂溶性成分,分别为羊齿烯醇(fernenol, I)、蒲公英萜醇(taraxerol, II)、大黄酚(chrysophanol, III)、大黄素甲醚(phycin, IV)和 β-谷甾醇(β-sitosterol, V),化合物 I ~ IV 均为首次从该属植物中分得。

### 1 仪器与材料

Varian INOVA-400 型核磁共振仪(TMS 为内标);美国 HP 公司 GC-MS5973 型气相色谱-质谱联用仪;薄层色谱用硅胶(G60, GF-254)及柱色谱用硅胶(200~300 目)均为青岛海洋化工集团生产。

药材样品采自贵阳高坡,植物由贵州省贵阳中医学院陈德媛教授鉴定。

### 2 提取与分离

取光枝勾儿茶 20 kg 全株干燥粗粉,75% 工业乙醇加热回流提取 3 次,提取时间分别为 3、2、2 h,浓缩得总浸膏。对浸膏依次以石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,得到石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取部分。醋酸乙酯部分以氯仿-甲醇、石油醚-丙酮不同比例梯度洗脱,得到化合物 I、II,石油醚部分反复硅胶柱色谱,用石油醚-醋酸乙酯不同比例梯度洗脱,得到化合物 III ~ V。

### 3 结构鉴定

化合物 I:白色晶体, C<sub>35</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub> EI-MS m/z: 426 (M<sup>+</sup>), 411 (M-CH<sub>3</sub>), 393, 273, 259 (基峰), 241, 205, 191, 177, 163, 149, 135, 109, 95, 81, 69, 43;

收稿日期:2005 11-25

基金项目:贵州省科技基金年度项目(黔科合字 20043061);贵州省中药现代化科技产业研究开发专项项目(黔科合中药专字[2003]107 号);“西部之光”人才培养计划项目

作者简介:杨 娟(1971-),女,博士,副研究员,研究方向为天然产物化学。 Tel:(0851)3804370 E-mail:linyj401@tom.com

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.23 (1H, d,  $J=6$  Hz, H-11), 3.20 (1H, dd,  $J=4.0, 11.2$  Hz, H-3), 1.03, 0.98, 0.98, 0.90, 0.88, 0.84, 0.80, 0.75 (各 3H, s,  $8\times\text{CH}_3$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 148.8 (C-9), 114.3 (C-11), 78.9 (C-3), 52.3 (d), 52.0 (d), 42.8 (s), 40.9 (s), 39.6 (d), 39.0 (s), 38.1 (s), 36.7 (s), 36.0 (t), 36.0 (t), 35.9 (t), 30.8 (s), 29.6 (d), 28.2 (t), 27.8 (t), 26.6 (t), 23.0 (s), 22.1 (q), 21.4 (q), 20.1 (t), 17.0 (s), 15.6 (q), 15.3 (q), 14.0 (q)。综合分析及结合文献报道<sup>[5]</sup>, 化合物 I 鉴定为羊齿烯醇。

化合物 II: 白色晶体,  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ , EI-MS  $m/z$ : 426 ( $\text{M}^-$ ), 411 ( $\text{M}-\text{CH}_3$ ), 302, 287, 269, 218, 204 (基峰), 189, 149, 135, 133, 121, 109, 95, 81, 69, 55, 43;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.54 (1H, dd,  $J=3.2, 8$  Hz, H-15), 3.20 (1H, dd,  $J=4.0, 11.2$  Hz, H-3), 1.09, 0.98, 0.95, 0.93, 0.91, 0.90, 0.82, 0.80 (各 3H, s,  $8\times\text{CH}_3$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 158.0 (C-14), 116.8 (C-15), 79.0 (C-3), 55.4 (d), 49.2 (d), 48.6 (d), 41.2 (t), 38.9 (s), 38.6 (s), 37.9 (s), 37.6 (t), 37.6 (t), 37.5 (s), 36.6 (t), 35.7 (s), 35.0 (t), 33.6 (t), 33.2 (q), 33.0 (t), 29.8 (q), 29.7 (q), 28.7 (s), 27.9 (q), 26.8 (t), 25.8 (q), 21.2 (q), 18.7 (t), 17.4 (t), 15.3 (q), 15.3 (q)。该化合物与文献比较 NMR、MS 数据完全一致<sup>[7-8]</sup>, 鉴定为蒲公英萜醇。

化合物 III: 橙黄色晶体,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , EI-MS  $m/z$ : 254 ( $\text{M}^+$ , 100), 239 ( $\text{M}-\text{CH}_3$ ), 237 ( $\text{M}-\text{OH}$ ), 226 ( $\text{M}-\text{CO}$ ), 198 ( $\text{M}-2\text{CO}$ )。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 12.09 (1H, s, Ar-OH), 11.98 (1H, s, Ar-OH), 7.79 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, H-5), 7.65 (1H, t,  $J=8$  Hz, H-6), 7.62 (1H, s, H-4), 7.27 (1H, d,  $J=8.0$  Hz, H-7), 7.07 (1H, s, H-2), 2.45 (3H, s, Ar- $\text{CH}_3$ )。以上数据与文献报道<sup>[9]</sup>的大黄酚一致。

化合物 IV: 黄色晶体,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , EI-MS  $m/z$ : 284 ( $\text{M}^+$ , 100), 256 ( $\text{M}-\text{CO}$ ), 228 ( $\text{M}-2\text{CO}$ )。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 12.31 (1H, s, Ar-OH), 12.12 (1H, s, Ar-OH), 7.62 (1H, s, H-5), 7.36 (1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-4), 7.08 (1H, s, H-7), 6.68 (1H, d,  $J=2$

Hz, H-2), 3.94 (3H, s, Ar- $\text{OCH}_3$ ), 2.45 (3H, s, Ar- $\text{CH}_3$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 190.8 (C-9), 182.0 (C-10), 166.5 (C-3), 165.1 (C-1), 162.5 (C-8), 148.4 (C-6), 135.2 (C-10 $\alpha$ ), 133.2 (C-4 $\alpha$ ), 124.5 (C-7), 121.3 (C-5), 113.6 (C-9 $\alpha$ ), 110.2 (C-13), 108.2 (C-4), 106.7 (C-2), 56.1 (Ar- $\text{OCH}_3$ ), 22.2 (Ar- $\text{CH}_3$ )。以上数据与文献报道<sup>[9,10]</sup>相符, 化合物鉴定为大黄素甲醚。

化合物 V: 白色针晶, EI-MS  $m/z$ : 414 ( $\text{M}^+$ , 100)。与  $\beta$ -谷甾醇标准品薄层色谱对照, Rf 值及显色行为均一致, 确定为  $\beta$ -谷甾醇。

#### References:

- [1] Investigatory Office of Chinese Materia Medica Resources of Guizhou Province and Institute of Chinese Materia Medica of Guizhou Province. *Chinese Materia Medica Resources of Guizhou* (贵州中药资源) [M]. Beijing: China Medico Pharmaceutical Scientific and Technical Publishing House, 1992.
- [2] Gundidza M, Sibanda M. Antimicrobial activities of *Ziziphus abyssinica* and *Berchemia discolor* [J]. *Cent Aff J Med*, 1991, 37(30): 80-83.
- [3] Sato N, Ohta S, Sakurai N, et al. Protective effects of *Berchemia racemosa* Sieb. et Zucc. on experimental liver injuries [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1995, 115(4): 295-306.
- [4] Sakurai N, Kobayashi M, Shigihara A, et al. Berchemolide, a novel dimeric vanillic acid glucoside from *Berchemia racemosa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(4): 851-853.
- [5] Kikuchi M, Sato K, Shiraiishi Y, et al. Constituents of *Berchemia racemosa* Sieb. et Zucc [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1990, 10(5): 54-57.
- [6] Cong P Z, Li S Y. *Natural Organic Mass-Spectrum* (天然有机质谱学) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Scientific and Technical Publishing House, 2003.
- [7] Han G X, Gu L, Yin J S, et al. Studies on chemical constituents in roots of *Codonopsis convolvulacea* Kurz [J]. *J Pharm Pract* (药学实践杂志), 2001, 19(3): 174-175.
- [8] Wang J Z, Wang F P. Studies on chemical constituents of *Codonopsis tangshen* Oliv. [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1996, 8(2): 8-12.
- [9] Me D, Xu L P, Zhang Z Z, et al. Studies on chemical constituents of *Rheum wittrochii* Lundstr [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(7): 416-418.
- [10] Bi Z M, Wang Z T, Xu L S, et al. Studies on chemical constituents of *Dendrobium fimbriatum* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2003, 38(7): 526-529.