

芳香酸类化合物。氢谱数据与相关文献报道^[6]对照鉴定化合物Ⅱ为香豆酸。

化合物Ⅳ:白色针晶(甲醇),mp 200.0~202.0℃,三氯化铁-铁氰化钾反应阳性示有酚羟基存在,溴钾酚绿反应阳性示有游离羧基存在,示为一芳香酸类化合物。氢谱数据与相关文献报道^[6]对照鉴定化合物Ⅳ为原儿茶酸。

化合物Ⅴ:白色针晶(甲醇),mp 215.0~216.0℃,三氯化铁-铁氰化钾反应阳性示有酚羟基存在,溴钾酚绿反应阳性示有游离羧基存在,示为一芳香酸类化合物。氢谱数据与相关文献报道^[7]对照鉴定化合物Ⅴ为对羟基苯甲酸。

化合物Ⅵ:白色针晶(甲醇),mp 248.0~250.0℃,三氯化铁-铁氰化钾反应阳性示有酚羟基存在,溴钾酚绿反应阳性示有游离羧基存在,示为一芳香酸类化合物。结合其氢谱数据与文献报道^[8]对照以及其EI-MS图谱与标准图谱比较,鉴定化合物Ⅵ为异香草酸。

化合物Ⅶ:白色针晶(甲醇),mp 188.0~190.0℃,三氯化铁-铁氰化钾反应阳性示有酚羟基存在,溴钾酚绿反应阳性示有游离羧基存在,示为一芳香酸类化合物。氢谱数据与相关文献报道^[9]对照鉴定化合物Ⅶ为2,4-二羟基苯甲酸。

化合物Ⅷ:白色针晶(甲醇),mp 130.0~132.0℃,三氯化铁-铁氰化钾反应阳性示有酚羟基存在,溴钾酚绿反应阳性示有游离羧基存在,示为一芳香酸类化合物。氢谱数据与相关文献报道^[10]对照鉴定化合物Ⅷ为肉桂酸。

化合物Ⅸ:白色针晶(甲醇),溴钾酚绿反应阳性示有游离羧基存在。EI-MS谱中给出分子离子峰 m/z 118。¹H-NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz)谱中共给

出6个质子信号, δ 12.18(2H,s)为羧基质子信号; δ 2.42(4H,s)为亚甲基质子信号,推测化合物为丁二酸。其EI-MS谱与丁二酸标准图谱数据基本一致,故鉴定化合物Ⅸ为丁二酸。

化合物Ⅹ:白色针晶(氯仿),溴钾酚绿反应阳性示有游离羧基存在。EI-MS谱中给出脱去羧基的碎片离子峰 m/z 256。其EI-MS谱与棕榈酸标准图谱数据对照基本一致,在3种溶剂系统中与棕榈酸对照品共薄层,Rf值一致,故鉴定化合物Ⅹ为棕榈酸。

References:

- [1] Zhang B F, Wang S J, Pan W J. Studies on *Camptosorus sibiricus* Rupr. used for cardiovascular diseases [J]. *J Shenyang Coll Pharm* (沈阳药学院学报), 1979, 11(29): 29-35.
- [2] Xu S X, Zhou R H, Dong S H. Studies on the chemical constituents from *Camptosorus sibiricus* Rupr. (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1989, 20(8): 4.
- [3] Xu S X, Zhou R H, Dong S H. Studies on a new flavonoid from *Camptosorus sibiricus* Rupr. [J]. *J Shenyang Coll Pharm* (沈阳药学院学报), 1989, 6(1): 66.
- [4] Li N, Li X, Yang S L, et al. Studies on chemical constituents of the total flavanoids from *Camptosorus sibiricus* Rupr. (I) [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2004, 21(2): 105-108.
- [5] Wang N, Wang J H, Cheng J, et al. Chemical constituents of *Pyrrhosia petiolosa* (Christ) Ching. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2003, 20(6): 425-427.
- [6] Gao G Y, Chen S B, Wang L W, et al. Studies on chemical constituents of *Thalictrum atriplex* Finet et Gagnep. [J]. *China J Chin Tradit Med* (中国中药杂志), 1999, 24(3): 160-161.
- [7] Xu S H, Zeng L M. Study on the chemical constituents of marine sponge *Polymastia Sobustia* [J]. *Chin J Org Chem* (有机化学), 2001, 21(1): 45-48.
- [8] Xie J B, Li P. Studies on phenolic acids from *Ilex purpurea* Hassk [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2002, 33(1): 76-77.
- [9] *Sadtler Standard NMR Spectra* [S]. 1970.
- [10] Mei X G, Wang G H, Zhou Z Q, et al. Study on the chemical constituents of *Pyrrhosia fortuneana* (Maxim.) Li. [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2002, 25(5): 329-330.

白芍化学成分研究

王巧^{1,2,3},郭洪祝²,霍长虹¹,史清文¹,叶敏²,毕开顺³,果德安^{2*}

(1. 河北医科大学药学院,河北石家庄 050017; 2. 北京大学医学部药学院,北京 100083; 3. 沈阳药科大学药学院,辽宁沈阳 110016)

摘要:目的 对白芍进行化学成分研究。方法 利用萃取、硅胶柱色谱、反相柱色谱和高效液相色谱法进行分离、制备和纯化,采用波谱技术进行结构确证。结果 从白芍中分离鉴定了5个化合物,分别为芍药苷亚硫酸酯(I)、

收稿日期:2006-12-11

基金项目:国家科技部资助项目(2002BA906A29);国家中医药管理局资助项目(2004ZX01)

*通讯作者 果德安 Tel:(010)82801516 Fax:(010)82802700 E-mail:gda@bjmu.edu.cn

芍药苷(I)、芍药内酯苷(II)、苯甲酰芍药苷(IV)和 1,2,3,4,6-五没食子酰基葡萄糖(V)。结论 化合物 I 为一新化合物。

关键词:白芍;芍药苷亚硫酸酯;芍药苷

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)07-0972-05

Chemical constituents in root of *Paeonia lactiflora*

WANG Qiao^{1,2,3}, GUO Hong-zhu², HUO Chang-hong¹, SHI Qing-wen¹,

YE Min², BI Kai-shun³, GUO De-an²

(1. School of Pharmacy, Hebei Medical University, Shijiazhuang 050017, China; 2. School of Pharmacy, Peking University, Beijing 100083, China; 3. School of Pharmacy, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents in roots of *Paeonia lactiflora*. **Methods** The compounds were isolated by extraction, silica gel column chromatography, RP chromatography and HPLC. The structures were elucidated by various modern spectroscopic methods. **Results** Five compounds were isolated and identified as paeoniflorin sulfonate (I), paeoniflorin (II), albiflorin (III), benzoylpaeoniflorin (IV), and 1, 2, 3, 4, 6-pentagalloylglucose (V). **Conclusion** Paeoniflorin sulfonate (I) is a new compound.

Key words: the root of *Paeonia lactiflora* Pall.; paeoniflorin sulfonate; paeoniflorin

白芍为植物芍药 *Paeonia lactiflora* Pall. 经水煮去皮后晒干使用的根,具平肝止痛、养血调经、敛阴止汗之功效,用于头晕、胁痛、腹痛、四肢挛痛,血虚萎黄,月经不调,自汗^[1]。国内外学者对芍药的化学成分进行了较深入的研究^[2~13],但这些研究大多是对未经加工的生药材进行提取分离。笔者近期于白芍主产地对白芍加工过程的调查发现,为使药材外表色泽白晰、防止潮湿生虫和缩短药材晒干时间,芍药根经水煮去皮后,一般均经硫磺熏制后再晒干。因此,本实验对由芍药根加工而成的市售白芍饮片的化学成分进行了研究,分离得到 4 个芍药单萜苷类化合物,即芍药苷亚硫酸酯(I)、芍药苷(II)、芍药内酯苷(III)、苯甲酰芍药苷(IV)和 1 个鞣质类化合物 1,2,3,4,6-五没食子酰基葡萄糖(V),其中 I 为新化合物,并证明为加工白芍过程中由芍药苷转变而成。

1 材料与仪器

白芍饮片购自北京同仁堂药材批发部,经北京大学医学部果德安教授鉴定为来源于毛茛科植物芍药 *P. lactiflora* Pall. 的干燥根。除药材提取用工业乙醇外,其他试剂均为分析纯;色谱纯甲醇、乙腈均为北京化工厂产品;色谱分析用水为超纯水;薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶(200~300 目)均购自青岛海洋化工厂;柱色谱用反相硅胶(ODS, 80~100 μm)及 Sephadex LH-20(25~100 μm)为 Pharmacia 公司产品。所用核磁共振光谱仪为 JEOL JNM AL-300 型;质谱仪为 APEX II FT-ICR 型、Thermo Finnigan LCQ™ Advantage 型和 MALDI-TOF

型;熔点测定仪为 XT4A 数字显示双目显微熔点仪;Agilent 1100 型高效液相色谱仪(配有四元梯度洗脱泵和二极管阵列检测器);Agilent Zorbax SB C₁₈ 分析柱和制备柱;美国 Leeman 公司 Profile 型电感耦合等离子体发射光谱仪。

2 提取和分离

取白芍饮片 4 kg,粉碎后分别用 8 倍量 80%乙醇回流提取 3 次,每次 2 h,滤过。提取液减压回收乙醇至无醇味,得浓缩液约 2 000 mL,分别用石油醚 2 000 mL 萃取 3 次。水层用饱和正丁醇等体积萃取 5 次,弃去水层,合并正丁醇层,浓缩干燥,得浸膏约 260 g。取 145 g 浸膏,行硅胶(200~300 目)柱色谱分离,氯仿-甲醇梯度洗脱。合并含有相同斑点的流份。Fr. 211~218 浓缩后得化合物 II (3 g)。Fr. 234~256 行硅胶柱色谱分离,醋酸乙酯-甲醇洗脱,得到化合物 III (1 g)。Fr. 87~107 经 Sephadex LH-20 反复纯化,得到化合物 IV (200 mg)。Fr. 55~57 和 Fr. 62~69 分别用氯仿-甲醇-水为洗脱剂,经多次硅胶柱色谱分离后,高效液相色谱法制备分别得到化合物 V (20 mg)和化合物 I (70 mg)。

3 结构鉴定

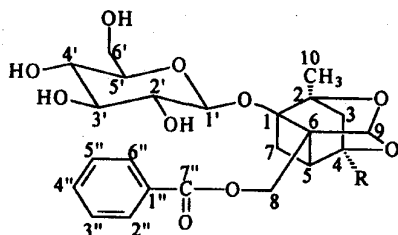
化合物 I:白色粉末。薄层色谱分析,10%硫酸-乙醇显色,呈紫褐色。IR 光谱图(KBr)提示该化合物分子中含有羟基(3 436 cm⁻¹)和羰基(1 712 cm⁻¹)。UV 光谱图(CH₃OH, 0.5 mg/mL)显示该化合物在 230 nm 有最大吸收,且紫外光谱吸收特征与芍药苷相同。

比较化合物 I 与芍药苷的¹³C-NMR和¹H-NMR图谱可知,二者图谱基本一致,都给出 23 个碳信号,氢的化学位移也接近。主要区别是化合物的 C-4 明显向高场位移(δ 106.4 \rightarrow δ 95.6),而 H-3 和 H-5 则明显向低场位移(H-3: 1.81 \rightarrow 2.12, 2.19 \rightarrow 2.43; H-5: 2.58 \rightarrow 3.24),波谱数据见表 1。DEPT, HMBC, HMQC 和¹H-¹H COSY波谱数据可知,化合物 I 在碳氢相关关系、偶合关系和空间结构上,均与芍药苷结构一致(表 2),说明化合物 I 与芍药苷结构相似,可能是在芍药苷结构上引入了氢谱和碳谱上均不能显示的基团。

(+)ESI-MS 模式下响应低,化合物 I 无法得到明显的质谱峰。(−)ESI-MS 显示 m/z 543 的 [M-H][−]峰, MALDI-TOF 也得到了同样结果。高分辨质谱 m/z 543.1177 [M-H][−]给出分子式 C₂₃H₂₈O₁₃S ([M-H][−]理论计算值为 543.1172),与芍药苷相比多 64 个质量单位,即 SO₂,提示化合物 I 可能是芍药苷的亚硫酸酯衍生物。结合核磁数据分析结果,尽管葡萄糖上的羟基也有被酯化的可能,

但糖上 C-2、C-3、C-4、C-5 和 C-6 及 H-2、H-3、H-4 和 H-5 化学位移均没有发生变化,故排除糖上羟基酯化的可能。由于化合物 I 的 C-4 化学位移变化显著,推断亚硫酸酯化发生在 C-4 位,即该化合物为芍药苷亚硫酸酯(图 1),光谱数据见表 1, 2。

近期有文献报道^[14],从 NaHSO₃ 加工过的白芍药材中分离得到了一种副产物芍药苷亚硫酸钠。为确证化合物 I 是芍药苷的酯还是钠盐,采用电感耦合等离子光谱法对化合物中的钠盐进行了定量分



芍药苷: R=OH 化合物 I: R=OSO₂H
R=OH, paeoniflorin R=OSO₂H, compound I

图 1 芍药苷和化合物 I 的化学结构

Fig. 1 Structures of paeoniflorin and compound I

表 1 化合物 I 和芍药苷的¹H-NMR(300 MHz)和¹³C-NMR(75 MHz)数据

Table 1 ¹H-NMR (300 MHz) and ¹³C-NMR(75 MHz) Spectral data for compound I and paeoniflorin

碳位	芍药苷		化合物 I	
	δ_c	$\delta_H(J, \text{Hz})$	δ_c	$\delta_H(J, \text{Hz})$
1	89.3		89.2	
2	87.2		88.6	
3	44.5	1.81 (1H, d, J=12.6 Hz, H-3 α) 2.19 (1H, d, J=12.6 Hz, H-3 β)	39.8	2.12 (1H, d, J=12.9 Hz, H-3 α) 2.43 (1H, d, J=12.9 Hz, H-3 β)
4	106.4		95.6	
5	43.9	2.58 (1H, d, J=6.6 Hz)	43.2	3.24 (1H, od, J=6.9 Hz)
6	72.2		72.9	
7	23.4	1.95 (1H, d, J=10.6 Hz, H-7 α), 2.49 (1H, dd, J=10.6, 6.9 Hz, H-7 β)	24.1	1.98 (1H, d, J=11.1 Hz, H-7 α) 2.60 (1H, dd, J=11.1, 6.9 Hz, H-7 β)
8	61.7	4.74 (2H, s)	61.4	4.77 (1H, d, J=12.0) 4.82 (1H, d, J=12.0)
9	102.2	5.41 (1H, s)	105.6	5.61 (1H, s)
10	19.6	1.36 (3H, s)	19.8	1.40 (3H, s)
Glc-1'	100.1	4.52 (1H, d, J=7.5 Hz)	100.1	4.55 (1H, d, J=7.2 Hz)
2'	75.0	3.17~3.33 (1H, om)	75.0	3.30 (1H, m)
3'	78.0	3.17~3.33 (1H, om)	78.0	3.20 (1H, m)
4'	71.7	3.17~3.33 (1H, om)	71.7	3.20 (1H, m)
5'	78.0	3.17~3.33 (1H, om)	77.9	3.30 (1H, m)
6'	62.9	3.59 (1H, d, J=12.0 Hz) 3.84 (1H, d, J=12.0 Hz)	62.8	3.60 (1H, d, J=12.0 Hz) 3.83 (1H, d, J=12.0 Hz)
Benzoyl-1''	131.2		131.2	
2''	130.7	8.06 (2H, d, J=7.2 Hz)	130.7	8.04 (2H, d, J=7.2 Hz)
3''	129.6	7.48 (2H, d, J=7.2 Hz)	129.7	7.48 (2H, t, J=7.2 Hz)
4''	134.4	7.61 (1H, t, J=7.2 Hz)	134.4	7.60 (1H, t, J=7.2 Hz)
5''	129.6	7.48 (2H, d, J=7.2 Hz)	129.7	7.48 (2H, t, J=7.2 Hz)
6''	130.7	8.06 (2H, d, J=7.2 Hz)	130.7	8.04 (2H, d, J=7.2 Hz)
7''	168.0		167.9	

om-多重峰; od-双峰
om-overlapped multiplet; od-overlapped doublet

表 2 化合物 I 的 DEPT、HMBC 和 ¹H-¹H COSY 光谱数据

Table 2 DEPT, HMBC, and ¹H-¹H COSY Spectral data for compound I

碳位	DEPT	HMBC	¹ H- ¹ H COSY
1	C	H-10,3,7,5,1',8,9	
2	C	H-10,3,7,9	
3	CH ₂	H-10,5	H-3α,H-3β H-3β,H-3α
4	C	H-3,7,5,9	
5	CH	H-7,3,8	H-7β
6	C	H-5,7	
7	CH ₂		H-7α,H-5
8	CH ₂	H-5	
9	CH	H-8	
10	CH ₃		
Glc-1'	CH	H-2',3',5'	H-2',H-3'
2'	CH	H-3'	H-3',H-4'
3'	CH	H-4',2'	H-4',H-2'
4'	CH	H-3',5'	H-3',H-5'
5'	CH	H-4',6'	H-4',H-6'
6'	CH ₂		H-6'β,H-6'α H-6'α,H-6'β
Benzoyl-1"	C	H-2,3",5",6"	
2"	CH	H-3",4",6"	H-3",H-4",H-6"
3"	CH	H-2",4"	H-2",H-4",H-5"
4"	CH	H-2",6"	H-2",H-3",H-5",H-6"
5"	CH	H-4",6"	H-3",H-4",H-6"
6"	CH	H-2",4",5"	H-2",H-4",H-5"
7"	C=O	H-8,2",6"	

析:称取 2 mg 化合物 I,置消解瓶中,加浓 HNO₃ 5 mL 回流 4 h,用 2% HNO₃ 定容至 25 mL,测定,同时作空白试验。测定结果表明,化合物 I 和空白溶液中 Na 的量分别为(0.210±0.04) μg/mL(n=3)和(0.189±0.02) μg/mL(n=3)。经统计学检验表明,两溶液中 Na 的量无显著性差异,即化合物 I 中不含有 Na 元素,该化合物为芍药苷亚硫酸酯而非其钠盐。笔者近期对白芍加工过程的调查发现,芍药根经水煮去皮后,一般均经硫磺燃烧(SO₂)熏制后晒干,因此,模拟白芍的加工过程,将新鲜芍药根与 SO₂ 气体(NaHSO₃ 与 HCl 反应生成)反应,以进一步佐证化合物 I 产生的可能性。高效液相色谱分析结果表明,在与 SO₂ 反应后的芍药根中检测到了化合物 I,同时芍药苷的量相应降低。在芍药苷对照品溶液中通入 SO₂ 气体,也得到了相近的结果,说明芍药苷确实能与 SO₂ 反应,且生成物为化合物 I 而非芍药苷亚硫酸钠,从来源和化学反应上进一步验证了化合物 I 结构的正确性,并由此说明该化合物为加工白芍过程中芍药苷的转变产物。化合物 I 的化学结构式见图 1。

化合物 II:白色吸湿性无定形粉末,易溶于水。薄层色谱分析,10%硫酸-乙醇显紫褐色,紫外灯

(254 nm)下有明显暗斑,分子式为C₂₃H₂₈O₁₁。光谱数据见表 1。其数据与文献报道^[13]基本一致,故化合物 I 鉴定为芍药苷。

化合物 III:白色无定形粉末,易溶于水,薄层色谱分析,10%硫酸乙醇显紫褐色,紫外灯(254 nm)下有明显暗斑,分子式为C₂₃H₂₈O₁₁。¹H-NMR、¹³C-NMR数据与文献报道^[13]基本一致,故化合物 III 鉴定为芍药内酯苷。

化合物 IV:白色无定形粉末,薄层色谱分析,10%硫酸-乙醇显紫褐色,紫外灯(254 nm)下有明显暗斑,分子式为C₃₀H₃₂O₁₂。¹H-NMR、¹³C-NMR数据与文献报道^[13]基本一致,故化合物 IV 鉴定为苯甲酰芍药苷。

化合物 V:白色粉末,FeCl₃ 反应显蓝色。¹H-NMR(CD₃OD,300 MHz)δ:6.24(1H,d,J=8.4 Hz,Glc-H-1'),5.57(1H,d,J=9.9 Hz,Glc-H-2'),5.91(1H,t,J=8.3 Hz,Glc-H-3'),5.63(1H,d,J=9.9 Hz,Glc-H-4'),4.50(1H,m,Glc-H-5'),4.38(2H,m,Glc-H-6'),6.89(2H,s,galloyl-H),6.95(2H,s,galloyl-H),6.97(2H,s,galloyl-H),7.04(2H,s,galloyl-H),7.11(2H,s,galloyl-H)。¹³C-NMR(CD₃COCD₃,75 MHz)δ:93.8(Glc-C-1'),72.2(Glc-C-2'),74.0(Glc-C-3'),69.7(Glc-C-4'),74.3(Glc-C-5'),63.0(Glc-C-6'),166.1~167.8(5×C=O),120.3(Ben-C-1),110.5(Ben-C-2,6),146.4(Ben-C-3,5),140.3(Ben-C-4)。以上数据与文献报道^[13]基本一致,故化合物 V 鉴定为 1,2,3,4,6-五没食子酰基葡萄糖。

References:

[1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.
 [2] Kaneda M, Iitaka Y, Shibata S. The absolute structure of paeoniflorin, albiflorin, oxypaeoniflorin and benzoylpaeoniflorin isolated from Chinese paeony root [J]. *Tetrahedron*, 1972, 28: 4309-4317.
 [3] Tanaka T, Kataoka M, Tsuboi N, et al. New monoterpene glycoside esters and phenolic constituents of *Paeoniae Radix*, and increase of water solubility of proanthocyanidins in the presence of paeoniflorin [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48 (20): 201-207.
 [4] Murukami N, Saka S, Shimada H, et al. New bioactive monoterpene glycosides from *Paeoniae Radix* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(6): 1279-1281.
 [5] Kang S, Shin K, Chi H, et al. Galloylpaeoniflorin, a new acylated monoterpene glucoside from paeony root [J]. *Arch Pharm Res*, 1991, 14(1): 52-54.
 [6] Hsu F, Lai C, Cheng J. Antihyperglycemic effects of paeoniflorin and 8-debenzoylpaeoniflorin, glucosides from the root of *Paeonia lactiflora* [J]. *Planta Med*, 1997, 63: 323-325.
 [7] Yang X W, Bai Y P, Yan Z P. Study on chemical constituents of *Paeonia obovata* Maxim. Pall [J]. *Chin Pharm J*

- (中国药学杂志), 1994, 19(4): 234-235.
- [8] Yu J, Elix J, Iskander M. Lactiflorin, a monoterpene glycoside from paeony root [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(12): 3859-3863.
- [9] Lang H Y, Li S Z, Liang X T. Study on chemical constituents of *Paeonia lactiflora* Pall. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1983, 18(7): 551-552.
- [10] Mineo S, Toshimitsu H, Naokata M, et al. The structure of paeoniflorigenone, a new monoterpene isolated from *Paeonia Radix* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(2): 577-583.
- [11] Lang H Y, Li S Z, Terrence M, et al. A new monoterpene glycoside of *Paeonia lactiflora* [J]. *Planta Med*, 1984, 50(60): 501-504.
- [12] Hayashi T, Shinbo T, Shimizu M, et al. Paeonilactone-A, -B and -C, new monoterpenoids from paeony root [J]. *Tetrahedron Lett*, 1985, 26(31): 3699-3702.
- [13] Zhang X Y, Gao C K, Wang J H, et al. A new monoterpene glycoside from *Paeonia lactiflora* Pall [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2002, 37(9): 305-308.
- [14] Patricia Y H, Reg L, Kerry P, et al. Sodium paeoniflorin sulfonate, a process derived artifact from paeoniflorin [J]. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46: 2615-2618.

空心莲子草抗病毒活性成分研究

方进波^{1,3}, 刘焱文², 张彦文³, 滕杰³, 段宏泉^{3*}

(1. 华中科技大学同济医学院药学院, 湖北 武汉 430030; 2. 湖北中医学院, 湖北 武汉 430061;
3. 天津医科大学药学院, 天津 300070)

摘要:目的 研究空心莲子草 *Alternanthera philoxeroides* 中抗 HBV 活性成分。方法 以硅胶柱、凝胶柱色谱分离, 制备 HPLC 纯化, 采用 MS、NMR 等波谱方法进行结构鉴定; 用 ELISA 法对各化合物进行抗 HBV 活性检测。**结果** 从空心莲子草中分离鉴定了 10 个化合物, 分别为齐墩果酸(oleanolic acid, I)、3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛基齐墩果酸苷(oleanolic acid 3-O-β-D-glucuronopyranoside, II)、齐墩果酸-28-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(oleanolic acid 28-O-β-D-glucopyranoside, III)、竹节参苷 IV 甲酯(chikusetsusaponin IV a methyl ester, IV)、4,5-dihydroblumenol(V)、N-trans-feruloyl 3-methyldopamine(VI)、N-trans-feruloyl tyramine(VII)、3β-羟基豆甾-5-烯-7-酮(3β-hydroxystigmast-5-en-7-one, VIII)、二十四亚甲基环阿尔廷醇(24-methylenecycloartanol, IX)、环桉烯醇(cycloeucalenol, X)。抗 HBV 活性筛选表明, 化合物 I~III, V~VII 具有明显的抗 HBV 活性, 化合物 II 和 V 在 50 μg/mL 给药剂量时对 HBV-DNA 克隆转染的人肝癌细胞 HepG₂-2.2.15 的抑制率分别为 85.38% 和 87.37%。**结论** 化合物 IV~VII 首次从该植物中分得, 阿魏酰胺类化合物为首次从该属植物中分得的结构类型, 化合物 II 和 V 具有较强的抗 HBV 活性。

关键词:空心莲子草; 3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛基齐墩果酸苷; 4,5-dihydroblumenol; 抗 HBV 活性
中图分类号:R284.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-2670(2007)07-0976-04

Antivirus constituents from *Alternanthera philoxeroides*

FANG Jin-bo^{1,3}, LIU Yan-wen², ZHANG Yan-wen³, TENG Jie³, DUAN Hong-quan³

(1. College of Pharmaceuticals and Biotechnology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Hubei College of Traditional Chinese Medicine, Wuhan 430061, China; 3. College of Pharmacy, Tianjin Medical University, Tianjin 300070, China)

Abstract: Objective To investigate the anti-HBV constituents from *Alternanthera philoxeroides*.

Methods The constituents were isolated with silica gel and gel permeation chromatography, and purified by HPLC. Their structures were elucidated by spectroscopy. The antivirus effects of the isolated compounds were tested by ELISA method *in vitro*. **Results** Ten compounds were isolated and elucidated as followings: oleanolic acid (I), oleanolic acid 3-O-β-D-glucuronopyranoside (II), oleanolic acid 28-O-β-D-glucopyranoside (III), chikusetsusaponin IV a methyl ester (IV), 4,5-dihydroblumenol (V), N-trans-feruloyl 3-methyldopamine (VI), N-trans-feruloyl tyramine (VII), 3β-hydroxystigmast-5-en-7-one (VIII), 24-methylenecycloartanol (IX), and cycloeucalenol (X). The values of inhibition percent of compounds I-III, V-VII revealed a significant distinction compared to the control group. Compounds II and V

收稿日期: 2006-11-30

基金项目: 天津医科大学科研基金资助项目(2004xk32)

* 通讯作者 段宏泉 Tel: (022)23542838 E-mail: duanhq@tjmu.edu.cn