

溶解度、黏度和糖链结构有关。本实验对板蓝根中的多糖进行了初步分离纯化,得到4个均一多糖。全水解产物的分析表明,它们的糖组成均为单一木糖。有关板蓝根多糖的溶解度和黏度、多糖 ^{13}C -NMR和质谱的测定以推断糖绝对构型、连接位置和端基碳相对构型的分析工作^[11,12]将做后续报道。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Lu P C, Xu Y M, Wang Y Z, *et al.* The mouse' immunological regulation function of polysaccharide in *Radix Isatidis* [J]. *Pharmacol Clin Chin Mater Med* (中药药理与临床), 1991, 7(2): 22.
- [3] Wu H P, Chen J W, Li X, *et al.* Influence of Banlangen polysaccharide on binding activity of NF- κ B [J]. *Pharm Biotechnol* (药物生物技术), 2001, 8(5): 276-278.
- [4] Lu J J, Wang L, Gu C Z, *et al.* Extraction and content determinations of polysaccharide of Indigowoad root [J]. *Guangdong Pharm* (广东药学), 2001, 11(4): 16-18.
- [5] Shida M, Haryu K, Matsuda K, *et al.* On the water-soluble heterogalactan from the fruit bodies of *Lentinus edodes* [J]. *Carbohydr Res*, 1995, 41(5): 211-218.
- [6] Qian S Y, Wang L Y, Zhao Y M, *et al.* Extraction, isolation, and structural determination of the polysaccharides from *Dioscorea opposita* [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物杂志), 2003, 1(3): 155-157.
- [7] Chen Y L, He G Q, Hua Y F, *et al.* Extraction isolation and characterization of polysaccharide from *Dendrobium moniliforme* [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2003, 38(7): 494-497.
- [8] Zhang W J. *Biochemical Research Techniques of Compound Polysaccharides* (复合多糖生化研究技术) [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1999.
- [9] Dong Q, Fang J N. Characterization of polysaccharides from the roots of *Sophora subprostrata* [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2001, 36(2): 85-87.
- [10] Tang R X. *Botanical Component Analysis* (植物成分分析) [M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [11] Ye Z N, Shao J P, Lu H W. Extraction, isolation, and structural researches of crude polysaccharide [J]. *Chin Pharm Aff* (中国药事), 2000, 14(5): 329-332.
- [12] Anello J D, Baugher J E, Paul E, *et al.* Direct and indirect methods for molar-mass analysis of fragments of the capsular polysaccharide of haemophilus influence type [J]. *Anal Biochem*, 1997, 250: 228.

金不换的化学成分研究

李创军, 张东明*, 庾石山

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

金不换 *Polygala glomerata* Lour. 为远志科远志属植物, 主要分布于福建、广东、四川和云南, 以全草入药。具有止咳、消积和活血散瘀的功效, 是广西民间常用药, 主要用于治疗咳嗽胸痛、咽喉痛、肺癆、顿咳、小儿疳积、黄疸、痢疾、小儿麻痹后遗症、目赤、痈疽疔肿、跌打损伤等^[1,2]。已从本植物中分离得到了皂苷、寡糖多酯类成分^[3,4], 为了更好的开发和利用我国远志属的资源, 本实验对其全草的化学成分进行了研究, 从其全草的乙醇提取物的醋酸乙酯和丙酮部分中, 采用硅胶、ODS C_{18} 、Sephadex LH-20 和大孔吸附树脂柱色谱, 分离得到8个化合物。根据光谱数据和理化性质鉴定其结构, 分别为: 芦丁(I)、芒果苷(II)、山柰酚-3-O-芸香糖苷(III)、紫云英苷(IV)、山柰酚(V)、槲皮素-3-O-葡萄糖苷(VI)、胡萝卜苷(VII)和远志醇(VIII)。化合物I~VIII均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

XT₄-100 显微熔点测定仪。质谱为 Agilent 1100 series LC/MSD Trap SL 质谱仪。核磁共振谱用 Inova-300, 500 型核磁共振仪测定。实验所用薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶(100~200 目, 200~300 目)均为青岛海洋化工厂产品。大孔树脂 D101 为天津海光化工有限公司产品, C₁₈ 反相硅胶为日本 YMC 公司产品, Sephadex LH-20(粒度 18~111 μm) 为瑞士 Pharmacia Biotech 公司产品。药材采自广西, 经龙光日工程师鉴定为远志科远志属植物华南远志 *P. glomerata* Lour 的全草, 标本保存在中国医学科学院中国协和医科大学药物研究所。

2 提取分离

金不换全草 5 kg, 用 95% 乙醇回流提取 3 次(2 h/次), 浓缩得总浸膏 1 700 g, 通过硅胶柱色谱分离, 分为石油醚、氯仿、醋酸乙酯、醋酸乙酯-丙酮

收稿日期: 2006-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(20372087, 20432030)

作者简介: 李创军(1980-), 甘肃省甘谷人, 博士研究生, 研究方向为天然产物化学。 E-mail: lichuangjun@sina.com

* 通讯作者 张东明 Tel: (010)63165227 Fax: (010)63017757 E-mail: zhangdm@imm.ac.cn

(1:1)、丙酮和甲醇部分。丙酮部分浸膏(100 g)经硅胶(100~200目)柱色谱分离,以氯仿-甲醇-水(9:1:0.1~7:3:0.5)梯度洗脱,得到8个部分。第4~6部分自然析出化合物Ⅶ的结晶(20 g),对第4~6部分的母液进行进一步的分离,将母液过D101大孔树脂柱,以水、30%乙醇、60%乙醇、95%乙醇洗脱,30%乙醇洗脱部分经反相中压柱和反复硅胶柱分离得化合物Ⅰ(50 mg)、Ⅱ(400 mg)和Ⅲ(33 mg);醋酸乙酯部分(56 g)经硅胶(100~200目)柱色谱分离,以氯仿-甲醇梯度洗脱,共分得8份;第2份经硅胶柱分离得到化合物Ⅴ(26 mg),第4份析出白色粉末Ⅶ(1.0 g),第6份经硅胶柱分离,再经Sephadex LH-20色谱分离,得化合物Ⅵ(45 mg),第7份析出淡黄色针晶化合物Ⅳ(1.0 g),第8份析出无色片状晶体化合物Ⅷ(2.5 g)。

3 结构鉴定

化合物Ⅰ:淡黄色针晶(甲醇),ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR数据与文献报道芦丁一致^[5,6]。

化合物Ⅱ:淡黄色粉末(甲醇),mp 278~280℃。ESI-MS m/z : 445 $[M + Na]^+$ 。 ¹H-NMR(DMSO, 500 MHz) δ : 7.38(1H, s, H-8), 6.85(1H, s, H-5), 6.36(1H, s, H-4), 4.59(1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1 of Glc), 4.02(1H, d, $J=7.2$ Hz, H-2), 3.67(1H, d, $J=9.0$ Hz, H-2), 3.40(1H, dd, $J=10.0, 7.0$ Hz, H-6), 3.29(1H, m, H-6), 3.21(1H, m, H-3), 3.17(1H, m, H-4), 3.13(1H, m, H-5); ¹³C-NMR(DMSO, 125 MHz) δ : 179.01(C-9), 163.86(C-3), 161.81(C-1), 156.22(C-4a), 154.02(C-6), 150.77(C-4b), 143.74(C-7), 111.73(C-8a), 108.06(C-8), 107.64(C-2), 102.65(C-5), 102.30(C-8b), 93.30(C-4), 81.64(C-3 of Glc), 79.00(C-5 of Glc), 73.07(C-1 of Glc), 70.65(C-2 of Glc), 70.20(C-4 of Glc), 61.51(C-6 of Glc)。以上数据与文献报道的芒果苷一致^[7,8]。

化合物Ⅲ:淡黄色针晶(甲醇),ESI-MS m/z : 593 $[M-H]^-$ 。 ¹H-NMR(DMSO, 500 MHz) δ : 7.97(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.86(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.40(1H, d, $J=1.5$ Hz, H-8), 6.19(1H, d, $J=1.5$ Hz, H-6), 5.30(1H, d, $J=7.0$ Hz, H-1 of Glc), 4.37(1H, brs, H-1 of Rham), 0.97(3H, d, $J=6.0$ Hz, H-6 of Rham)。 ¹³C-NMR(DMSO, 125 MHz) δ : 177.35(C-4), 164.09(C-7), 161.17(C-5), 159.85(C-4'), 156.80(C-9), 156.46(C-2), 133.19(C-3), 130.84(C-2'), 130.84(C-6'),

120.86(C-1'), 115.05(C-3'), 115.05(C-5'), 103.95(C-1 of Glc), 101.30(C-10), 100.73(C-1 of Rham), 98.68(C-6), 93.70(C-8), 76.35(C-5 of Glc), 75.71(C-3 of Glc), 74.14(C-4 of Rham), 71.77(C-2 of Glc), 70.56(C-2 of Rham), 70.31(C-3 of Rham), 69.89(C-5 of Rham), 68.21(C-4 of Glc), 66.84(C-6'' of Glc), 17.68(C-6 of Rham)。以上数据与文献报道的山柰酚-3-O-芸香糖苷一致^[6,9]。

化合物Ⅳ:淡黄色针晶(甲醇),ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR数据与文献报道的紫云英苷一致^[7]。

化合物Ⅴ:淡黄色粉末(甲醇),ESI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR数据与文献报道的山柰酚一致^[6]。

化合物Ⅵ:淡黄色粉末(甲醇),ESI-MS m/z : 487 $[M+Na]^+$ 。 ¹H-NMR(DMSO, 500 MHz) δ : 7.57(1H, dd, $J=9.0, 2.0$ Hz, H-6'), 7.55(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.84(1H, d, $J=9.0$ Hz, H-5'), 6.39(1H, s, H-8), 6.19(1H, s, H-6), 5.46(1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1 of Glc)。 ¹³C-NMR(DMSO, 125 MHz) δ : 177.45(C-4), 164.10(C-7), 161.25(C-5), 156.3(C-9), 156.17(C-2), 148.50(C-4'), 144.82(C-3'), 133.30(C-3), 121.63(C-6'), 121.17(C-1'), 116.20(C-5'), 115.20(C-2'), 104.00(C-10), 100.81(C-1 of Glc), 98.65(C-6), 93.50(C-8), 77.61(C-3 of Glc), 76.50(C-5 of Glc), 74.09(C-2 of Glc), 69.92(C-4 of Glc), 60.71(C-6 of Glc)。以上数据与文献报道的槲皮素-3-O-葡萄糖苷一致^[6,9]。

化合物Ⅶ:无色晶体(丙酮),mp 278~280℃,与胡萝卜苷对照品混合点样,经TLC分析,确定化合物Ⅶ为胡萝卜苷。

化合物Ⅷ:无色方晶(甲醇),易溶于水。与远志醇对照品混合点样,经TLC分析,确定化合物Ⅷ为远志醇。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1997.
- [2] Chinese Medicinal Materials Company. *Glossary of Chinese Materia Medica Resource in China* (中国中药资源志要) [M]. Beijing: Science Press, 1994.
- [3] Zhang D M, Miyase T, Kuroyanagi M, et al. Polygalasaponins XLII-XLVI from roots of *Polygala glomerata* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(3): 459.
- [4] Zhang D M, Miyase T, Kuroyanagi M, et al. Nine new triterpene saponins, polygalasaponins XXXIII-XLI from the roots of *Polygala fallax* Hemsl [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(11): 2092-2099.
- [5] Wenkert E, Gottlieb H E. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of flavonoid and isoflavonoid compounds

- [J]. *Phytochemistry*, 1977, 16: 1811-1816.
- [6] Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Science. *The Handbook of Flavonoids Identification* (黄酮类化合物鉴定手册) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1981.
- [7] Yu D Q, Yang J S. *The Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Fascicle 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [8] Pan M D, Mao Q. Isolation and identification of Wubangzicide A and B from *Polygala caudate* Rehd et Wils [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1984, 19(12): 899-903.
- [9] Zhang H L, Nagatsu A, Haruni O, et al. Sesquiterpene glycosides from cotton oil cake [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(4): 665-668.

牻牛儿苗化学成分研究

陈玉武¹, 李克明¹, 李药兰², 张永文^{3*}

(1. 中日友好医院临床医学研究所, 北京 100029; 暨南大学生命科学技术学院 化学系, 广东 广州 510632;

3. 国家食品药品监督管理局 药品审评中心, 北京 100038)

牻牛儿苗为牻牛儿苗科植物牻牛儿苗 *Erodium stephanianum* Willd. 的干燥地上部分, 习称长嘴老鹳草。该植物具有祛风湿、通经络、止泻痢的功效。主要用于风湿痹痛、麻木拘挛、筋骨酸痛、泄泻痢疾^[1]。牻牛儿苗作为老鹳草的药材来源之一, 为中药老鹳草的主流商品, 植物分布较广, 其化学成分研究除了已有报道含有 geraniin 外再未见报道^[2]。本研究的目的是结合体外抗呼吸道合胞病毒的活性(cytopathic effect reduction assay, CPE)筛选, 研究其化学成分, 为以牻牛儿苗为基原的老鹳草药材的质控提供依据。为此对牻牛儿苗中主要化学成分进行了分离和结构鉴定, 从牻牛儿苗地上部分分离得到 7 个化合物, 其中有 1 个黄酮苷, 其余均为多酚化合物。牻牛儿苗水提液通过大孔吸附树脂处理得被吸附部位, 采用硅胶和 Sephadex LH-20 柱色谱分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为山柰酚-3-O-鼠李糖(1→4)葡萄糖苷 [kaempferol-3-O-rhamnopyranosyl-(1→4)-glucopyranoside, I]、柯里拉京(corilagin, II)、鞣花酸(ellagic acid, III)、短叶苏木酚酸(brerfolincarboxic acid, IV)、原儿茶酸(protocatechic acid, V)、没食子酸(gallic acid, VI)。从牻牛儿苗丙酮-水(1:1)提取物中分得老鹳草素(geraniin, VII)。化合物 I~VI 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与试剂

Boetius PHMK05 型熔点仪; 日立 220A 型紫外可见分光光度计; 岛津 460 型红外光谱仪(KBr 压片); INOVA-500M 核磁共振仪; Auto spec Ultima-TOF 质谱仪; 大孔吸附树脂为天津南开大学

高分子化学研究所化工厂产品。柱色谱用硅胶(100~200 目)及薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 预制板为青岛海洋化工厂产品。Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 柱色谱用 Polyamid 6D 为德国 Riedel-Dehaen 公司产品, 薄层色谱用聚酰胺薄膜为浙江黄岩四青生化材料厂产品。有机溶剂均为分析纯。

牻牛儿苗 *E. stephanianum* Willd. 样品于 2002 年 8 月采自北京昌平区南口镇, 由北京中医药大学生物教研室刘启福教授鉴定。标本(编号: 200208)存于中日友好医院临床医学研究所药物研究室。

2 提取与分离

取牻牛儿苗干燥茎叶 1 kg, 粉碎, 加水煎提 2 次, 滤过。滤液通过 ZTC-1 型大孔吸附树脂柱, 水洗脱后用 95% 乙醇洗脱, 乙醇洗脱液经过减压浓缩并真空干燥, 得乙醇洗脱部分(70 g); 醇提取物再进行硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇-水(80:20:4)系统洗脱, 再以 polyamid 6D 短柱精制, 分别得化合物 III(60 mg)、IV(200 mg)、V(60 mg)、VI(120 mg); 硅胶柱以氯仿-甲醇-水(70:30:6)系统洗脱, 再以 Sephadex LH-20 柱色谱纯化, 得化合物 I(90 mg)、II(650 mg)。取牻牛儿苗粗粉 200 g, 经丙酮-水(1:1)提取, 提取液减压浓缩除去丙酮后, 用正丁醇萃取多次, 正丁醇提取物经反复柱色谱分离得化合物 VII(200 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色无定形粉末, 溶于甲醇及稀丙酮。遇 FeCl₃ 试剂显黄绿色。Mg-HCl 反应阳性,