

苏木蓝和花木蓝的化学成分研究

吕 敏¹, 苏艳芳^{1,2*}, 高 媛¹, 宋东波¹, 高秀梅², 张伯礼^{2*}

(1. 天津大学药学院, 天津 300072; 2. 天津中医药大学 天津市中药化学与分析重点实验室, 天津 300193)

摘要:目的 研究木蓝山豆根的主要来源植物——苏木蓝 *Indigofera carlesii* 和花木蓝 *I. kirilowii* 的化学成分。方法 运用溶剂萃取、硅胶柱色谱、大孔树脂柱色谱、重结晶等方法分离纯化, 根据 NMR、MS 谱数据及与对照品共薄层色谱鉴定化合物的结构。结果 从木蓝属两种植物中共分离鉴定了 11 个化合物, 其中从苏木蓝根乙醇提取物中分离鉴定了 3 个化合物: 3-*O*- α -L-鼠李吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-半乳吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 3)]- α -L-阿拉伯吡喃糖基齐墩果酸-28-*O*- α -L-鼠李吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-葡萄糖吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖吡喃糖基酯(), 木栓酮(), 正丁基- β -D-吡喃果糖苷(); 从花木蓝叶乙醇提取物中分离鉴定了 2 个化合物: 八角枫苷 A(alangioside A,), 异鼠李素-3-*O*-芸香糖苷(); 从花木蓝根乙醇提取物中分离鉴定了 6 个化合物: 亚油酸乙酯(), 咖啡酸十八、二十、二十二、二十四烷醇酯的混合物(), 1-棕榈酸单甘油酯(), 乙酰齐墩果酸(), 丁香酸葡萄糖苷()和橙皮苷()。结论 所有化合物均为首次从木蓝属植物中分离得到, 其中化合物 、 分别为三萜皂苷类和紫罗烷(megastigmane)型倍半萜类化合物, 为从木蓝属植物首次报道的两种类型的天然化合物。

关键词: 木蓝属; 苏木蓝; 花木蓝; 三萜; 黄酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)03-0356-05

Chemical constituents in two species of *Indigofera* Linn.LÜ Min¹, SU Yan-fang^{1,2}, GAO Yuan¹, SONG Dong-bo¹, GAO Xiu-mei², ZHANG Bo-li²

(1. School of Pharmaceutical Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Chemistry and Analysis of Chinese Materia Medica, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in *Indigofera carlesii* and *I. kirilowii*.

Methods Compounds were isolated and purified by solvent extraction, silica gel column chromatography, macroporous resin column chromatography, and re-crystallization. Their structures were identified on the basis of NMR, MS spectral data and co-TLC with authentic samples. **Results** Eleven compounds were isolated and identified: 3-*O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)]- α -L-arabinopyranosyl oleanolic acid-28-*O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl ester (), friedelin (), *n*-butyl- β -D-fructopyranoside () from the roots of *I. carlesii*; alangioside A (), isorhamnetin-3-*O*-rutinoside () from the leaves of *I. kirilowii*; ethyl linoleate (), a mixture of octadecyl, eicosyl, docosyl, and tetracosyl caffeate (), 1-monopalmitin (), 3-acetyloleanolic acid (), glucosyringic acid (), and hesperidin () from the roots of *I. kirilowii*. **Conclusion** All compounds are reported from the plants of *Indigofera* Linn. for the first time, and this is the first report for the two natural compounds of triterpenoid saponin (compound) and megastigmane type sesquiterpenoid (compound) from the plants of *Indigofera* Linn.

Key words: *Indigofera* Linn.; *Indigofera carlesii* Craib; *Indigofera kirilowii* Maxim. ex Palibin; triterpenoids; flavonoids

木蓝属 *Indigofera* Linn. 系豆科蝶形花亚科中的一个属, 全世界约有 700 种, 我国产 80 种 8 变种^[1], 多种植物有药用记载, 在陕西、河南、湖北、

山西等省作为中药山豆根的代用品应用, 俗称“木蓝山豆根”, 具清热解毒、消肿利咽之功效, 部分地区已将其载入地方标准。在临床使用中, 有文献报道以

* 收稿日期: 2008-06-27

* 通讯作者 苏艳芳 Tel: (022) 27402885 E-mail: yfsuphd@yahoo.com

木蓝山豆根代替山豆根应用时,部分病人在服药后出现以神经系统为主的中毒症状,包括头痛、呕吐、共济失调等,严重者导致死亡^[2]。为明确木蓝山豆根的化学/毒性成分,笔者对木蓝属两种植物——苏木蓝和花木蓝的化学成分进行了较为系统的研究^[3~6]。本实验从木蓝属两种植物中共分离鉴定了11个化合物:其中从苏木蓝根乙醇提取物中分离鉴定了3个化合物,即3-O- α -L-鼠李吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-半乳吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 3)- α -L-阿拉伯吡喃糖基齐墩果酸-28-O- α -L-鼠李吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-葡萄糖吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖吡喃糖基酯(3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)]- α -L-arabinopyranosyl oleanolic acid-28-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl ester,)、木栓酮(friedelin,)、正丁基- β -D-吡喃果糖苷(n -butyl- β -D-fructopyranoside,);从花木蓝叶乙醇提取物中分离鉴定了2个化合物,即alangioside A()、异鼠李素-3-O-芸香糖苷(isorhamnetin-3-O-rutinoside,);从花木蓝根乙醇提取物中分离鉴定了6个化合物包括亚油酸乙酯(ethyl linoleate,)、咖啡酸十八、二十、二十二、二十四烷醇酯的混合物(a mixture of octadecyl, eicosyl, docosyl, tetracosyl cafate,)、1-棕榈酸单甘油酯(1-monopalmitin,)、乙酰齐墩果酸(3-acetyloleanolic acid,)、丁香酸葡萄糖苷(glucosyringic acid,)和橙皮苷(hesperidin,)。以上化合物均为首次从木蓝属植物中分离得到,其中化合物、分别为三萜皂苷类和megastigmane型倍半萜类化合物,为从木蓝属植物首次报道的两种类型的天然化合物。

1 仪器与试剂

核磁共振谱用 Bruker AV 400 和 Varian INOVA 500 FT 核磁共振仪测定;质谱用 Agilent 1200 Series 6310 Ion LC/MS 测定;柱色谱用硅胶及薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品;D-101 型大孔吸附树脂为天津市海光化工有限公司产品;柱色谱用聚酰胺及薄层色谱用聚酰胺为浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂产品;葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 为 Pharmacia 产品;所用试剂均为分析纯。苏木蓝 *L. carlesii* Craib 根于 2002 年 8 月采自陕西省商州市,花木蓝 *L. kirilowii* Maxim ex Palibin 根于 2004 年 9 月采自天津蓟县,并经天津中医药大学黄石渠教授鉴定,植物标本保存于天津大学药学院。

2 提取与分离

苏木蓝干燥根 15.6 kg, 95% 乙醇回流提取 3 次,继而用 60% 乙醇回流提取 2 次。乙醇提取液浓缩至无乙醇味后,加适量水混悬,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。石油醚萃取物(10 g)经硅胶柱色谱分离,得到化合物;正丁醇萃取物(375 g)经 D-101 大孔吸附树脂柱,依次用水、30% 乙醇、50% 乙醇、70% 乙醇和 95% 乙醇洗脱,30% 乙醇洗脱物(32 g)经硅胶柱色谱分离,得到化合物;50% 乙醇洗脱物(17 g)经硅胶柱色谱分离,得到化合物。

花木蓝干燥叶 1.5 kg, 95% 乙醇回流提取 3 次,继而用 60% 乙醇回流提取 1 次,提取液合并,减压浓缩至无乙醇味,加适量水混悬,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。正丁醇萃取物(50 g)加水滤去不溶物后,经 D-101 大孔吸附树脂柱,用水-乙醇梯度洗脱,30% 乙醇洗脱物(13 g)经硅胶柱色谱分离和 Sephadex LH-20 凝胶柱纯化,得到化合物;50% 乙醇洗脱物(7 g)经硅胶柱色谱和聚酰胺柱色谱分离,得到化合物。

花木蓝干燥根 14.7 kg, 95% 乙醇回流提取 3 次,然后用 60% 乙醇回流提取 1 次。乙醇提取液合并后浓缩至无乙醇味,加适量水混悬,析出大量黑褐色固体。水混悬液依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取。水不溶物(200 g)经石油醚-二氯甲烷(1:1)混合溶剂提取两次,所得提取物(82 g)经硅胶柱色谱,共得到 100 个流份:流份 22~27 经硅胶柱色谱纯化,得到化合物;流份 36~39 经反复硅胶柱色谱,得到化合物;流份 72~75 经硅胶柱色谱,得到化合物;流份 72~75 经多次硅胶柱色谱,得到化合物。正丁醇萃取物(150 g)加水滤去不溶物后,经 D-101 大孔吸附树脂柱,用水-乙醇梯度洗脱,30% 乙醇部分(35 g)经硅胶柱色谱分离,得到化合物;50% 乙醇部分(19 g)经硅胶柱色谱分离,得到化合物。

3 结构鉴定

化合物:无色针晶(甲醇), mp 162。¹H-NMR(C₅D₅N) δ : 0.86、0.88、0.88、1.07、1.10、1.19、1.23(各 3H, s, 7 $\times$ CH₃), 3.29(1H, dd, J = 3.5, 11.5 Hz, H-3), 5.39(1H, br s, H-12), 4.85(1H, d, J = 5.5 Hz, Ara-H-1), 6.08(1H, br s, Rha₁-H-1), 1.61(3H, d, J = 6.0 Hz, Rha₁-H-6), 5.01(1H, d, J = 8.0 Hz, Gal-H-1), 6.22(1H, d, J = 7.5 Hz, Glc₁-H-1), 4.97(1H, d, J = 7.5 Hz, Glc₂-H-1), 5.82(1H, br s, Rha₂-H-1), 1.70(3H, d, J = 6.0 Hz, Rha₂-H-6);¹³C-NMR 谱数据见表 1。

表1 化合物 的¹³C-NMR数据(C₅D₅N, 125 MHz)Table 1 ¹³C-NMR Spectroscopic data for compound (C₅D₅N, 125 MHz)

位置	δ	位置	δ	位置	δ
1	39.1	24	17.0	5	77.2
2	26.6	25	15.7	6	62.2
3	88.1	26	17.5	28-O-sugar	
4	39.6	27	26.1		
5	56.1	28	176.5	Glc ₁ -1	95.7
6	18.5	29	33.1	2	74.0
7	33.1	30	23.7	3	78.8
8	39.9	3-O-sugar		4	71.0
9	48.1			5	78.1
10	37.1	Ara-1	104.7	6	69.3
11	23.8	2	75.0	Glc ₂ -1	104.9
12	122.9	3	81.8	2	75.3
13	144.1	4	68.1	3	76.5
14	42.2	5	64.8	4	78.4
15	28.3	Rha ₁ -1	102.0	5	77.2
16	23.4			6	61.4
17	47.1	2	72.4	Rha ₂ -1	102.8
18	41.7	3	72.6		
19	46.3	4	74.0	2	72.8
20	30.8	5	70.1	3	72.8
21	34.0	6	18.6	4	74.0
22	32.6	Gal-1	105.3	5	70.3
23	28.2			6	18.6

¹H-NMR谱中7个角甲基单峰、1个烯氢信号及¹³C-NMR谱中2个烯碳信号,提示为 Δ^{12} -齐墩果烯型五环三萜;苷元部分的¹³C-NMR谱数据与齐墩果酸的¹³C-NMR谱数据^[7]对照,发现二者基本一致,但C-3(δ 88.1)出现明显的低场位移,C-28(δ 176.5)则有明显的高场位移,表明3-OH和28-COOH均被苷化,推测该化合物类型为齐墩果酸双糖链皂苷。¹³C-NMR谱中出现6个糖端基碳信号,其中 δ 95.7为C-28形成酯苷的特征信号。通过COSY、HMQC、HMBC、TOCSY和NOESY谱完成所有糖上C、H信号归属,根据HMBC谱以下C、H远程偶合相关峰包括苷元C-3与Ara-H-1,Ara-C-2与Rha₁-H-1,Ara-C-3与Gal-H-1,苷元C-28与Glc₁-H-1,Glc₁-C-6与Glc₂-H-1,Glc₂-C-4与Rha₂-H-1,从而确定糖链中糖的连接位置和顺序,最终鉴定化合物为3-O- α -L-鼠李吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-半乳吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 3)]- α -L-阿拉伯吡喃糖基齐墩果酸-28-O- α -L-鼠李吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-葡萄吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄吡喃糖基酯,为从木蓝属植物首次报道的三萜皂苷类化合物。

化合物:白色针晶(石油醚-醋酸乙酯),mp 248~250。¹H-NMR(CDCl₃) δ :0.88(3H,d,J=6.0 Hz,H-23),0.73(3H,s,H-24),0.87(3H,s,H-

25),1.01(3H,s,H-26),1.06(3H,s,H-27),1.19(3H,s,H-28),0.96(3H,s,H-29),1.00(3H,s,H-30);¹³C-NMR(CDCl₃) δ :22.3(C-1),41.5(C-2),213.0(C-3),58.3(C-4),42.2(C-5),41.4(C-6),18.3(C-7),53.2(C-8),37.5(C-9),59.6(C-10),35.7(C-11),30.5(C-12),39.8(C-13),38.4(C-14),32.5(C-15),36.1(C-16),30.0(C-17),42.9(C-18),35.4(C-19),28.2(C-20),32.8(C-21),39.3(C-22),6.8(C-23),14.7(C-24),18.0(C-25),20.3(C-26),18.7(C-27),32.1(C-28),35.0(C-29),31.8(C-30)。以上波谱数据与文献对照^[8],鉴定化合物为木栓酮。

化合物:浅黄色针晶(丙酮),¹H-NMR(CD₃OD) δ :3.50(2H,m,H-1),1.56(2H,m,H-2),1.40(2H,m,H-3),0.93(3H,t,J=7.4 Hz,H-4),3.90(1H,d,J=10.2 Hz,H-3'),3.62~3.84(糖上其他氢)。与本实验室的正丁基- β -D-吡喃果糖苷^[9]对照品共薄层色谱,其显色行为和R_f值均一致,鉴定化合物为正丁基- β -D-吡喃果糖苷。

化合物:淡黄色糖浆状固体(甲醇),综合运用DEPT、COSY、HMQC、HMBC谱对其¹H-NMR、¹³C-NMR谱数据进行归属,¹H-NMR(CD₃OD) δ :1.40,1.66(各1H,重叠,Hs-2),3.80(1H,重叠,H-3),1.39,1.68(1H,重叠,Hs-4),1.93(1H,m,H-5),5.61(1H,d,J=16.0 Hz,H-7),5.79(1H,dd,J=7.0,16.0 Hz,H-8),4.40(1H,qd,J=6.0,7.0 Hz,H-9),1.30(3H,d,J=6.0 Hz,H-10),0.98(3H,s,H-11),0.89(3H,s,H-12),0.81(3H,d,J=6.5 Hz,H-13),4.34(1H,d,J=7.5 Hz,H-1'),3.18(1H,dd,J=7.5,9.0 Hz,H-2'),3.33(2H,重叠,H-3',4'),3.21(1H,m,H-5'),3.82(1H,重叠,H-6'a),3.66(1H,dd,J=5.0,12.0 Hz,H-6'b);¹³C-NMR(CD₃OD) δ :40.5(C-1),45.8(C-2),67.4(C-3),39.9(C-4),35.3(C-5),78.2(C-6),133.7(C-7),135.7(C-8),78.0(C-9),21.5(C-10),25.3(C-11),26.2(C-12),16.5(C-13),102.4(C-1'),75.3(C-2'),78.1(C-3'),71.4(C-4'),77.9(C-5'),62.6(C-6')。以上波谱数据与文献对照^[10],鉴定化合物为alangioside A,为从木蓝属植物中首次报道的紫罗烷(megastigmane)型倍半萜类化合物。

化合物:黄色固体(甲醇),mp 178~181。¹H-NMR(DMSO-*d*₆) δ :6.22(1H,d,J=2.0 Hz,H-6),6.45(1H,d,J=2.5 Hz,H-8),7.52(1H,dd,J=8.5,2.0 Hz,H-2'),6.92(1H,d,J=8.5 Hz,H-

5), 7.85 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.84 (3H, s, -OCH₃), 5.35 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.42 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-1''), 0.97 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-6''), 3.06 ~ 3.39 (糖上其他氢)。氢谱与文献报道^[11]比较, 鉴定化合物为异鼠李素-3-O-芸香糖苷。

化合物: 淡黄色油状物, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献^[12,13]比较, 鉴定化合物为亚油酸乙酯。

化合物: 白色粉末状结晶(丙酮), ES-MS m/z [M-H]⁻: 431, 459, 487, 515; ¹H-NMR (acetone-*d*₆) δ : 7.16 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.86 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.02 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6), 7.53 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7), 6.28 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 4.15 (2H, t, $J = 6.5$ Hz, H-1), 1.68 (2H, m, H-2'), 1.30 (br s, CH₂ groups), 0.88 (3H, t, $J = 6.5$ Hz, -CH₃); ¹³C-NMR (acetone-*d*₆) δ : 126.8 (C-1), 114.9 (C-2), 145.0 (C-3), 148.1 (C-4), 114.3 (C-5), 121.8 (C-6), 145.7 (C-7), 115.6 (C-8), 166.9 (C-9), 64.1 (C-1'), 22.7 ~ 32.0 (CH₂ groups), 13.7 (-CH₃)。以上数据与文献报道^[14]一致, 鉴定化合物为咖啡酸十八、二十、二十二、二十四烷醇酯的混合物。

化合物: 白色针晶(氯仿), mp 72 ~ 74。ES-MS m/z : 331 [M+H]⁺, 353 [M+Na]⁺, 369 [M+K]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 4.21 (1H, dd, $J = 4.5, 12.0$ Hz, H-1a), 4.15 (1H, dd, $J = 6.0, 12.0$ Hz, H-1b), 3.93 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, dd, $J = 4.0, 11.5$ Hz, H-3a), 3.61 (1H, dd, $J = 6.0, 11.5$ Hz, H-3b), 2.35 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2'), 1.62 (2H, m, H-3'), 1.25 ~ 1.33 (m, CH₂ groups), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-16'); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 65.4 (C-1), 70.5 (C-2), 63.6 (C-3), 174.6 (C-1'), 34.4 (C-2'), 22.9 ~ 32.2 (CH₂ groups), 14.3 (C-16)。以上数据与文献报道^[15]一致, 鉴定化合物为1-棕榈酸单甘油酯。

化合物: 白色针晶(氯仿), mp 241 ~ 242。 ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 4.50 (1H, m, H-3), 5.28 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-12), 2.82 (1H, dd, $J = 4.0, 14.0$ Hz, H-18), 0.75, 0.85, 0.87, 0.91, 0.93, 0.94, 1.13 (各3H, s, 7 $\times$ -CH₃), 2.05 (3H, s, H-2'); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 37.9 (C-1), 23.8 (C-2), 81.1 (C-3), 38.3 (C-4), 55.5 (C-5), 18.4 (C-6), 32.8 (C-7), 39.5 (C-8), 47.8 (C-9), 37.2 (C-10), 23.6 (C-11), 122.8 (C-12), 143.8 (C-13), 41.8 (C-14), 27.9 (C-15), 23.1

(C-16), 46.8 (C-17), 41.2 (C-18), 46.1 (C-19), 30.9 (C-20), 34.0 (C-21), 32.7 (C-22), 28.3 (C-23), 16.9 (C-24), 15.6 (C-25), 17.4 (C-26), 26.1 (C-27), 183.8 (C-28), 33.3 (C-29), 23.8 (C-30), 171.3 (C-1'), 21.5 (C-2')。以上波谱数据与文献报道^[16]一致, 鉴定化合物为乙酰齐墩果酸。

化合物: 白色针晶(甲醇), mp 222 ~ 242。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 7.21 (2H, s, H-2, 6), 5.11 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1), 3.00 ~ 5.10 (糖上其他氢), 3.79 (6H, s, 2 $\times$ -OCH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 126.3 (C-1), 107.9 (C-2, 6), 152.9 (C-3, 5), 138.8 (C-4), 167.6 (C-7), 57.0 (2 $\times$ -OCH₃), 102.6 (C-1'), 74.8 (C-2'), 77.3 (C-3'), 70.5 (C-4'), 78.1 (C-5'), 61.4 (C-6')。以上波谱数据与文献报道^[17,18]一致, 鉴定化合物为丁香酸葡萄糖苷。

化合物: 白色颗粒状结晶(甲醇), mp 268 ~ 270。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 5.49 (1H, dd, $J = 3.0, 12.5$ Hz, H-2), 3.27 (1H, dd, $J = 12.0, 17.5$ Hz, H-3a), 2.76 (1H, dd, $J = 3.0, 17.5$ Hz, H-3b), 6.11 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.13 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.91 (3H, m, H-2', 5', 6'), 4.96 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.51 (1H, s, H-1''), 1.07 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-6''), 3.76 (3H, s, -OCH₃), 9.08 (1H, s, OH-3'), 12.01 (1H, s, OH-5'); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 79.1 (C-2), 42.7 (C-3), 197.7 (C-4), 163.7 (C-5), 97.1 (C-6), 165.8 (C-7), 96.2 (C-8), 163.2 (C-9), 104.0 (C-10), 131.6 (C-1'), 114.8 (C-2'), 147.1 (C-3'), 148.6 (C-4'), 112.7 (C-5'), 118.6 (C-6'), 100.1 (C-1''), 73.7 (C-2''), 76.9 (C-3''), 71.4 (C-4''), 76.2 (C-5''), 66.7 (C-6''), 101.3 (C-1'''), 70.9 (C-2'''), 70.3 (C-3'''), 72.8 (C-4'''), 69.0 (C-5'''), 18.5 (C-6'''), 56.4 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道^[19]一致, 鉴定化合物为橙皮苷。

参考文献:

- [1] 方云亿, 郑朝宗. 国产木蓝属的系统研究[J]. 植物分类学报, 1989, 27(3): 161-177.
- [2] 徐国钧, 徐珞珊, 王峰涛, 等. 常用中药材品种整理和质量研究[M]. 福州: 福建科技出版社, 1994.
- [3] 苏艳芳, 张新鑫, 杨静, 等. 苏木蓝化学成分的研究[J]. 中草药, 2004, 35(6): 608-611.
- [4] Su Y F, Li C Z, Gao Y, et al. Acryloylated glucose 3-nitropropanoates from *Indigofera kirilowii* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(12): 1785-1786.
- [5] 苏艳芳, 杨媛, 范伟, 等. 花木蓝茎和叶化学成分研究[J]. 中草药, 2006, 37(12): 1775-1777.
- [6] 杨凤英, 吕敏, 苏艳芳, 等. 花木蓝根中新的3-硝基丙酰基吡喃葡萄糖[J]. 中草药, 2007, 38(10): 1448-1450.
- [7] 孔杰, 鲁润华, 高海翔, 等. 齐墩果酸三砒配糖体 2D

- NMR 的研究 [J]. 波谱学杂志, 1999, 16(3): 211-217.
- [8] Chen S C, Hong L L, Chang C Y, et al. Antiproliferative constituents from *Gynura divaricata* subsp. *formosana* [J]. *Chin Pharm J*, 2003, 55(2): 109-119.
- [9] 苏艳芳, 蓝华英, 张贞霞, 等. 天葵子化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(1): 27-29.
- [10] Marino S, Borbone N, Zollo F, et al. Megastigmane and phenolic components from *Laurus nobilis* L. leaves and their inhibitory effects of nitric oxide production [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(25): 7525-7531.
- [11] 张朝凤, 孙启时, 赵燕燕, 等. 乌药叶中黄酮类成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2001, 11(5): 274-276.
- [12] Chang M H, Wang G J, Kuo Y H, et al. The low polar constituents from *Bidens Pilosa* L. var. *minor* (Blume) Sherff [J]. *J Chin Chem Soc*, 2000, 47: 1131-1136.
- [13] Marcel S F, Lie K J, Lam C C. ¹³C-NMR studies of polyunsaturated triacylglycerols of type AAA and mixed triacylglycerols containing saturated, acetylenic and ethylenic acyl groups [J]. *Chem Phys Lipids*, 1995, 78(1): 1-13.
- [14] Wang M F, Kikuzaki H, Zhu N Q, et al. Isolation and structural elucidation of two new glycosides from sage (*Salvia officinalis* L.) [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48: 235-238.
- [15] Rejzek M, Vacek M, Wimmer Z. A mild approach to the syntheses of sn-glycerol 1, 2-di-Y-linolenate 3-palmitate [J]. *Helv Chim Acta*, 2000, 83: 2756-2760.
- [16] Tkachev A V, Denisov A Y. Oxidative decarboxylation by hydrogen peroxide and a mercury () salt: a simple route to *nor*-derivatives of acetyloleanolic, acetylursolic and dehydroabietic acids [J]. *Tetrahedron*, 1994, 50(8): 2591-2598.
- [17] Kazuko S, Shuichi S, Yoshiteru I, et al. Studies on the constituents of the bark of *Kalopanax pictus* Nakai [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(4): 865-870.
- [18] 肖 瑛, 李建北, 丁 怡. 毛大丁草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2003, 34(2): 109-111.
- [19] Okamura N, Haraguchi H, Hashimoto K, et al. Flavonoids in *Rosmarinus officinalis* leaves [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(5): 1463-1466.

益智复方汤的化学成分研究()

孙连娜^{1,2}, 李 霞^{2,3}, 杨颖博^{2,4}, 赵贵钧^{3,4}, 陈万生^{2,3,*}

(1. 第二军医大学药学院, 上海 200433; 2. 第二军医大学 现代中药研究中心, 上海 200433;

3. 第二军医大学长征医院 药学部, 上海 200003; 4. 吉林农业大学中药材学院, 吉林 长春 130118)

摘 要:目的 对益智复方汤中的化学成分进行研究。方法 利用大孔吸附树脂、聚酰胺、硅胶柱色谱和中压制备等手段进行分离, 依据理化性质和波谱法鉴定化学结构。结果 从益智复方汤的大孔吸附树脂 70%乙醇洗脱部分分得 9 个化合物, 分别鉴定为 20(S)-人参皂苷 Rg₃(), 20(R)-人参皂苷 Rg₃(), 20(S) 人参皂苷 Rh₁(), 20(S) 人参皂苷 Rh₂(), 大黄素甲醚-8-O-β-D-葡萄糖苷(), 大黄素-8-O-β-D-葡萄糖苷(), 淫羊藿苷(), 淫羊藿次苷()和对甲氧基肉桂醛()。结论 以上化合物均为首次从益智复方汤中分得, 其中化合物 ~ 来源于红参; 化合物 、 来源于何首乌; 、 来源于淫羊藿。

关键词:益智复方汤; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)03-0360-04

益智复方汤主要由何首乌、红参、淫羊藿、冰片组成, 为一院内制剂, 具有益肾助阳、补气安神、益智养精之功效, 为一临床验方, 药理实验表明其具有显著防治老年性痴呆 (Alzheimer's disease, AD) 的功效^[1~3]。在进行益智复方防治 AD 药效学研究的同时, 为阐明益智复方的药效物质基础, 笔者对其化学成分进行了较为系统的研究。本研究报道从复方水煎剂大孔吸附树脂 70%乙醇洗脱部分分得的 9 个化合物, 即 20(S)-人参皂苷 Rg₃(), 20(R)-人参皂苷 Rg₃(), 20(S)-人参皂苷 Rh₁(), 20(S)-人参皂苷 Rh₂(), 大黄素甲醚-8-O-β-D-葡萄糖苷(), 大黄素-

8-O-β-D-葡萄糖苷(), 淫羊藿苷(), 淫羊藿次苷()和对甲氧基肉桂醛()。以上化合物均为首次从益智复方汤中分得, 其中化合物 ~ 来源于红参; 化合物 、 来源于何首乌; 、 来源于淫羊藿。

1 仪器与材料

日本 Yanaco 显微熔点测定仪; 日立 275—50 红外分析仪 (KBr 压片); Bruker-Spectrospin AC—300P 型核磁共振仪及 Bruker AMX—500 型核磁共振仪; Varian MA T—212 型质谱仪; 低压柱色谱硅胶 H (青岛海洋化工厂); Sephadex L H-20 (Pharmacia 公司); ODS RP-18 (Merk 公司); 1300 型大孔吸

* 收稿日期: 2008-07-02

作者简介: 孙连娜 (1973—), 女, 吉林长春人, 副教授, 博士学位, 现在第二军医大学药学院从事生药学研究工作。

Tel: (021) 25074405 E-mail: sssnmr@yahoo.com.cn

* 通讯作者 陈万生 Tel: (021) 25073712 E-mail: chenwansheng@21cn.com