

· 化学成分 ·

黄花倒水莲的化学成分

钟吉强¹, 狄斌², 冯锋^{1*}

(1. 中国药科大学天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009; 2. 中国药科大学药物分析教研室, 江苏 南京 210009)

摘要:目的 研究远志科远志属植物黄花倒水莲 *Polygala fallax* 根的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱以及重结晶等方法, 分离纯化黄花倒水莲的化学成分, 通过波谱方法对结构进行解析和鉴定。结果 确定了6个化合物的结构, 分别为 3-O-β-D-glucopyranosyl senegenic acid (I)、远志皂苷(tenuifolin, II)、细叶远志皂苷元(presenegenin, III)、1, 7-二甲氧基-2, 3-亚甲二氧基 酮(1, 7-dimethoxy-2, 3-methylenedioxy xanthone, IV)、芥子酸(sinapinic acid, V)、阿魏酸(ferulic acid, VI)。结论 化合物 III~V 为首次从该种植物中分离得到, 化合物 I 为首次从该植物中发现的远志酸型皂苷, 且为新化合物, 命名为黄花倒水莲皂苷 A (fallaxsaponin A)。

关键词: 黄花倒水莲; 远志酸型皂苷; 黄花倒水莲皂苷 A

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2009)06-0844-03

Chemical constituents from root of *Polygala fallax*ZHONG Ji-qiang¹, DI Bin², FENG Feng¹

(1. Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China;

2. Department of Pharmaceutical Analysis, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents of *Polygala fallax*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified via silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography as well as recrystallization. Their structures were determined on the basis of spectral analysis and physico-chemical properties. **Results** Six compounds were isolated and identified as 3-O-β-D-glucopyranosyl senegenic acid (I), tenuifolin (II), presenegenin (III), 1, 7-dimethoxy-2, 3-methylenedioxy xanthone (IV), sinapinic acid (V), ferulic acid (VI). **Conclusion** Compounds III—VI are isolated from *P. fallax* for the first time. Compound I is a new triterpenoid saponin, named fallaxsaponin A.

Key words: *Polygala fallax* Hemsl.; triterpenoid saponin; fallaxsaponin A

黄花倒水莲为远志科远志属植物黄花倒水莲 *Polygala fallax* Hemsl. 的干燥根, 是一种应用历史悠久的民间药物。其具健脾、散瘀通络等功效, 主要用于治疗劳倦乏力、子宫脱垂、小儿疳积、脾虚水肿、带下消稀、月经不调、跌打损伤、急慢性肝炎等症^[1]。近期研究发现其具有良好的清除自由基活性^[2], 其皂苷类成分更是具有显著的降血脂作用^[3]。为了发掘民族民间用药, 本实验对黄花倒水莲进行了系统的化学成分研究, 从其乙醇提取物中共分得6个成分, 通过理化性质和波谱数据鉴定其结构分别为 3-O-β-D-glucopyranosyl senegenic acid (I)、远志皂苷(tenuifolin, II)、细叶远志皂苷元(presenegenin, III)、1, 7-二甲氧基-2, 3-亚甲二氧基 酮

(1, 7-dimethoxy-2, 3-methylenedioxy xanthone, IV)、芥子酸(sinapinic acid, V)、阿魏酸(ferulic acid, VI), 化合物 III~V 为首次从该种植物中分离得到, 化合物 I 为首次从该植物中发现的远志酸型皂苷, 且为新化合物, 命名为黄花倒水莲皂苷 A (fallaxsaponin A)。

1 药材、试剂和仪器

黄花倒水莲药材产于广西, 购自亳州药材市场, 经本文作者冯锋副研究员鉴定为黄花倒水莲 *Polygala fallax* Hemsl. 的干燥根。

Bruker AV500 核磁共振仪(TMS 内标); HP-1100 LC/MSD 型质谱仪(ESI-MS); 岛津 UV-260 型紫外扫描仪; JASCO FT-IR4100 红外光谱仪

* 收稿日期: 2008-11-07

* 通讯作者 冯 锋

(KBr 压片); X-4 型熔点测定仪(河南豫华仪器有限公司), 薄层和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH-20 为 Amersham 公司生产; 所用试剂均为分析纯。

2 提取与分离

黄花倒水莲 15 kg, 切成饮片, 70% 乙醇回流提取 2 次, 每次 2 h; 提取液减压浓缩至无醇蒸出, 用适量水混悬, 分别用石油醚、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取, 得醋酸乙酯部位浸膏 150 g, 正丁醇部位浸膏 350 g。醋酸乙酯部位经反复硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 纯化得到化合物 IV~VI, 正丁醇部位经 D101 大孔树脂柱色谱和反相材料柱色谱得到化合物 I~III。

3 结构鉴定

化合物 I: Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均为阳性。ESI-MS m/z : 649 $[M-H]^-$, ^{13}C -NMR 中有 35 个碳信号, 推断分子式为 $C_{35}H_{54}O_{11}$ 。经原位高效薄层水解检出葡萄糖, 因此推测化合物为含有一个葡萄糖基的三萜皂苷。 1H -NMR 谱中有 5 个甲基信号 δ : 0.97, 1.01, 1.01, 1.42, 1.96 (s, 5 $\times$ CH₃); ^{13}C -NMR 谱示有 35 个碳信号, 其中 δ 130.7, 136.8 的季碳信号示有一个双键, δ 180.2, 180.5 的季碳信号和 IR 光谱中 3 413, 1 700 cm^{-1} 处的宽峰显示化合物 I 含有游离羧基。与文献报道^[4] 化合物 senegenic acid 的碳谱数据相比, 该化合物的 C-2、C-4 信号各向高场位移 δ 1.4、1.1, C-3 信号向低场位移 δ 10.3, 故推定其苷元为 senegenic acid。

综合分析 HSQC 和 HMBC 谱, 对苷元和葡萄糖基信号进行归属, 并对照文献报道^[5] 进一步确定糖基为 β -D-吡喃葡萄糖。在 HMBC 谱上, 葡萄糖的端基质子信号 (δ_H 5.10) 与 δ 86.3 的叔碳信号有远程相关, 表明葡萄糖与 3 位羟基结合成苷。

因此, 化合物 I 的结构推定为 3-O- β -D-glucopyranosyl senegenic acid, 为一新化合物, 命名为黄花倒水莲皂苷 A (fallaxsaponin A)。结构见图 1。该化合物为白色针晶(甲醇), ESI-MS m/z : 649 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{35}H_{54}O_{11}$, mp > 300 $^{\circ}C$ (分解)。UV 光谱仅在末端有明显吸收。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 413, 2 945, 1 700, 1 259, 1 176, 1 078, 1 024。 1H -NMR (C_5D_5N , 500 MHz) δ : 0.97 (3H, s, H-29), 1.01 (3H, s, H-26), 1.01 (3H, s, H-30), 1.05 (1H, d, J = 12.3 Hz, H-9), 1.42 (3H, s, H-25), 1.96 (3H, s, H-24), 2.03 (1H, m, H-5), 2.40

(1H, m, H-1), 2.82 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-18), 3.91 (1H, m, G-H-2), 3.92 (1H, m, G-H-5), 4.15 (1H, m, G-H-4), 4.16 (1H, m, G-H-3), 4.28 (1H, dd, J = 11.6, 5.1 Hz, G-H-6), 4.57 (1H, d-like, J = 11.6 Hz, G-H-6), 4.71 (1H, s-like, H-3), 4.83 (1H, br s, H-2), 5.10 (1H, d, J = 7.7 Hz, G-H-1)。 ^{13}C -NMR (C_5D_5N , 125 MHz) δ : 13.9 (C-24), 18.0 (C-25), 18.5 (C-6), 20.8 (C-26), 21.1 (C-11), 21.5 (C-15), 24.0 (C-12), 25.1 (C-30), 30.8 (C-20), 31.9 (C-16), 32.2 (C-22), 22.7 (C-29), 34.6 (C-21), 37.0 (C-10), 38.4 (C-8), 39.4 (C-7), 39.8 (C-18), 41.8 (C-19), 43.9 (C-1), 45.2 (C-17), 52.2 (C-5), 52.9 (C-4), 57.1 (C-9), 62.7 (glc-C-6), 70.4 (C-2), 71.6 (glc-C-4), 75.2 (glc-C-2), 78.4 (Glc-C-3, 5), 86.3 (C-3), 105.4 (glc-C-1), 130.7 (C-13), 136.8 (C-14), 180.2 (C-28), 180.5 (C-23)。

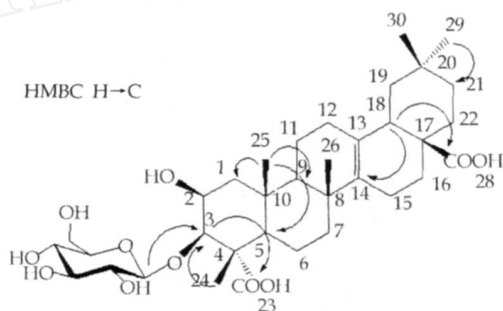


图1 化合物 I 的化学结构式

Fig 1 Structure of compound I

化合物 II: 白色针晶(甲醇), mp 298~300 $^{\circ}C$, ESI-MS m/z : 679 $[M-1]^-$, 1H -NMR (C_5D_5N , 500 MHz) δ : 0.85, 0.99, 1.03, 1.50, 1.95 (各 3H, s, 5 $\times$ CH₃), 3.34 (1H, m, H-18), 3.76 (1H, d, J = 11.9 Hz, H-27), 4.03 (1H, d, J = 11.9 Hz, H-27), 4.59 (1H, d, J = 3.3 Hz, H-3), 4.69 (1H, s, H-2), 5.05 (1H, d, J = 7.7 Hz, glc-1-H), 5.83 (1H, br s, H-12); ^{13}C -NMR (C_5D_5N , 125 MHz) δ : 14.1 (C-24), 17.3 (C-25), 18.7 (C-26), 21.2 (C-6), 23.7 (C-11), 23.9 (C-30), 24.0 (C-16), 24.6 (C-15), 30.9 (C-20), 33.1 (C-22), 33.1 (C-29), 33.4 (C-7), 34.1 (C-21), 37.0 (C-10), 40.9 (C-8), 41.8 (C-18), 44.1 (C-1), 45.5 (C-19), 46.4 (C-17), 48.1 (C-14), 49.4 (C-9), 52.4 (C-5), 52.8 (C-4), 64.5 (C-27), 70.3 (C-2), 85.9 (C-3), 127.6 (C-12), 139.8 (C-13), 180.1 (C-28), 180.6 (C-23)。理化数据与文献对照基本一致^[4,6], 鉴定其结构为远志皂苷。

化合物 III: 白色针晶(甲醇), mp 240~245 $^{\circ}C$,

ESI-MS m/z : 517 $[M - 1]^-$, 1H -NMR (C_5D_5N , 500 MHz) δ : 0.84, 0.98, 1.07, 1.58, 1.99 (各 3H, s, 5 $\times$ CH₃), 3.36 (1H, d, J = 9.7 Hz, H-3), 5.87 (1H, br s, H-12); ^{13}C -NMR (C_5D_5N , 125 MHz) δ : 13.7 (C-24), 17.4 (C-25), 18.8 (C-26), 21.6 (C-6), 23.7 (C-11), 23.9 (C-30), 24.1 (C-16), 24.6 (C-15), 30.9 (C-20), 33.1 (C-22), 33.1 (C-29), 33.5 (C-21), 34.1 (C-7), 37.1 (C-10), 40.9 (C-8), 41.8 (C-18), 45.0 (C-1), 45.5 (C-19), 46.4 (C-14), 48.1 (C-17), 49.5 (C-9), 52.3 (C-5), 53.9 (C-4), 64.4 (C-27), 71.6 (C-2), 75.8 (C-3), 127.6 (C-12), 139.8 (C-13), 180.1 (C-28), 180.9 (C-23)。理化数据与文献对照基本一致^[7], 鉴定其结构为细叶远志皂苷元。

化合物 IV: 淡黄色粉末, 紫外灯下呈浅黄色荧光, 10% H₂SO₄-乙醇显黄色, mp 253~254 °C, ESI-MS m/z : 287 $[M - 1]^-$, 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 3.89, 4.14 (各 3H, s, 2 $\times$ OMe), 6.06 (2H, s, -OCH₂O-), 6.67 (1H, H-4), 7.22 (1H, dd, J = 9.0, 3.0 Hz, H-6), 7.31 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-5), 7.64 (1H, d, J = 3.3 Hz, H-8); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ : 55.9 (7-OMe), 61.1 (1-OMe), 93.0 (C-4), 102.1 (-OCH₂O-), 105.9 (C-8), 110.5 (C-8b), 118.4 (C-5), 123.7 (C-6), 122.6 (C-8a), 134.1 (C-2), 142.1 (C-1), 149.5 (C-4b), 154.8 (C-3), 156.0 (C-4a), 156.9 (C-7), 175.5 (C-9)。与文献对照^[8], 推断其结构为 1,7-二甲氧基-2,3-亚甲二氧基 酮。

化合物 V: 白色针晶 (甲醇), mp 180~182 °C, ESI-MS m/z : 223 $[M - 1]^-$, 1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 3.80 (6H, s), 6.41 (1H, d, J = 15.8 Hz), 6.98 (2H, s), 7.49 (1H, d, J = 15.8 Hz), 8.86 (1H, s), 12.09 (1H, s)。 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 56.0, 106.0 $\times$ 2, 116.0, 124.5, 137.9,

144.6, 147.9 $\times$ 2, 167.7。其理化数据与文献对照基本一致^[9], 故鉴定为芥子酸。

化合物 VI: 白色针晶 (甲醇), mp 170~172 °C, ESI-MS m/z : 193 $[M - H]^-$, 1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 3.81 (3H, s), 6.36 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8), 6.78 (d, J = 8.0 Hz, H-5), 7.06 (dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 7.27 (d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.48 (d, J = 15.8 Hz, H-7); ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 55.7 (-OCH₃), 112.2 (C-2), 115.5 (C-5), 115.6 (C-6), 122.7 (C-8), 125.7 (C-1), 144.3 (C-7), 147.9 (C-4), 149.0 (C-3), 167.8 (C-9)。其理化数据与文献对照基本一致^[10], 故鉴定为阿魏酸。

致谢: 中国药科大学分析测试中心沈文斌老师给予了大力帮助。

参考文献:

- [1] 国家中医药管理局. 中华本草 [M]. Vol. V. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 黄 锋, 林黎琳, 胡娟娟, 等. 黄花倒水莲抗氧化活性研究 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(4): 291-294.
- [3] 李 浩, 王秋娟, 袁 林, 等. 黄花倒水莲总皂苷对鹌鹑高脂血症模型的调脂作用 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(4): 289-292.
- [4] Toshio M, Hideki S, Kenrichi S. Six new presenegenin glycosides, reinosides A-F, from *Polygala reinii* root [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(3): 466-472.
- [5] Zhang D M, Toshio M, Masanori K, et al. Nine new triterpene aponins polygalasponins XXIII-XLI, from the root of *Polygala fallax* Hemsl. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(11): 2092-2099.
- [6] 李进华, 李 丽, 王静蓉, 等. 黄花倒水莲化学成分研究 II [J]. 中国药科大学学报, 2004, 35(2): 110-113.
- [7] Wu F E, Kazuo K, Taichi O, et al. Saponins from Chinese folk medicine, "Zhujie Xiangfu," *Anemone raddeana* Regel [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(9): 2445-2447.
- [8] 姜 勇, 刘 蕾, 屠鹏飞. 远志的化学成分研究 [J]. 中国天然药物, 2003, 1(3): 142-145.
- [9] 冯宝民, 余正江, 段礼新, 等. 炒白芥子中化学成分的研究 [J]. 中草药, 2008, 39(3): 331-334.
- [10] 李 娜, 赵 斌, 余娅芳, 等. 白花败酱抗炎作用化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(1): 51-53.

关于召开“第5届华人药师临床药学专题研讨会”征文的通知

《中国新药与临床杂志》社主办、上海市药学会协办的“第5届华人药师临床药学专题研讨会”拟定于2009年11月下旬在上海市召开。届时将邀请国内各省市及我国台湾、香港地区、欧美、新加坡等地的医学家、药学家参加此次大会, 并进行精彩的学术报告和学术交流。热烈欢迎所有相关领域的专家学者和同道踊跃投稿并参加会议, 现将征文相关事项通知如下:

1 会议主题: 抗肿瘤药物临床药学监护实践

2 征文内容: (1) 抗肿瘤药物静脉注射液配制要求与管理; (2) 抗肿瘤药物品种配制的配伍及稳定性; (3) 抗肿瘤治疗方案的解读; (4) 各种新问世抗肿瘤药物的介绍; (5) 抗肿瘤药物治疗的新思维与进展; (6) 药师在姑息疗法中的作用与地位; (7) 抗肿瘤药物临床药学监护实践。

3 论文要求: 未在国内外公开刊物上发表的论文。论文要有创新性, 引证资料可靠。字数一般在5 000字以内, 并附400字以内的摘要。请务必附通讯地址、联系电话、手机、Email, 以便及时联系。论文入选后, 将统一编印论文集。