

(C-4), 114.55(C-5), 131.02(C-6), 21.88(C-1), 122.74(C-2), 131.55(C-3), 25.91(C-4), 18.31(C-5), 55.98(C-OMe), 102.48(C-Rha-1), 70.81(C-Rha-2), 71.15(C-Rha-3), 71.60(C-Rha-4), 70.54(C-Rha-5), 17.91(C-Rha-6), 101.05(C-Glc-1), 73.84(C-Glc-2), 77.09(C-Glc-3), 70.16(C-Glc-4), 77.67(C-Glc-5), 61.12(C-Glc-6)。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道^[6]基本一致,故鉴定该化合物为淫羊藿苷。

化合物:黄色粉末,mp 159~161, Mg-HCl 反应为阳性。¹H-NMR(DMSO-*d*₆): 12.52(1H, s, C₅-OH), 6.32(1H, s, H-6), 7.86(2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2, 6), 7.12(2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3, 5), 1.67(3H, s, H-4), 1.62(3H, s, H-5), 3.85(3H, s, OMe-4), 5.37(1H, s, Rha-H-1), 4.88(1H, s, Rha-H-1); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆): 157.11(C-2), 134.85(C-3), 178.35(C-4), 159.35(C-5), 98.88(C-6), 161.79(C-7), 106.47(C-8), 154.25(C-9), 104.54(C-10), 122.78(C-1), 130.87(C-2), 114.53(C-3), 162.38(C-4), 114.53(C-5), 130.87(C-6), 21.64(C-1), 122.78(C-2), 131.45(C-3), 25.87(C-4), 18.23(C-5), 55.95(C-OMe), 101.19(C-Rha-1), 76.02(C-Rha-2), 70.97(C-Rha-3), 72.42(C-Rha-4), 70.60(C-Rha-5), 18.07(C-Rha-6), 102.07(C-Rha-1), 70.72(C-Rha-2), 71.11(C-Rha-3), 71.86(C-Rha-4), 69.27(C-Rha-5), 17.96(C-Rha-6)。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文

献报道^[8]基本一致,故鉴定该化合物为 anhydroicaritin-3-*O*-*L*-rhamnopyranosyl (1-2)-*L*-rhamnopyranoside。

结合理化常数和波谱数据,化合物 ~ 分别鉴定为对羟基苯甲酸^[9]、胡萝卜苷^[10]、-谷甾醇^[11]。

参考文献:

- [1] 李作洲, 徐艳琴, 王 瑛, 等. 淫羊藿属药用植物的研究现状与展望 [J]. 中草药, 2005, 36(2): 289-294.
- [2] Makarova M N, Pozharitskaya O N, Shikov A N, et al. Effect of lipid-based suspension of *Epimedium koreanum* Nakai extract on sexual behavior in rats [J]. *J Ethnopharmacol*, 2007, 114: 412-416.
- [3] Pan Y, Kong L D, Xia X, et al. Antidepressant-like effect of icariin and its possible mechanism in mice [J]. *Pharmacol Biochem Behav*, 2005, 82: 686-694.
- [4] 李 花. 淫羊藿药理作用的研究现状及展望 [J]. 现代医药卫生, 2008, 24(22): 3413-3414.
- [5] 徐德平. 丹贝异黄酮的提取分离及其结构与功能的相关性研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2001, 23-27.
- [6] 张树军, 郭洪利, 赵树军, 等. 心叶淫羊藿化学成分的研究 [J]. 中草药, 2008, 39(3): 325-327.
- [7] Bilia A R, Palme E, Marsili A, et al. A flavonol glycoside from *Agrimonia eupatoria* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(4): 1078-1079.
- [8] 李文魁, 郭宝林, 肖培根. 万山淫羊藿的化学成分 [J]. 中国中药杂志, 1996, 21(10): 614-616.
- [9] 李文魁, 肖培根, 张如意. 朝鲜淫羊藿的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 1994, 6(3): 4-8.
- [10] 斯建勇, 高光跃, 陈迪华, 等. 云南山楂果化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1994, 6(2): 49-51.
- [11] 杨红原, 赵桂兰, 王军宪. 红花酢浆草化学成分的研究 [J]. 西北药学杂志, 2006, 21(4): 156-157.

细柱五加叶的化学成分

安士影^{1,2}, 钱士辉^{2*}, 蒋建勤^{1*}, 王康才³

(1. 中国药科大学, 江苏 南京 210009; 2. 江苏省中医药研究院, 江苏 南京 210028;

3. 南京农业大学, 江苏 南京 210095)

摘要:目的 研究细柱五加 *Acanthopanax gracilistylus* 叶的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、重结晶等方法, 根据理化性质和光谱数据鉴定化合物的结构。结果 从细柱五加叶中得到 17 个化合物, 分别鉴定为异贝壳杉烷酸[(-)-kaur-16-en-19-oic acid,], 槲皮素(queretin,), 山柰酚(kaempferol,), 原儿茶酸(proto catechuic acid,), acankoreoside A(), acantrifoside A(), 3, 11-dihydroxy-20(29)-lupen-23, 28-dioic acid(), -谷甾醇(-sitosterol,), 胡萝卜苷(daucosterol,), 棕榈酸(palmitic acid,), 芦丁(rutin,), stigmast-5, 22-dien-3-*O*-*D*-

* 收稿日期: 2009-03-05

基金项目: 江苏省公益研究项目(BM2006104)

作者简介: 安士影(1983-), 女, 黑龙江省绥化市人, 硕士, 从事天然产物及其活性研究。

Tel: 13770564963 E-mail: anshiyong@126.com

* 通讯作者 钱士辉 Tel: (025) 85639644 E-mail: njqsh2005@126.com

蒋建勤 Tel: 13913982651 E-mail: cpjyq@yahoo.com.cn

glucopyranoside()、acankoreagenin()、3,11-dihydroxy-23-oxo-20(29)-lupen-28-oic acid()、3-hydroxy-23-oxo-20(29)-lupen-28-oic acid()、三肉豆蔻酸甘油酯(myristin,)、细柱五加酸(acanthopanaxgric acid,)。

结论 化合物 ~ 、 、 、 、 、 首次从该植物中分离得到,化合物 为新化合物,命名为细柱五加酸(acanthopanaxgric acid)。

关键词:细柱五加叶;羽扇豆烷型三萜;细柱五加酸

中图分类号:R284.1 文献标识码:A 文章编号:0253-2670(2009)10-1528-07

Chemical constituents in leaves of *Acanthopanax gracilistylus*

AN Shi-ying^{1,2}, QIAN Shi-hui², JIANG Jian-qin¹, WANG Kang-cai³

(1. Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China; 2. Jiangsu Institute of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210028, China; 3. Nanjing University of Agriculture, Nanjing 210095, China)

Abstract : Objective To study chemical constituents in the leaves of *Acanthopanax gracilistylus*.

Methods The chemical components were isolated and purified by silica gel, ODS C-18, and Sephadex LH-20 column chromatogram. The chemical structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data. **Results** Seventeen compounds were isolated and identified as (-)-kaur-16-en-19-oic acid(), quercetin(), kaempferol(), protocatechuic acid(), acankoreoside A(), acantrifoside A(), 3, 11-dihydroxy-20(29)-lupene-23, 28-dioic acid(), -sitosterol(), daucosterol(), palmitic acid(), rutin(), stigmast-5, 22-dien-3-O'-D-glucopyranoside(), acankoreagenin(), 3, 11-dihydroxy-23-oxo-20(29)-lupen-28-oic acid(), 3-hydroxy-23-oxo-20(29)-lupen-28-oic acid(), myristin(), and acanthopanaxgric acid(). **Conclusion** Compounds , , , , and are obtained from the leaves of the plant for the first time and compounds is a new proved compound named acanthopanaxgric acid.

Key words: the leaves of *Acanthopanax gracilistylus* W. W. Smith; lupane-triterpenoids; acanthopanaxgric acid

细柱五加 *Acanthopanax gracilistylus* W. W.

Smith为五加科植物,在我国广泛分布,为传统中药,入药部位为干燥根皮,称五加皮。细柱五加具有祛风湿、补肝肾、强筋骨的作用,用于风湿痹痛、筋骨痿软、小儿行迟、体虚乏力、水肿、脚气等^[1]。目前,五加皮均采自野生,尚无人工栽培,市场供应紧缺,为扩大药源,本实验对细柱五加化学成分进行了研究,从该植物叶的乙醇提取物中分离鉴定了17个化合物,其结构分别鉴定为异贝壳杉烷酸()、槲皮素()、山柰酚()、原儿茶酸()、acankoreoside A()、acantrifoside A()、3, 11-dihydroxy-20(29)-lupene-23, 28-dioic acid()、-谷甾醇()、胡萝卜苷()、棕榈酸()、芦丁()、stigmast-5, 22-dien-3-O'-D-glucopyranoside()、acankoreagenin()、3, 11-dihydroxy-23-oxo-20(29)-lupen-28-oic acid()、3-hydroxy-23-oxo-20(29)-lupen-28-oic acid()、三肉豆蔻酸甘油酯()、细柱五加酸()。其中化合物 ~ 、 、 、 、 、 均为首次从该植物中分离得到,化合物 为新化合物,命名为细柱五加酸(acanthopanaxgric acid)。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂及药材:细柱五加 *Acanthopanax gracilistylus* W. W. Smith的叶购于江苏省盱眙中药饮片厂,由江苏省中医药研究院钱士辉研究员鉴定,凭证样品存放于江苏省中医药研究院。

核磁共振谱用 Bruker AV-500型和 Bruker AV-300型核磁共振仪(TMS内标)测定,ESI-MS测定用 Micromass Quattro micro ES-CL质谱仪,熔点用 XT4A型数字显示型熔点测定仪(温度未校正)测定, Buchi型旋转蒸发器(瑞士 Buchi公司), Sephadex LH-20(江苏汉邦高科有限公司),柱色谱硅胶(100~200目、200~300目,青岛海洋化工厂),薄层硅胶 G、H(青岛海洋化工厂), F₂₅₄高效荧光薄层色谱板(烟台市芝罘黄务硅胶开发试验厂), ODS C-18, MDS-5反相制备色谱填料(北京麦迪生新技术开发中心),所有试剂均为分析纯(天津博迪化工有限公司)。

1.2 提取和分离:细柱五加叶 10 kg, 10倍量 80%乙醇热回流提取3次,每次2 h,减压回收溶剂得乙醇提取物,用水分散后依次用石油醚、醋酸乙酯、正

丁醇萃取,浓缩得浸膏。经硅胶柱色谱,凝胶色谱、反相色谱、重结晶等方法,从石油醚部位得化合物(200 mg)、(500 mg)、(22 mg);从醋酸乙酯部位分得(400 mg)、(30 mg)、(50 mg)、(100 mg)、(500 mg)、(45 mg)、(25 mg)、(32 mg)、(30 mg)、(35 mg)、(20 mg)、(50 mg);从正丁醇部位分得(500 mg)、(30 mg)。

2 结构鉴定

化合物:白色方晶(甲醇),ESFMS: m/z 301 $[M - H]^-$, mp 179~180。 1H -NMR($CDCl_3$, 500 MHz): 4.73(1H, brs, H-17a), 4.79(1H, brs, H-17b), 2.63(1H, m, H-13), 1.24(3H, s, H-18), 0.95(3H, s, H-20)。以上数据与文献对照^[2],数据基本一致,故鉴定为异贝壳杉烷酸。

化合物:黄色粉末(甲醇), mp 312~313, HCl-Mg 反应呈阳性。ESFMS: m/z 301 $[M - H]^-$ 。 1H -NMR($acetone-d_6$, 300 MHz): 6.26(1H, d, $J = 2.07$ Hz, H-6), 6.52(1H, d, $J = 2.07$ Hz, H-8), 6.98(1H, d, $J = 8.49$ Hz, H-5), 7.68(1H, dd, $J = 8.49, 1.90$ Hz, H-6), 7.81(1H, d, $J = 1.90$ Hz, H-2)。 ^{13}C -NMR($acetone-d_6$, 75 MHz): 147.7(C-2), 137.4(C-3), 177.2(C-4), 158.5(C-5), 99.8(C-6), 165.7(C-7), 95.1(C-8), 163.0(C-9), 104.8(C-10), 124.4(C-1), 116.4(C-2), 146.6(C-3), 149.0(C-4), 116.9(C-5), 122.1(C-6)。以上数据与文献对照^[3,4],数据基本一致,故鉴定为槲皮素。

化合物:黄色粉末(甲醇), mp 267~268, 经与对照品比较,混合熔点不下降, TLC 检测 Rf 值一致,证明两者为同一化合物,确定化合物为山柰酚。

化合物:无色粒状结晶(甲醇), mp 211~213。 1H -NMR($MeOD$, 500 MHz): 6.79(1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 7.42(1H, d, H-6), 7.42(1H, d, H-2)。 ^{13}C -NMR($MeOD$, 125 MHz): 123.6(C-1), 118.2(C-2), 146.4(C-3), 151.9(C-4), 116.2(C-5), 124.4(C-6), 170.8(C-7)。与文献对照^[5],波谱数据基本一致,故鉴定为原儿茶酸。

化合物:白色粉末(甲醇), mp 225~228, ESFMS: m/z 955 $[M - H]^-$, 486 $[M - 3 \text{ 分子糖}]^-$ 。 1H -NMR($pyridine-d_5$, 300 MHz): 6.18(1H, d, $J = 7.5$ Hz, 与 C-28 的羧基相连的葡萄糖的端基氢), 5.66(1H, s, 末端的鼠李糖的端基氢), 4.75(1H, d, $J = 8.4$ Hz, 中间的葡萄糖的端基氢), 4.80

(1H, brs, H-29b), 4.66(1H, brs, H-29a), 1.75(3H, s, H-30), 1.56(3H, d, $J = 5.85$ Hz, 鼠李糖上的 CH_3 信号), 1.36(3H, s, H-24), 1.09(3H, s, H-26), 0.86(3H, s, H-25), 0.81(3H, s, H-27)。 ^{13}C -NMR($pyridine-d_5$, 75 MHz): 32.8(C-1), 29.7(C-2), 72.7(C-3), 51.7(C-4), 44.8(C-5), 18.8(C-6), 34.3(C-7), 41.6(C-8), 50.8(C-9), 37.2(C-10), 20.8(C-11), 25.8(C-12), 38.2(C-13), 42.7(C-14), 29.9(C-15), 32.0(C-16), 56.7(C-17), 49.6(C-18), 47.2(C-19), 150.6(C-20), 30.6(C-21), 36.6(C-22), 179.5(C-23), 17.7(C-24), 16.5(C-25), 16.6(C-26), 14.6(C-27), 174.8(C-28), 109.8(C-29), 19.2(C-30); C-28-O-inner-glc 上的碳信号: 94.9(C-1), 73.6(C-2), 78.2(C-3), 70.5(C-4), 76.7(C-5), 69.1(C-6); glc-(1-6)-glc 上的碳信号: 104.5(C-1), 74.9(C-2), 76.1(C-3), 78.2(C-4), 77.6(C-5), 61.1(C-6); rha-(1-4)-glc 上的碳信号: 102.3(C-1), 72.1(C-2), 72.3(C-3), 73.5(C-4), 70.0(C-5), 18.1(C-6)。与文献对照^[6],波谱数据基本一致,故鉴定为 acankoreoside A。

化合物:白色粉末(甲醇), mp 265~268, ESFMS: m/z 941 $[M - H]^-$ 。 1H -NMR($pyridine-d_5$, 300 MHz): 6.29(1H, d, $J = 8.1$ Hz, 与 C-28 的羧基相连的葡萄糖的端基氢), 5.80(1H, s, 末端的鼠李糖的端基氢), 4.93(1H, d, $J = 7.9$ Hz, 中间的葡萄糖的端基氢), 4.73(1H, brs, H-29b), 4.60(1H, brs, H-29a), 1.77(3H, s, H-30), 1.66(3H, d, $J = 6.21$ Hz, 鼠李糖上的 CH_3 信号), 1.17(3H, s, H-23), 0.90(3H, s, H-24), 1.20(3H, s, H-25), 1.17(3H, s, H-26), 0.91(3H, s, H-27)。 ^{13}C -NMR($pyridine-d_5$, 75 MHz): 32.6(C-1), 26.9(C-2), 75.3(C-3), 38.5(C-4), 49.6(C-5), 18.5(C-6), 35.8(C-7), 42.7(C-8), 56.2(C-9), 39.9(C-10), 69.8(C-11), 38.4(C-12), 37.4(C-13), 43.0(C-14), 30.0(C-15), 32.3(C-16), 57.0(C-17), 49.5(C-18), 47.2(C-19), 150.5(C-20), 31.0(C-21), 36.8(C-22), 29.8(C-23), 22.9(C-24), 16.9(C-25), 17.8(C-26), 14.8(C-27), 175.0(C-28), 110.2(C-29), 19.5(C-30); C-28-O-inner-glc 上的碳信号: 95.3(C-1), 74.0(C-2), 78.7(C-3), 71.0(C-4), 77.2(C-5), 69.6(C-6); glc-(1-6)-glc 上的碳信号: 105.1(C-1), 75.2(C-2), 76.5(C-3), 78.7(C-4), 78.0(C-5), 61.4(C-6); rha-(1-4)-glc 上的碳信号: 102.7(C-1), 72.5(C-2), 72.8(C-3), 74.1(C-4), 70.3(C-5), 18.5(C-6)。

与文献对照^[7],波谱数据基本一致,故鉴定为 acant-rifoside A。

化合物 :白色粉末(甲醇),mp 213~214, ESFMS: m/z 501 [M - H]⁻。¹H-NMR (acetone-*d*₆, 300 MHz) :4.73 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-29b), 4.58 (1H, dd, J = 1.37, 2.2 Hz, H-29a), 3.90 (1H, m, H-3), 3.71 (1H, m, H-11), 3.57 (1H, m, H-19), 1.70 (3H, s, H-30), 1.18 (3H, s, H-24), 1.09 (3H, s, H-26), 1.04 (3H, s, H-25), 0.96 (3H, s, H-27)。¹³C-NMR (acetone-*d*₆, 75 MHz) :33.5 (C-1), 26.8 (C-2), 73.3 (C-3), 53.1 (C-4), 45.9 (C-5), 22.6 (C-6), 35.8 (C-7), 43.8 (C-8), 57.1 (C-9), 40.3 (C-10), 70.9 (C-11), 38.5 (C-12), 39.0 (C-13), 44.2 (C-14), 26.8 (C-15), 33.5 (C-16), 57.4 (C-17), 50.3 (C-18), 48.4 (C-19), 151.8 (C-20), 32.1 (C-21), 38.1 (C-22), 179.1 (C-23), 18.6 (C-24), 18.7 (C-25), 17.8 (C-26), 15.7 (C-27), 178.5 (C-28), 110.9 (C-29), 20.3 (C-30)。与文献对照波谱数据基本一致^[8],故鉴定为 3,11-dihydroxy-20(29)-lupene-23,28-dioic acid。

化合物 :无色针晶(乙醇),mp 136~137。与对照品混合熔点不下降。TLC检测,与对照品所呈斑点 R_f 值、颜色一致,混合点样,用多种展开剂展开均呈一斑点,故鉴定该化合物为-谷甾醇。

化合物 :白色粉末(甲醇),mp 295~297。Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性。与胡萝卜苷对照品混合熔点不下降, TLC 检测,与对照品所呈斑点 R_f 值、颜色一致,混合点样,用多种展开剂展开均呈一斑点,故鉴定该化合物为胡萝卜苷。

化合物 :白色无定形粉末(甲醇),mp 50~52, ESFMS: m/z 255 [M - H]⁻。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) :2.3 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-2), 1.6 (2H, m, H-15), 0.83 (3H, m, H-16), 1.25 (24H, brs, (CH₂)₁₂)。¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) :177.3 (C-1), 33.9 (C-2), 31.9 (C-14), 29.7~29.0 (C-10, C-4~C-13), 24.7 (C-3), 22.7 (C-15), 14.1 (C-16)。与文献对照^[9],波谱数据基本一致,故鉴定为棕榈酸。

化合物 :黄色粉末(甲醇),mp 179~181, HCl-Mg 反应呈阳性。¹H-NMR (MeOD, 500 MHz) :5.09 (1H, d, J = 7.61 Hz, 葡萄糖的端基氢), 4.50 (1H, s, 鼠李糖的端基氢), 6.19 (1H, d, J = 2.07 Hz, H-6), 6.42 (1H, d, J = 2.07 Hz,

H-8), 6.86 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 7.65 (1H, dd, J = 2.1, 8.4 Hz, H-6), 7.69 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-2)。¹³C-NMR (MeOD, 125 MHz) :158.9 (C-2), 136.1 (C-3), 179.8 (C-4), 163.4 (C-5), 100.4 (C-6), 166.4 (C-7), 95.3 (C-8), 159.8 (C-9), 106.1 (C-10), 123.6 (C-1), 116.6 (C-2), 150.2 (C-3), 116.5 (C-4), 118.2 (C-5), 124.0 (C-6); 葡萄糖的碳信号:102.9 (C-1), 76.2 (C-2), 78.6 (C-3), 72.5 (C-4), 77.7 (C-5), 69.0 (C-6); 鼠李糖的碳信号:105.2 (C-1), 71.9 (C-2), 72.7 (C-3), 74.4 (C-4), 70.1 (C-5), 18.3 (C-6)。与文献对照^[10],波谱数据基本一致,故鉴定为芦丁。

化合物 :白色粉末(甲醇),mp 299, ESFMS: m/z 573 [M - H]⁻。¹H-NMR (pyridine-*d*₅, 500 MHz) :5.35 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.22 (1H, dd, J = 5.26, 9.08 Hz, H-22), 5.06 (1H, m, H-23), 5.0 (1H, m, H-1), 4.5 (1H, m, H-6a), 4.29 (1H, m, H-6b), 4.41 (1H, m, H-3), 4.29 (1H, m, H-4), 4.07 (1H, m, H-5), 3.86 (1H, m, H-2), 2.74 (1H, m, H-3), 2.48 (1H, m, H-1a), 2.14 (1H, m, H-1b), 1.08 (3H, d, J = 6.53 Hz, H-21), 0.98 (3H, d, J = 6.83 Hz, H-26), 0.90 (3H, d, J = 7.33 Hz, H-29), 0.86 (3H, d, J = 6.96 Hz, H-27)。¹³C-NMR (pyridine-*d*₅, 125 MHz) :39.4 (C-1), 34.2 (C-2), 78.6 (C-3), 37.5 (C-4), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 32.1 (C-7), 30.3 (C-8), 51.4 (C-9), 36.9 (C-10), 24.5 (C-11), 39.8 (C-12), 40.7 (C-13), 56.9 (C-14), 25.7 (C-15), 29.5 (C-16), 56.1 (C-17), 12.5 (C-18), 19.4 (C-19), 36.4 (C-20), 19.0 (C-21), 138.8 (C-22), 129.5 (C-23), 46.1 (C-24), 32.1 (C-25), 21.4 (C-26), 19.2 (C-27), 23.4 (C-28), 12.1 (C-29), 102.6 (C-1), 71.8 (C-2), 78.4 (C-3), 75.3 (C-4), 78.1 (C-5), 62.9 (C-6)。与文献对照^[11],波谱数据基本一致,故鉴定为 stigmast-5,22-dien-3-*O*-*D*-glucopyranoside。

化合物 :白色粉末(甲醇),mp 258~260, ESFMS: m/z 485 [M - H]⁻。¹H-NMR (acetone-*d*₆, 300 MHz) :4.73 (1H, brs, H-29b), 4.60 (1H, brs, H-29a), 3.76 (1H, m, H-3), 3.05 (1H, m, H-19), 1.71 (3H, s, H-30), 1.18 (3H, s, H-24), 1.06 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-25), 0.90 (3H, s, H-27)。¹³C-NMR (acetone-*d*₆, 75 MHz) :33.1 (C-1), 26.4 (C-2), 72.8 (C-3), 51.7 (C-4), 45.3 (C-5), 21.7 (C-6), 34.8 (C-7), 42.0 (C-8), 51.4 (C-

9), 37.5 (C-10), 21.4 (C-11), 25.8 (C-12), 39.0 (C-13), 43.3 (C-14), 30.9 (C-15), 32.8 (C-16), 56.7 (C-17), 50.0 (C-18), 47.9 (C-19), 151.6 (C-20), 31.3 (C-21), 37.7 (C-22), 177.9 (C-23), 17.6 (C-24), 16.7 (C-25), 16.8 (C-26), 15.1 (C-27), 178.9 (C-28), 109.9 (C-29), 19.5 (C-30)。与文献对照^[7], 波谱数据基本一致, 故鉴定为 *acankoreagenin*。

化合物 : 白色粉末 (甲醇), mp 215 ~ 218, ESFMS: m/z 485 [M - H]⁻。¹H-NMR (MeOD, 300 MHz) : 4.76 (1H, brs, H-29b), 4.62 (1H, brs, H-29a), 3.92 (1H, m, H-3), 3.72 (1H, m, H-11), 3.05 (1H, m, H-19), 1.72 (3H, s, H-30), 1.11 (3H, s, H-25), 1.08 (3H, s, H-24), 1.01 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-27)。¹³C-NMR (MeOD, 75 MHz) : 33.8 (C-1), 27.4 (C-2), 72.8 (C-3), 50.5 (C-4), 44.4 (C-5), 22.5 (C-6), 36.2 (C-7), 42.3 (C-8), 57.0 (C-9), 39.4 (C-10), 71.3 (C-11), 38.8 (C-12), 38.7 (C-13), 43.9 (C-14), 27.8 (C-15), 33.2 (C-16), 57.9 (C-17), 50.3 (C-18), 48.6 (C-19), 152.0 (C-20), 31.2 (C-21), 38.4 (C-22), 209.0 (C-23), 15.4 (C-24), 17.5 (C-25), 18.2 (C-26), 9.70 (C-27), 180.5 (C-28), 111.0 (C-29), 20.1 (C-30)。与文献对照^[12], 波谱数据基本一致, 故鉴定为 3, 11-dihydroxy-23-oxo-20(29)-lupen-28-oic acid。

化合物 : 白色粉末 (甲醇), mp 207 ~ 209, ESFMS: m/z 469 [M - H]⁻。¹H-NMR (pyridine-*d*₅, 500 MHz) : 10.0 (1H, s, H-23), 4.93 (1H, brs, H-29b), 4.76 (1H, brs, H-29a), 4.03 (1H, m, H-3), 3.51 (1H, m, H-19), 1.72 (3H, s, H-30), 1.06 (3H, s, H-25), 1.01 (3H, s, H-24), 0.97 (3H, s, H-26), 0.84 (3H, s, H-27)。¹³C-NMR (pyridine-*d*₅, 125 MHz) : 33.1 (C-1), 26.0 (C-2), 73.0 (C-3), 52.5 (C-4), 44.0 (C-5), 21.0 (C-6), 34.3 (C-7), 41.7 (C-8), 50.6 (C-9), 37.6 (C-10), 21.1 (C-11), 26.8 (C-12), 38.5 (C-13), 47.7 (C-14), 30.2 (C-15), 32.8 (C-16), 56.6 (C-17), 49.7 (C-18), 47.7 (C-19), 151.3 (C-20), 31.2 (C-21), 36.9 (C-22), 209.6 (C-23), 14.8 (C-24), 16.3 (C-25), 16.5 (C-26), 14.6 (C-27), 180.5 (C-28), 109.8 (C-29), 19.5 (C-30)。与文献对照^[13], 波谱数据基本一致, 故鉴定为 3-hydroxy-23-oxo-20(29)-lupen-28-oic acid。

化合物 : 白色粉末 (丙酮), mp 58.5, ESF-

MS: m/z 721 [M - H]⁻。¹H-NMR (pyridine-*d*₅, 300 MHz) : 0.89 (3H, *s*, t, 末端的 CH₃ 信号), 1.31 (20H, *s*, 一系列的 CH₂ 信号), 1.70 (2H, *s*, m, 与羰基间位相连的 CH₂ 信号), 2.44 (2H, *s*, m, 与羰基直接相连的 CH₂ 信号), 4.55 (2H, m, H-1), 4.77 (2H, m, H-1), 5.68 (1H, s, H-1)。¹³C-NMR (pyridine-*d*₅, 75 MHz) : 173.3 (C-2), 173.2 (C-2), 71.4 (C-1), 63.4 (C-1), 63.4 (C-1), 34.5 ~ 22.9 (一系列的 CH₂ 信号), 14.3 (末端 CH₃ 信号)。与文献对照^[14], 波谱数据基本一致, 故鉴定为 三肉豆蔻酸甘油酯。

化合物 : 白色粉末 (甲醇), mp 270 ~ 273, ESFMS: m/z 617 [M - H]⁻。结合 ¹H-NMR (300 MHz) 和 ¹³C-NMR (75 MHz) 数据推定其分子式为 C₄₀H₅₈O₅。¹³C-NMR 显示有 150.9, 110.0 信号; ¹H-NMR 显示有 4.81 (1H, s, H-29b), 4.61 (1H, s, H-29a) 和 1.67 (3H, s, H-30) 信号, 这些信号为羽扇豆烷型三萜的特征峰, 初步推定化合物 为一个羽扇豆烷型三萜。根据 2D-NMR (HSQC, HMBC) 谱可对化合物 的碳和氢的化学位移进行全指定 (表 1), 羽扇豆烷型母核的数据与文献进行仔细比较^[15], 推定化合物 的母核部分为 3, 11, 23-trihydroxy-lup-20(29)-en-28-oic acid。另一片段在 ¹³C-NMR 谱低场有 148.0, 138.1, 127.0 (峰强, 推定为 2 个 C 信号), 126.5 (峰强, 推定为 2 个 C 信号), 推定为 一对位取代的苯环, 101.8 与糖的端基碳信号相近, 但化合物 中明显不含糖, 故推测为缩醛的碳信号。通过观察 HMBC 谱发现 24.0 碳上氢信号与 148.0 相关, 34.2 与 24.0, 126.5 相关; HSQC 谱中 24.0 与 1.13 (6H, d, *J* = 6.9 Hz) 直接相关, 说明苯环对位与异丙基相连, 故推定另一个结构片段为对异丙基苯甲醛 (4-iso-propylbenzaldehyde), 与文献对照波谱数据一致^[16,17], 确定为异丙基苯甲醛。并且对异丙基苯甲醛与三萜母核上的 3-OH, 11-OH 缩合形成一含氧六元环, 从而最终形成化合物 。化合物 的二维波谱数据与文献对照^[18], 三萜母核数据基本一致, 综合上述信息, 化合物 的结构推定为 3, 23-dioxo-(*p*-isopropylphenylmethyl)-3, 11, 23-trihydroxy-20(29)-lupen-28-oic acid, 命名为 细柱五加酸 (*acanthopanaxgric acid*)。化合物的结构式见图 1。

表 1 细柱五加酸的¹H NMR(300 MHz)、¹³C NMR(75 MHz)、HMBC 数据(pyridine-d₅)

Table 1 ¹H NMR (300 MHz), ¹³C NMR (75 MHz), and HMBC Data of acanthopanaxgric acid (pyridine-d₅)

序号	C	H	HMBC
1	36.1	1.28 (*), 1.49 (*)	17.8 (C-25)
2	24.5	1.70 (*), 1.99 (*)	
3	80.9	3.57 (1H, s)	36.1 (C-1), 43.9 (C-5), 75.6 (C-23)
4	35.4		
5	43.9	2.28 (1H, d, 11.2)	39.8 (C-10), 35.4 (C-4), 17.1 (C-6), 17.4 (C-24)
6	17.1	1.40 (*), 1.51 (*)	
7	35.7	1.27 (*), 1.48 (*)	17.9 (C-26), 56.3 (C-9)
8	42.8		
9	56.3	1.86 (1H, d, 10.5)	39.8 (C-10), 42.8 (C-8), 36.1 (C-1), 17.9 (C-26), 17.8 (C-25), 17.1 (C-6)
10	39.8		
11	69.7	4.16 (1H, m)	
12	38.4	2.38 (1H, m), 1.62 (*)	43.0 (C-14)
13	37.6	2.88 (1H, m)	
14	43.0		
15	30.2	1.18 (*), 1.76 (*)	43.0 (C-14)
16	32.9	1.51 (*), 2.51 (*)	49.5 (C-18)
17	56.5		
18	49.5	1.72 (*)	37.6 (C-13), 56.5 (C-17), 47.5 (C-19)
19	47.5	3.46 (1H, m)	31.3 (C-21)
20	150.9		
21	31.3	1.46 (*), 2.18 (*)	49.5 (C-18), 47.5 (C-19), 37.4 (C-22)
22	37.4	1.50 (*), 2.20 (*)	49.5 (C-18), 47.5 (C-19), 32.9 (C-16), 31.3 (C-21)
23	75.6	4.25 (1H, d, 11.8) 3.15 (1H, d, 11.8)	80.9 (C-3), 101.8 (C-7), 17.4 (C-24), 43.9 (C-5), 35.4 (C-4)
24	17.4	0.64 (3H, s)	43.9 (C-5), 35.4 (C-4), 80.9 (C-3), 75.6 (C-23)
25	17.8	1.18 (3H, s)	56.3 (C-9), 35.7 (C-7), 39.8 (C-10), 36.1 (C-1)
26	17.9	1.06 (3H, s)	43.0 (C-14), 35.7 (C-7), 56.3 (C-9), 42.8 (C-8)
27	14.7	0.89 (3H, s)	43.0 (C-14), 30.2 (C-15), 37.6 (C-13)
28	175.0		
29	110.0	4.81 (1H, s) 4.61 (1H, s)	47.5 (C-19), 19.6 (C-30)
30	19.6	1.67 (3H, s)	110.0 (C-29), 150.9 (C-20), 56.5 (C-17), 47.5 (C-19)
1	138.1		
2,6	127.0	7.72 (2H, d, 8.1)	101.8 (C-7), 126.5 (C-3, 5)
3,5	126.5	7.24 (2H, d, 8.1)	34.2 (C-8), 138.1 (C-1), 127.0 (C-2, 6)
4	148.0		
7	101.8	5.64 (1H, s)	75.6 (C-23), 80.9 (C-3), 127.0 (C-2, 6)
8	34.2	2.88 (*)	24.0 (C-9, 10), 126.5 (C-3, 5)
9	24.0	1.13 (3H, d, J = 6.9 Hz)	148.0 (C-4)
10	24.0	1.13 (3H, d, J = 6.9 Hz)	148.0 (C-4)

*表示 H 的化学位移值和积分面积重叠

* indicates H chemical shift value and integral area overlap

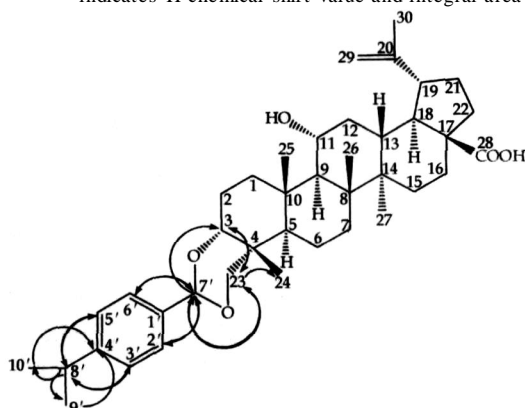


图 1 化合物的结构和主要的 HMBC 相关

Fig 1 Structure and key HMBC correlation of compound

参考文献:

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2005.
- [2] 刘向前, 陆昌洙, 张承焯. 细柱五加皮化学成分的研究 [J]. 中草药, 2004, 35(3): 251-252.
- [3] 陈德昌. 中药化学对照品工作手册 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2000.
- [4] 吴寿金, 赵泰, 泰永琪. 现代中草药化学成分 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2002.
- [5] 李勇军, 何讯, 刘丽娜, 等. 荜茇化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(6): 444-446.
- [6] Liu X Q, Chang S Y, Park S Y, et al. A new lupane-triterpene glycoside from the leaves of *Acanthopanax gracilistylus* [J]. *Arch Pharm Res*, 2002, 25(6): 831-836.
- [7] 刘向前, Chang S Y, Yook C S. 细柱五加叶中羽扇豆烷型三萜成分 [J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2006, 42(4): 87-88.
- [8] Lischewski M. 3, 11-Dihydroxyhup-20(29)-ene-23, 28-dioic acid from *Schefflera octophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23: 1695.

- [9] 乌莉娅·沙依提,陈妍,耿萍,等. 维药芹菜根化学成分的研究[J]. 中药材, 2007, 30(12): 1535-1536.
- [10] 海力茜. 新疆红芪的化学成分[J]. 华西药理学杂志, 2006, 21(1): 48.
- [11] Sarwar A M, Neeraj C, Mohammed A, et al. Oleanen and stigmaterol derivatives from *Ambroma augusta* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41: 1197-1200.
- [12] Chang S Y, Yook C S, Nohara. Lupane-triterpene glycosides from leaves of *Acanthopanax koreanum* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50: 1369-1374.
- [13] 王广树,徐景达. 次人参甙 Q 和 R 的分离与结构鉴定[J]. 中国中药杂志, 1997, 22: 101-103.
- [14] Hilditch T P. *The Chemical Constitution of Natural Fats* [M]. London: Chapman & Hall, 1964.
- [15] Chang S Y, Yook C S, Nohara T. Two new lupane-triterpene glycosides from leaves of *Acanthopanax koreanum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(1): 163-165.
- [16] 于德泉,杨峻山. 分析化学手册. 第七分册(第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [17] 胡林峰,冯俊涛,张兴,等. 孜然种子中杀菌活性成分分离及结构鉴定[J]. 农药学报, 2007, 9(4): 330-334.
- [18] Chang S, Liu X Q, Chang S Y, et al. Lupane-triterpene glycosides from the leaves of *Acanthopanax gracilistylus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(10): 1383-1385.

酸枣仁化学成分研究

王建忠,陈小兵,叶利明*

(四川大学华西药学院 天然药物系,四川 成都 610041)

摘要:目的 研究酸枣仁的化学成分。方法 利用正、反相硅胶柱色谱分离纯化,通过化学及波谱分析方法鉴定化合物的结构。结果 从酸枣仁中分离并鉴定了 1 个新的酮基达玛烷型四环三萜皂苷 H(jujuboside H,)及 3 个已知化合物原酸枣仁皂苷 A(protojujuboside A,)、酸枣素(斯皮诺素,)、白桦脂酸()。结论 化合物 为新化合物,命名为酸枣仁皂苷 H。

关键词:酸枣仁;酸枣仁皂苷 H;三萜皂苷

中图分类号:R284.1 文献标识码:A 文章编号:0253-2670(2009)10-1534-03

Chemical constituents in seeds of *Zizyphus jujuba* var. *spinosa*

WANG Jian-zhong, CHEN Xiao-bing, YE Li-ming

(Department of Natural Drug, West China School of Pharmacy, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the seeds of *Zizyphus jujuba* var. *spinosa*. **Methods** The compounds were isolated by silica gel column chromatography and their structures were established by spectroscopic methods. **Results** A new keto-dammarane type saponin, jujuboside H (), along with three known compounds protojujuboside A (), spinosin (), and betulic acid () were isolated. **Conclusion** Compound is a new compound named jujuboside H.

Key words: *Zizyphus jujuba* Mill. var. *spinosa* Hu ex H. F. Chou; jujuboside H; triterpenoid saponin

酸枣仁为鼠李科植物酸枣 *Zizyphus jujuba* Mill. var. *spinosa* Hu ex H. F. Chou 的干燥成熟种子,是常用中药。临床具有养肝、宁心、安神的功效。现代药理研究表明,酸枣仁除具有镇静、抗惊厥作用外,还有抗心律失常、改善微循环、抗缺氧和免疫增强功效^[1]。酸枣仁含有黄酮苷、三萜、皂苷及有机酸等多种成分^[2],其中三萜皂苷是其主要有效成分。实验证实,酸枣仁皂苷具有明显的免疫调节和抗组胺释放活性^[3,4]。前期研究从酸枣仁中分离得到酸枣仁皂苷 G、A、B 和 A₁^[5],现对酸枣仁进一步

分离得到 4 个化合物,分别为酸枣仁皂苷 H(jujuboside H,)、原酸枣仁皂苷 A(protojujuboside A,)、斯皮诺素()、白桦脂酸()。酸枣仁皂苷 H 为具有 16-酮基结构的新的达玛烷型三萜皂苷。

1 仪器与材料

熔点用 RD-1 型熔点测定仪测定(未校正),比旋度用 Perkin-Elmer-341 型旋光仪测定。红外光谱用 Nicolet FT-IR 200 SXV 型红外光谱仪测定(KBr 压片)。质谱用 Bio TOF Q 高分辨质谱仪及 API-3000 质谱仪测定。核磁共振谱用 Varian

* 收稿日期:2009-03-09

作者简介:王建忠(1969—),男,河南濮阳人,四川大学华西药学院讲师,研究方向为天然产物化学。

Tel: (028) 85503770 E-mail: jzhwang@scu.edu.cn