

21), 38.1 (C-22), 66.2 (C-23), 14.0 (C-24), 17.7 (C-25), 17.8 (C-26), 23.9 (C-27), 181.6 (C-28), 17.7 (C-29), 21.6 (C-30)。NMR 数据与文献报道^[8]的 $2\alpha, 3\beta, 23$ -三羟基-12-烯-28-熊果酸基本一致, 故化合物 6 为 $2\alpha, 3\beta, 23$ -三羟基-12-烯-28-熊果酸 ($2\alpha, 3\beta, 23$ -trihydroxy urs-12-en-28-oic acid)。

化合物 7: 无色针晶, mp 308 ~ 310, Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS 在 m/z 455 处可见准分子离子峰 $[M - H]^-$, 表明相对分子质量为 456。IR (KBr) 谱显示有羟基 (3418 cm^{-1}) 和羰基 (1696 cm^{-1}) 吸收。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据与文献报道^[9] 相同, 故化合物 7 为齐墩果酸 (oleanolic acid)。

化合物 8: 无色针晶 (MeOH), mp 283 ~ 287, Liebermann-Burchard 反应阳性。负离子 ESI-MS 在 m/z 455 处可见准分子离子峰 $[M - H]^-$, 表明相对分子质量为 456。IR (KBr) 谱显示有羟基 (3415 cm^{-1}) 和羰基 (1694 cm^{-1}) 吸收。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据与文献报道^[10] 相同, 故化合物 8 为熊果酸 (ursolic acid)。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [2] 李玉彬, 马宏图, 杨波, 等. 青龙衣不同提取部位的抗肿瘤作用研究 [J]. 中草药, 2004, 31(10): 1145-1147.
- [3] 王红燕, 徐绶绪, 陈英杰. 人参化学成分研究的新进展 [J]. 中国药物化学杂志, 1992, 2(1): 64-70.
- [4] 杨彩霞, 贾忠建. 半卧狗娃花中的三萜及甾体化合物 [J]. 西北师范大学学报, 2006, 42(4): 57-60.
- [5] Morihara M, Sakurai N, Inoue T, et al. Two novel diarylheptanoid glucosides from *Myrica gale* var. *tomentosa* and absolute structure of plane-chiral galeon [J]. *Chem Pharm Bull*, 1997, 45(5): 820-823.
- [6] Jun X L, Duo L D, Xin Y H, et al. Two new diarylheptanoids from the pericarps of *Juglans regia* L. [J]. *Chin Chem Lett*, 2007, 18: 943-946.
- [7] 周光雄, 杨永春, 石建功, 等. 金缕半枫荷化学成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33(7): 589-591.
- [8] Sakakibara J, Kaiya T. Terpenoids of *Rhododendron japonicum* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(11): 2547-2552.
- [9] 栗婀娜, 庾石山, 裴月湖. 海红豆化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(20): 2135-2137.
- [10] Durham D G, Liu X J, Richards R M E. A triterpene from *Rubus pinfaensis* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(6): 1469-1472.

北葶苈子化学成分研究

赵海誉, 范妙璇, 石晋丽, 王爱芹, 李军林

(北京中医药大学中药学院 生药系, 北京 100102)

摘要:目的 研究北葶苈子 *Lepidium apetalum* 的化学成分。方法 采用硅胶、聚酰胺、反相硅胶 C_{18} 和 Sephadex LH-20 柱色谱对北葶苈子 75%乙醇提取物进行了分离纯化。用质谱、一维及二维核磁共振波谱学方法确定了化合物结构。结果 从北葶苈子中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为槲皮素-3-O- β -D-[2-O-(6-O-芥子酰基)- β -D-吡喃葡萄糖基]-吡喃葡萄糖苷(1)、异鼠李素-3-O- β -D-[2-O-(6-O-芥子酰基)- β -D-吡喃葡萄糖基]-吡喃葡萄糖苷(2)、槲皮素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(3)、槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(4)、异鼠李素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(5)、异鼠李素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(6)、山柰酚-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(7)、槲皮素(8)、 β -谷甾醇(9)、胡萝卜苷(10)、蔗糖(11)。结论 所有化合物均为首次从该种植物中分离得到。其中化合物 1 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 2 为首次从十字花科植物中分离得到。

关键词:北葶苈子; 黄酮醇; 槲皮素-3-O- β -D-[2-O-(6-O-芥子酰基)- β -D-吡喃葡萄糖基]-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)01-0014-05

Isolation and structure identification of chemical constituents from seeds of *Lepidium apetalum*

ZHAO Hai-yu, FAN Miao-xuan, SHI Jin-li, WANG Ai-qin, LI Jun-lin

(School of Chinese Pharmacy, Beijing University of Traditional Chinese Medicine, Beijing 100102, China)

收稿日期: 2009-09-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30371776)

作者简介: 赵海誉 (1981-), 博士, 从事天然产物化学研究。E-mail: zhyzhy007@gmail.com

*通讯作者: 石晋丽, 硕士研究生导师 Tel: (010) 84738623 Fax: (010) 84738611 E-mail: shijl@vip.sina.com

Abstract : Objective To isolate the chemical constituents from the seeds of *Lepidium apetalum* and identify their structures. **Methods** The powdered seeds of *L. apetalum* were extracted with 70 % ethanol and purified by polyamide, silica gel, RP-C₁₈ and Sephadex LH-20 column chromatography. Chemical structures were identified by MS, 1D, and 2D NMR experiments. **Results** Eleven compounds were isolated from the seeds of *L. apetalum*, they are quercetin-3-O-[2-O-(6-O-*E*-sinapoyl)- β -D-glucopymosyl]- β -D-glucopyranoside (1), isorhamnetin-3-O-[2-O-(6-O-*E*-sinapoyl)- β -D-glucopymosyl]- β -D-glucopyranoside (2), quercetin-7-O- β -D-glucopyranoside (3), quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside (4), isorhamnetin-3-O- β -D-glucopyranoside (5), isorhamnetin-7-O- β -D-glucopyranoside (6), kaempferol-7-O- β -D-glucopyranoside (7), quercetin (8), β -sitosterol (9), daucosterol (10), and sucrose (11). **Conclusion** All these compounds are isolated from the seeds of *L. apetalum* firstly. Compounds 1 and 2 are isolated from the plants of *Lepidium* L. and Cruciferae plants for the first time, respectively.

Key words : *Lepidium apetalum* Willd.; flavonol; quercetin-3-O-[2-O-(6-O-*E*-sinapoyl)- β -D-glucopymosyl]- β -D-glucopyranoside

北葶苈子为十字花科植物独行菜 *Lepidium apetalum* Willd. 的干燥成熟种子,具泻肺平喘,利水消肿之功效^[1]。现代药理研究表明,北葶苈子有强心、调节血脂、抑制色素沉积及抗口腔癌作用,临床用于治疗心衰、肺源性心脏病、慢性肾炎、肺炎等疾病^[2~9]。北葶苈子化学成分报道较少,仅见异硫氰酸苄酯、白芥子苷、黑芥子苷、挥发油及强心苷类成分^[10~12]。为进一步探明北葶苈子药效物质基础,本课题组自采样本,对其化学成分进行了研究。从中富集得到的总黄酮(质量分数为 72.80 %)可明显抑制 PAF 诱导的 PMN 和 WRP 聚集及黏附活性的升高^[13]。以药理实验为指导,本实验从北葶苈子 70 %乙醇提取物中分离得到 11 个化合物,分别鉴定为槲皮素-3-O- β -D-[2-O-(6-O-芥子酰基)- β -D-吡喃葡萄糖基]-吡喃葡萄糖苷(1)、异鼠李素-3-O- β -D-[2-O-(6-O-芥子酰基)- β -D-吡喃葡萄糖基]-吡喃葡萄糖苷(2)、槲皮素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(3)、槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(4)、异鼠李素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(5)、异鼠李素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(6)、山柰酚-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(7)、槲皮素(8)、 β -谷甾醇(9)、胡萝卜苷(10)、蔗糖(11),其中化合物 1~8 为黄酮醇类化合物。所有化合物均为首次从北葶苈子中分离得到,化合物 1 为首次从独行菜属植物中分离得到,化合物 2 仅见胡颓子科植物中有报道^[14],为首次从十字花科植物中分离得到。

1 仪器、材料和试剂

JEOL JNM-AL300 (¹H-NMR 300 MHz, ¹³C-NMR 75 MHz) 核磁共振仪, TMS 为内标; Finnigan LCQ Advantage 离子阱质谱仪 (Thermo Finnigan, San Jose, CA, USA); TU-1901-UV-

VIS spectrophotometer 紫外分光光度计; X-6 熔点仪 (北京 TECH 仪器公司), 未校正。

柱色谱和薄层色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品;聚酰胺粉末,聚酰胺薄层板为浙江台州市路桥四甲生化塑料厂产品;反相硅胶 C₁₈ (80~100 μ m) 为 Merck 公司产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。实验中所用氯仿、甲醇等试剂均为分析纯,北京化工厂产品。

实验用药材为本课题组于北京郊区采收,经北京中医药大学药系石晋丽教授鉴定为十字花科植物独行菜 *L. apetalum* Willd. 的干燥成熟种子,凭证标本留样于北京中医药大学药系。

2 提取与分离

北葶苈子 2.5 kg,打成粗粉,石油醚冷浸 5 次脱脂,药渣 70 %乙醇冷浸提取 5 次,回收乙醇至小体积,4 $^{\circ}$ C 放置,去除上层块状物,取下层液浓缩,得干膏 70 g,将此干膏经 60~90 目聚酰胺柱色谱,氯仿-甲醇系统(100:0~10:90)梯度洗脱,合并后得到 E1-E5 流份。E4 和 E5 流份经聚酰胺、反相硅胶 C₁₈ 及 Sephadex LH-20 反复柱色谱得化合物 1(8 mg)、2(10 mg)、11(20 mg),E2 和 E3 流份经硅胶及 Sephadex LH-20 反复柱色谱得化合物 3(12 mg)、4(18 mg)、5(15 mg)、6(15 mg)、7(10 mg)、10(15 mg),E1 流份经硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱并重结晶得化合物 8(10 mg)、9(20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1:浅黄色颗粒(甲醇)。盐酸-镁粉反应阳性,薄层酸水解检出葡萄糖。分子式为 C₃₈H₄₀O₂₁,相对分子质量为 832。mp 218~220 $^{\circ}$ C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm:218,246,334。ESI-MS m/z : [M+

H)]⁺ 833。 ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.65 (1H, s, 5-OH), 7.58 (1H, dd, *J* = 2.1, 8.4 Hz, H-6), 7.51 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2), 7.37 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-γ), 6.84 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.28 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-β), 6.24 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.11 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.68 (1H, d, *J* = 6.9 Hz, glc-1'), 4.67 (1H,

d, *J* = 7.8 Hz, glc-1''), 3.73 (6H, s, 2-OCH₃), 2.90 ~ 4.10 (m) 为糖质子信号。¹³C-NMR谱数据见表1。碳、氢谱数据通过 HSQC 进行了归属,糖及芥子酰基连接位置由 HMBC 确定。分析并结合文献报道^[15]可知,该化合物结构为槲皮素-3-*O*-β-*D*-[2-*O*-(6-*O*-芥子酰基)-β-*D*-吡喃葡萄糖基]-吡喃葡萄糖苷。

表1 化合物1和2的¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 75 MHz)

Table 1 ¹³C-NMR Data for compounds 1 and 2 (DMSO-*d*₆, 75 MHz)

编号	化合物1	化合物2	编号	化合物1	化合物2
Aglycone C-2	156.2	155.7	3''	77.5	77.3
3	132.8	132.7	4''	69.5	69.8
4	177.3	177.2	5''	76.5	76.9
5	161.2	161.2	6''	60.5	60.5
6	98.7	98.9	3- <i>O</i> -glc-1'''	104.4	103.3
7	164.7	164.9	2'''	73.9	73.8
8	93.5	93.7	3'''	76.3	76.3
9	157.0	156.3	4'''	69.4	69.6
10	103.6	103.6	5'''	74.5	75.5
1'	121.8	122.6	6'''	63.1	63.3
2'	115.9	113.0	sinapoyl > Cα	166.5	166.5
3'	144.9	149.5	Cβ	114.5	114.5
4'	148.6	146.9	Cγ	145.3	145.3
5'	115.3	115.2	C1'''	124.2	124.2
6'	121.1	121.0	C-2'''C-6'''	106.9	106.0
-OCH ₃	—	55.7	C-3'''C-5'''	147.9	147.9
3- <i>O</i> -glc 1''	97.8	97.7	C-4'''	138.2	138.2
2''	83.3	82.2	-OCH ₃	56.0(2个)	55.9(2个)

化合物2:浅黄色颗粒(甲醇)。盐酸-镁粉反应阳性,薄层酸水解检出葡萄糖。该化合物分子式为C₃₉H₄₂O₂₁,相对分子质量为846。mp 197 ~ 200。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 209, 243, 331。ESI-MS *m/z*: [M + H]⁺ 847。¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.65 (1H, s, 5-OH), 7.58 (1H, dd, *J* = 2.1, 8.4 Hz, H-6), 7.51 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2), 7.37 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-γ), 6.84 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.28 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-β), 6.24 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.11 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.68 (1H, d, *J* = 6.9 Hz, glc-1'), 4.67 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, glc-1''), 3.81 (3H, s, 2-OCH₃), 3.73 (6H, s, 2-OCH₃), 2.90 ~ 4.10 (m) 为糖质子信号。¹³C-NMR谱数据见表1。以上数据均通过 HSQC 进行了归属,糖及芥子酰基连接位置由 HMBC 确定。由分析并结合文献可知该化合物为异鼠李素-3-*O*-β-*D*-[2-*O*-(6-*O*-芥子酰基)-β-*D*-吡喃葡萄糖基]-吡喃葡萄糖苷,该结构仅见胡颓子科植物中有一次报道^[14]。

化合物3:黄色结晶性粉末(甲醇)。三氯化铝显色后,紫外灯下显黄色荧光;盐酸-镁粉反应阳性。

该化合物分子式为C₂₁H₂₀O₁₂,相对分子质量为464。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 255, 371。ESI-MS *m/z*: [M + H]⁺ 465。¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.72 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2), 7.54 (1H, dd, *J* = 2.2, 8.4 Hz, H-6), 6.89 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.76 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.41 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.07 (1H, d, *J* = 6.9 Hz, glc-1'), 3.16 ~ 3.72 (m) 为糖质子信号。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 147.6 (C-2), 136.1 (C-3), 176.0 (C-4), 160.4 (C-5), 98.8 (C-6), 162.7 (C-7), 94.3 (C-8), 155.7 (C-9), 104.7 (C-10), 120.1 (C-1), 115.4 (C-2'), 147.9 (C-3'), 145.1 (C-4'), 115.6 (C-5'), 121.8 (C-6'), 99.9 (C-1'), 73.1 (C-2'), 76.4 (C-3'), 69.6 (C-4'), 77.2 (C-5'), 60.7 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[16],故鉴定为槲皮素-7-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物4:黄色结晶性粉末(甲醇)。三氯化铝显色后,紫外灯下显黄色荧光;盐酸-镁粉反应阳性。该化合物分子式为C₂₁H₂₀O₁₂,相对分子质量为464。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 252, 299 (sh), 354。ESI-MS *m/z*: [M + H]⁺ 465。¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆) δ:

12.51(1H, s, 5-OH), 7.57(2H, $J = 2.1, 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.85(1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5'), 6.37(1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 6.16(1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6), 5.45(1H, d, $J = 7.2$ Hz, glc-1'), 3.16 ~ 3.82(m) 为糖质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.6(C-2), 133.2(C-3), 177.3(C-4), 161.2(C-5), 98.8(C-6), 164.9(C-7), 93.6(C-8), 156.0(C-9), 103.7(C-10), 121.0(C-1), 115.2(C-2'), 144.9(C-3'), 148.6(C-4'), 116.1(C-5'), 121.6(C-6'), 100.9(C-1'), 74.0(C-2'), 76.5(C-3'), 69.6(C-4'), 77.6(C-5'), 61.0(C-6')。由以上数据分析并结合文献报道, 确定该化合物为槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷^[17]。

化合物5: 黄色无定形粉末(甲醇)。三氯化铝显色后, 紫外灯下显黄色荧光; 盐酸-镁粉反应阳性。该化合物分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$, 相对分子质量为478。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 218, 253, 353。ESI-MS m/z : $[M + H]^+$ 479。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.58(1H, s, 5-OH), 7.93(1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 7.47(1H, dd, $J = 1.5, 8.7$ Hz, H-6'), 6.90(1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5'), 6.38(1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.15(1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.57(1H, d, $J = 7.2$ Hz, glc-1'), 3.83(3H, s, -OCH₃), 3.12 ~ 4.08(m) 为糖质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.3(C-2), 132.9(C-3), 177.4(C-4), 161.2(C-5), 98.8(C-6), 164.4(C-7), 93.7(C-8), 156.4(C-9), 104.0(C-10), 122.0(C-1), 113.5(C-2'), 149.4(C-3'), 146.9(C-4'), 115.2(C-5'), 121.1(C-6'), 100.8(C-1'), 74.4(C-2'), 77.6(C-3'), 69.8(C-4'), 76.4(C-5'), 60.6(C-6'), 55.6(3⁴-OMe)。由数据分析并结合文献数据^[18], 鉴定该化合物为异鼠李素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖。

化合物6: 淡黄色无定形粉末(甲醇), 盐酸-镁粉反应阳性呈红色。分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$, 相对分子质量为478。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 223, 254, 368。ESI-MS m/z : $[M + H]^+$ 479。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.47(1H, s, 5-OH), 7.76(1H, s, H-2'), 7.73(1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.94(1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.85(1H, s, H-8), 6.42(1H, s, H-6), 5.05(1H, d, $J = 7.2$ Hz, glc-1'), 3.83(3H, s, -OCH₃), 3.23 ~ 4.10(m) 为糖质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.3(C-2), 136.2(C-3), 176.1(C-4), 160.4(C-5), 98.8(C-6), 162.8(C-7), 94.6(C-8), 155.7(C-9), 104.7(C-10), 121.9(C-

1'), 111.7(C-2'), 149.0(C-3'), 147.4(C-4'), 115.6(C-5'), 121.8(C-6'), 100.0(C-1'), 73.2(C-2'), 76.5(C-3'), 69.6(C-4'), 77.3(C-5'), 60.7(C-6'), 55.8(3⁴-OMe)。参考文献报道^[18], 该化合物鉴定为异鼠李素-7-O- β -D-吡喃葡萄糖。

化合物7: 淡黄色粉末(甲醇)。三氯化铝显色后呈亮黄绿色荧光; 盐酸-镁粉反应阳性呈红色。分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$, 相对分子质量为448。ESI-MS m/z : $[M + H]^+$ 449。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.49(1H, s, 5-OH), 8.08(2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.92(2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.78(1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.40(1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.15(1H, d, $J = 6.9$ Hz, glc-1'), 3.06 ~ 3.71(m) 为糖质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.5(C-2), 135.8(C-3), 176.5(C-4), 160.4(C-5), 98.7(C-6), 162.1(C-7), 94.3(C-8), 155.7(C-9), 104.7(C-10), 121.6(C-1), 129.6(C-2'), 115.5(C-3'), 159.5(C-4'), 115.5(C-5'), 129.6(C-6'), 99.9(C-1'), 73.1(C-2'), 76.4(C-3'), 69.5(C-4'), 77.3(C-5'), 60.6(C-6')。由以上数据分析并结合文献报道, 该化合物结构为山柰酚-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷^[19]。

化合物8: 黄色粉末状结晶(甲醇)。盐酸-镁粉反应呈黄色。分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$, 相对分子质量为302。ESI-MS m/z : $[M + H]^+$ 303。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.48(1H, s, 5-OH), 7.66(1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.52(1H, dd, $J = 2.2, 8.4$ Hz, H-6'), 6.86(1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.39(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.17(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.7(C-2), 135.7(C-3), 175.8(C-4), 160.7(C-5), 98.2(C-6), 164.0(C-7), 93.3(C-8), 156.1(C-9), 102.9(C-10), 121.9(C-1'), 115.0(C-2'), 145.0(C-3'), 147.7(C-4'), 115.6(C-5'), 119.9(C-6')。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据同文献报道^[20]一致, 故鉴定为槲皮素。

化合物9: 无色针晶(丙酮), mp 134 ~ 135 °C; 与 β -谷甾醇对照品混合, 熔点不下降; 与对照品共薄层(石油醚-氯仿 1 : 1), 乙醇-浓硫酸显色, R_f 值相同位置显同色斑点, 故鉴定为 β -谷甾醇。

化合物10: 白色无定形粉末(甲醇), mp 280 ~ 282 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 0.64 ~ 1.0(18H, 6个-CH₃), 2.50 ~ 3.50(6H, m, H-3 β 和糖质子), 3.69(1H, m, H-3 α), 4.85(1H, d, $J =$

8 Hz, H-1), 5.31 (1H, m, H-6)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 38.3 (C-1), 29.2 (C-2), 76.7 (C-3), 45.1 (C-4), 140.4 (C-5), 121.2 (C-6), 31.4 (C-7), 33.3 (C-8), 49.6 (C-9), 36.6 (C-10), 20.6 (C-11), 40.0 (C-12), 41.8 (C-13), 56.2 (C-14), 23.8 (C-15), 31.3 (C-16), 55.4 (C-17), 11.6 (C-18), 19.1 (C-19), 36.2 (C-20), 18.9 (C-21), 36.2 (C-22), 36.8 (C-23), 45.1 (C-24), 28.7 (C-25), 20.5 (C-26), 11.8 (C-27), 29.3 (C-28), 19.7 (C-29), 100.8 (C-1), 78.7 (C-2), 76.7 (C-3), 70.1 (C-4), 73.4 (C-5), 61.1 (C-6)。以上数据与文献报道^[21]一致,且该化合物与胡萝卜苷对照品共薄层(氯仿-甲醇 9:1,同一位置显相同颜色斑点(10% H₂SO₄-EtOH 显色,105 加热),故确定该化合物结构为胡萝卜苷。

化合物 11: 无色方晶(甲醇), mp 168~171。 ¹H-NMR (300 MHz, MeOH) δ: 5.38 (1H, d, *J* = 3.9 Hz, H-1), 3.2~3.8 (10H, m, 糖质子)。 ¹³C-NMR (75 MHz, MeOH) δ: 93.6 (C-1), 75.7 (C-2), 79.3 (C-3), 71.3 (C-4), 73.2 (C-5), 63.3 (C-6), 105.3 (C-1), 74.4 (C-2), 83.8 (C-3), 74.6 (C-4), 62.2 (C-5), 64.0 (C-6)。以上数据与文献报道^[22]对照一致,确定该化合物为蔗糖。

4 讨论

4.1 本草记载北葶苈子为苦葶苈一种,较甜葶苈(南葶苈子,十字花科植物播娘蒿 *Descurainia sophia* (L.) Webb ex Prantl 的种子)味苦性急,多用于逐水。与已报道南葶苈子中黄酮醇类成分对比^[23],南、北葶苈子中均分离得到含有芥子酰基集团的黄酮醇苷类化合物,且母核均为槲皮素、异鼠李素、山柰酚 3 种,从一定程度上说明了独行菜及播娘蒿两种植物同时作为葶苈子入药的合理性。但是北葶苈子中黄酮苷类化合物极性(单糖苷为主)普遍小于南葶苈子(二糖及三糖苷为主),由于糖链部分是决定黄酮类化合物小肠吸收速率的重要因素^[24],北葶苈子中黄酮类化合物在吸收速率上应快于南葶苈子,部分反映了北葶苈子“味苦性急”这一说法。

4.2 在以化合物 1(槲皮素-3-*O*-β-*D*-[2-*O*-芥子酰基)-β-*D*-吡喃葡萄糖基]-吡喃葡萄糖苷)为对照品的薄层色谱实验中[聚酰胺薄层板,丙酮-水(1:1)展开,1%三氯化铝-乙醇溶液显色],与南葶苈子及

伪品车前子比较,该化合物具有较好的专属性,可作为北葶苈子的特征性鉴别化合物。

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2005.
- [2] 夏军,黄丽娟,韦懿馨,等. 强心苷治疗充血性心力衰竭临床观察与药理研究[J]. 中国医药学报, 1992, 7(2): 79-81.
- [3] 张明升, 顿文, 王明正. 北葶苈子提取物的心血管药理作用[J]. 中草药, 1998, 29(增刊): 99-101.
- [4] 柏正平, 郑兵, 卜献春. 复方葶苈子胶囊对肺动脉高压和心肌影响的实验研究[J]. 湖南中医杂志, 2000, 16(1): 57.
- [5] 薛汉荣. 慢性肺原性心脏病心力衰竭的临床研究[J]. 江西中医药, 1999, 30(4): 16-19.
- [6] 刘忠良. 南葶苈子提取物调血脂作用的实验研究[J]. 药学实践杂志, 2000, 6(5): 15-17.
- [7] 郑豁然, 王翰卿. 葶苈子治疗慢性肺原性心脏病并发心力衰竭[J]. 中医杂志, 1961(4): 27.
- [8] Choi H, Ahn S, Lee B G, et al. Inhibition of skin pigmentation by an extract of *Lepidium apetalum* and its possible implication IL-6 mediated signaling[J]. *Pigment Cell Res*, 2005, 18(6): 439-446.
- [9] Lee Y H, Kim Y G, Kim J H. Studies on anti-oral cancer activities of medicinal plant extracts[J]. *J Korean Assoc Oral Maxillofac Surg*, 2000, 26(1): 53-58.
- [10] 谢宗万. 中药品种论述[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1994.
- [11] Hyun J W, Shin J E, Lim K H, et al. Evomonoside: thecytotoxic cardioglycoside from *Lepidium apetalum* Willd. [J]. *Planta Med*, 1995, 61(3): 294-295.
- [12] 赵海誉, 王秀坤, 陆景珊. 北葶苈子中挥发油及脂肪油类成分的研究[J]. 中草药, 2005, 36(6): 827-828.
- [13] 吴伟, 金鸣, 李金荣, 等. 葶苈子黄酮对血小板激活因子的拮抗作用[J]. 中草药, 2006, 37(10): 1539-1542.
- [14] Cao S G, Tanaka T, Mizuno M, et al. Flavonol glycosides from *Elaeagnus lanceolata* (Elaeagnaceae) [J]. *Nat Prod Lett*, 2001, 15(4): 211-216.
- [15] 任风芝, 刘刚叁, 张丽, 等. 白花蛇舌草黄酮类化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 40(7): 502-504.
- [16] 关璟, 王春兰, 郭顺星. 福建产金线莲中黄酮苷成分的研究[J]. 中草药, 2005, 36(10): 1450-1453.
- [17] 吕芳, 徐筱杰. 粗糙黄堇化学成分的研究[J]. 中草药, 2007, 38(7): 990-991.
- [18] 相宇, 李友宾, 张健, 等. 猪毛菜化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(5): 409-414.
- [19] 李宁, 李锐, 杨世林, 等. 过山蕨总黄酮的化学成分研究[J]. 沈阳药科大学学报, 2004, 21(2): 105-108.
- [20] 邢俊波, 李会军, 李萍, 等. 忍冬花蕾化学成分研究[J]. 中国新药杂志, 2002, 11(11): 856-860.
- [21] 王恒山, 王光荣, 谭明雄, 等. 中药马骊卵的化学成分研究[J]. 广西植物, 2004, 24(2): 155-157.
- [22] 杨岚, 赵玉英, 屠呦呦. 莼果蕨贯众化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2003, 28(3): 278-279.
- [23] 王爱芹, 王秀坤, 李军林, 等. 南葶苈子化学成分的分离与结构鉴定[J]. 药学报, 2004, 39(1): 46-51.
- [24] 吕鹏, 黄晓舞, 吕秋军. 黄酮类化合物吸收、分布和代谢的研究进展[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(19): 1961-1964.