

56. 6(C-17), 50. 3(C-9), 46. 7(C-14), 43. 2(C-24), 43. 1(C-8), 42. 9(C-4), 40. 1(C-13), 38. 4(C-12), 38. 3(C-10), 37. 9(C-1), 37. 0(C-20), 34. 8(C-22), 32. 3(C-2), 30. 1(C-25), 29. 2(C-16), 26. 9(C-15), 25. 0(C-23), 24. 0(C-28), 21. 6(C-11), 20. 7(C-26), 19. 9(C-27), 19. 7(C-21), 19. 2(C-19), 12. 9(C-29), 12. 6(C-18)。与文献报道的数据比较^[6], 鉴定化合物 **11** 为 7 α -羟基甾醇(7 α -hydroxysitosterol)。

化合物 **12**: 黄色针晶, mp 156~157 °C, $[\alpha]_D^{26} -40^\circ$ (c 0.16 甲醇), 分子式 $C_{14}H_{14}O_4$ 。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 224. 0, 335. 0; IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 432, 1 701, 1 630, 1 571, 1 267, 1 133, 960, 819; ESI-MS m/z : 247. 2 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ : 7. 87(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7. 42(1H, s, H-5), 6. 74(1H, s, H-8), 6. 21(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 4. 78(1H, t, $J=9.0$ Hz, H-2'), 3. 23(2H, m, H-3'), 1. 32, 1. 26(各 3H, s, 2 $\times$ CH₃-5'); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ : 165. 3(C-7), 163. 7(C-2), 156. 9(C-9), 146. 2(C-4), 127. 3(C-6), 124. 9(C-5), 114. 1(C-10), 112. 2(C-3), 98. 2(C-8), 92. 5(C-2'), 72. 3(C-4'), 30. 2(C-3'), 25. 3(C-5'), 25. 3(C-6')。与文献报道的数据比较^[14], 鉴定化合物 **12** 为异紫花前胡内酯(nodakenetin)。

4 讨论

对广东产三桠苦进行了化学成分研究, 从其乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位中分离得到了 12 个化合物, 其中有 7 个化合物为首次分离得到, 1 个化合物为新的天然产物。从所分得的化合物得知, 广东产三桠苦的茎部分与海南产三桠苦的地上部分化

学成分存在着较大的差异。

参考文献:

- [1] Sem P W, Chui S P, Simmons M P, *et al*. Congruence of molecular, morphological, and biochemical profiles in Rutaceae: a cladistic analysis of the subfamilies rutoideae and toridalioidae [J]. *Syst Bot*, 2007, 32(4): 837-846.
- [2] 江苏新医学院. 中药大词典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1992.
- [3] Li G L, Zhu D Y, Pandey R K. Phytochemical and biological studies on *Evodia lepta* [J]. *ACS Sympos Series*, 2003, 859 (Oriental Foods and Herbs): 247-157.
- [4] 钟希文, 梅全喜, 高玉桥, 等. 三桠苦的水提物具有抗炎、解热、镇痛作用 [J]. 中药材, 2001, 24(9): 664-665.
- [5] Lee Y R, Wang X, Xia L K. An efficient and rapid synthetic route to biologically interesting pyranochalcone natural products [J]. *Molecules*, 2007, 12: 1420-1429.
- [6] Zhang X, Philippe G, Michel M. Gram-scale chromatographic purification of β -sitosterol synthesis and characterization of β -sitosterol oxides [J]. *Steroids*, 2005, 70: 886-895.
- [7] Hiranthi J, Baker J K, Clark A M. Synthesis and the biological evaluation of the structural units of drummondin C [J]. *Pharm Res*, 1991, 8(11): 1372-1376.
- [8] Ufuk K, Gülaçtı T, Ayhan U. Terpenoids and steroids from the roots of *Salvia blepharochlaena* [J]. *Turk J Chem*, 2005, 29: 177-186.
- [9] 李国林, 朱大元. 三个新 2,2-二甲基苯并二氢吡喃类化合物的分离与鉴定 [J]. 植物学报, 1997, 39(7): 670-674.
- [10] Ramachandra M S, Subbaraju G V. Short synthesis of 3-prenylcoumarins by an unusual prenylation [J]. *Synth Commun*, 2006, 36: 3723-3727.
- [11] 宋萍萍, 孙明毅, 徐培莱, 等. 三种当归属植物的化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(6): 833-835.
- [12] 刁远明, 高幼衡, 彭新生. 三叉苦化学成分研究 [J]. 中草药, 2004, 35(10): 1098-1099.
- [13] Masao T, Yasuhiko K, Hiroto T. Synthesis of pyranoisoflavones from pyranochalcones; synthesis of elongatin and its angular isomer [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1989, 62(3): 826-832.
- [14] 柳江华, 姚新生, 吴玉强. 重齿毛当归中香豆素的进一步分离 [J]. 药学报, 1996, 31(1): 63-67.

马兰化学成分研究

许文清^{1,2}, 龚小见^{1,2}, 周 欣^{1,2*}, 梅小萍^{1,2}, 陈柏兵^{1,2}

(1 贵州师范大学天然药物质量控制研究中心, 贵州 贵阳, 550001; 2 贵州省山地环境信息系统与环境保护重点实验室, 贵州 贵阳 550001)

摘要: 目的 研究马兰 *Kalimeris indica* 的化学成分。方法 利用各种硅胶柱色谱分离方法反复分离纯化, 用各种波谱数据分析鉴定化合物的结构。结果 从马兰的乙醇提取部分分离得到 14 个脂肪类化合物, 分别鉴定为角鲨烯(1)、正十八烷(2)、正三十一烷(3)、正十九烷醇(4)、正十六烷酸(5)、正十九烷酸(6)、2-三十三酮(7)、正二十六烷醇(8)、正二十烷酸(9)、正四十烷醇(10)、正二十二烷酸(11)、古柯二醇(12)、 α -波笛醇 3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷

* 收稿日期: 2009-12-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30760293); 贵州省优秀科技教育人才省长基金[黔省专合字(2007)35号]; 贵州省自然科学基金项目(黔科合 J 字[2008]2418 号); 贵州师范大学青年教师科研发展基金(校科青 2007-1-09)

* 通讯作者 周 欣 Tel: (0851) 6690018 Fax: (0851) 6690018 E-mail: alice9800@sina.com

(13)、 α -菠甾醇 3-O- β -D-葡萄糖苷 6'-O-棕榈酸酯(14)。结论 所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 马兰; 古柯二醇; α -菠甾醇 3-O- β -D-葡萄糖苷 6'-O-棕榈酸酯

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)07-1056-05

Chemical constituents from *Kalimeris indica*

XU Wen-qing^{1,2}, GONG Xiao-jian^{1,2}, ZHOU Xin^{1,2}, MEI Xiao-ping^{1,2}, CHEN Bo-bing^{1,2}

(1 The Research Center for Quality Control of Natural Medicine, Guiyang 550001, China; 2 Key Laboratory for Information System of Mountainous Areas and Protection of Ecological Environment, Guiyang 550001, China)

Abstract: Objective To study the constituents of *Kalimeris indica*. **Methods** The constituents were isolated by various chromatographic techniques and their structures were elucidated by their physicochemical properties and the spectral data analyses. **Results** Fourteen fatty compounds were isolated and identified as squalene (1), octadecane (2), hentriacontane (3), nonadecanol (4), π -hexadecanoic acid (5), nonadecanoic acid (6), tritriacontanol (7), π -hexacosanol (8), henicosanoic acid (9), π -tetracontanol (10), docosanoic acid (11), erythodiol (12), α -spinasteryl 3-O- β -D-glucoside (13), and α -spinasteryl 3-O- β -D-glucoside 6'-O-palmitate (14). **Conclusion** All compounds are isolated from *K. indica* for the first time.

Key words: *Kalimeris indica* (L.) Sch.-Bip.; erythodiol; α -spinasteryl 3-O- β -D-glucoside 6'-O-palmitate

马兰 *Kalimeris indica* (L.) Sch.-Bip. 为菊科马兰属植物的带根全草, 各地又有鱼鳅串、鸡儿肠、田边菊等名称。我国主要产于江苏、浙江、江西、福建、湖南、湖北、广东、海南、广西、四川、贵州等地^[1]。马兰全草入药, 并且含有多种维生素、矿物质和氨基酸, 营养丰富, 可作为蔬菜食用, 兼有多种药理功效, 是集食、药用价值于一身、倍受青睐的时令野菜珍品^[2,3]。本实验对马兰的脂肪类化学成分进行系统研究, 从马兰的乙醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为角鲨烯(1)、正十八烷(2)、正三十一烷(3)、正十九烷醇(4)、正十六烷酸(5)、正十九烷酸(6)、2-三十三酮(7)、正二十六烷醇(8)、正二十烷酸(9)、正四十烷醇(10)、正二十二烷酸(11)、古柯二醇(12)、 α -菠甾醇 3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(13)、 α -菠甾醇 3-O- β -D-葡萄糖苷 6'-O-棕榈酸酯(14)。所有化合物均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器和材料

X-4 型双目镜显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); INOV O 400 MHz 型(美国 Varian 公司), JEOL ECX-500 MHz 型(日本电子株式会社)核磁共振波谱仪, 以 TMS 为内标; HPMS5973 质谱仪(美国惠普公司)。柱色谱硅胶(200~300 目), 薄层用硅胶 GF₂₅₄ 和薄层用硅胶 H(青岛海洋化工厂); 溶剂均为工业纯(重蒸)。

马兰采集于贵州省贵阳市, 原植物经贵阳中医

学院陈德媛教授鉴定为马兰 *Kalimeris indica* (L.) Sch.-Bip., 标本保存于贵州师范大学天然药物质量控制研究中心。

2 提取和分离

马兰 80 kg, 80% 工业乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 减压回收溶剂至无醇味, 加适量水分散溶解, 分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取。对石油醚萃取部分进行柱色谱分离, 用石油醚: 醋酸乙酯溶剂系统梯度洗脱, 得到 6 个部分。第 1 流份上硅胶柱, 用石油醚: 醋酸乙酯(50: 1)系统洗脱, 得化合物 1(318 mg)和 2(128 mg); 第 2 流份上硅胶柱, 用石油醚: 醋酸乙酯梯度(30: 1 $\rightarrow$ 15: 1)洗脱, 得化合物 3(214 mg)、4(512 mg)和 5(367 mg); 第 3 流份上硅胶柱, 用石油醚: 醋酸乙酯(20: 1)系统洗脱, 得化合物 6(612 mg)和 7(432 mg); 第 4 流份上硅胶柱, 用石油醚: 醋酸乙酯(20: 1 $\rightarrow$ 8: 1)系统洗脱, 得化合物 8(79 mg)、9(224 mg)、10(145 mg)、11(125 mg); 第 5 流份上硅胶柱, 用石油醚: 醋酸乙酯(10: 1)系统洗脱, 得化合物 12(56 mg); 第 6 流份上硅胶柱, 用氯仿: 甲醇梯度(20: 1 $\rightarrow$ 10: 1)洗脱, 得化合物 13(251 mg)和 14(107 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色油状液体, 易溶于石油醚、氯仿。EI-MS m/z : 410[M]⁺, 395, 367, 341, 313, 273, 203, 175, 161, 137, 121。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) &

5 23(6H, m, H-3, 7, 11, 14, 18, 22), 1. 93~ 2. 10 (20H, m, H-4, 5, 8, 9, 12, 13, 16, 17, 20, 21), 1. 72 (6H, brs, H-1, 24), 1. 68(18H, s, H-2', 6', 10', 15', 19', 23')。 ^{13}C -NMR(CDCl_3 , 100 MHz) δ 135. 8(C-10, 15), 134. 6(C-6, 19), 131. 6(C-2, 23), 124. 9(C-3, 22), 124. 6(C-11, 14), 124. 3(C-7, 18), 39. 2(C-5, 9, 16, 20), 28. 8(C-12, 13), 27. 1(C-4, 21), 26. 2(C-8, 17), 25. 4(C-2', 23'), 17. 8(C-1, 24), 16. 2(C-10', 15'), 15. 8(C-6', 19')。以上数据与文献报道对照基本一致^[4], 故化合物 **1** 确定为角鲨烯(squalene)。

化合物 **2**: 白色蜡状固体, mp 45~ 46 °C, EIMS m/z : 254[M]⁺, 239, 225, 211 等一系列脱去 CH_2 的碎片离子峰。 ^1H -NMR(CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1. 21~ 1. 30(32H, m, $16 \times \text{CH}_2$), 0. 88(6H, t, $J=6.4$ Hz, $2 \times \text{CH}_3$)。以上数据与文献报道对照基本一致^[5], 故化合物 **2** 确定为正十八烷(octadecane)。

化合物 **3**: 无色片状结晶(醋酸乙酯), mp 65~ 66 °C, EIMS m/z : 436[M]⁺, 422, 408, 394, 380 等一系列脱去 CH_2 的碎片离子峰。 ^1H -NMR(CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1. 23~ 1. 31(58H, m, $29 \times \text{CH}_2$), 0. 86(6H, t, $J=6.0$ Hz, $2 \times \text{CH}_3$)。以上数据与文献报道对照基本一致^[6], 故化合物 **3** 确定为正三十一烷(hentriacontane)。

化合物 **4**: 无色针晶(丙酮), mp 62~ 63 °C, EIMS m/z : 284[M]⁺, 266, 252, 238, 224 等一系列脱去 CH_2 的碎片离子峰。 ^1H -NMR(CDCl_3 , 400 MHz) δ 3. 51(1H, t-OH), 0. 87(3H, t, $J=6.4$ Hz, H-19), 1. 21~ 1. 53(35H, H-2~ 18)。以上数据与文献报道对照基本一致^[7], 故化合物 **4** 确定为正十九烷醇(nonadecanol)。

化合物 **5**: 白色粉末, mp 66~ 67 °C, EIMS m/z : 256[M]⁺, 241, 227, 213, 199, 185, 171, 115, 73, 57, 43。 ^1H -NMR(CDCl_3 , 400 MHz) δ 2. 35(2H, t, $J=7.2$ Hz, $-\text{CH}_2\text{COOH}$), 1. 64(2H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 1. 21~ 1. 40(24H, brs, $12 \times \text{CH}_2$), 0. 88(3H, t, $J=6.8$ Hz, $-\text{CH}_3$)。以上数据与文献报道对照基本一致^[8], 故化合物 **5** 确定为正十六烷酸(π -hexadecanoic acid)。

化合物 **6**: 白色粉末, mp 68~ 69 °C, EIMS m/z : 298[M]⁺, 283, 279, 265, 251, 238, 224, 210, 196, 182, 73, 57, 43。 ^1H -NMR(CDCl_3 , 400 MHz) δ 2. 34(2H, t, $J=7.6$ Hz, $-\text{CH}_2\text{COOH}$), 1. 63(2H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 1. 20~ 1. 40(30H, brs, $15 \times \text{CH}_2$), 0. 88(3H, t, $J=6.8$ Hz, $-\text{CH}_3$)。质谱数据中

出现分子离子峰 298(M^+), 并呈现一系列相差 CH_2 的碎片峰, 显示典型长链脂肪酸的特征。根据以上数据, 化合物 **6** 确定为正十九烷酸(nonadecanoic acid)。

化合物 **7**: 白色粉末, mp 60~ 62 °C, EIMS m/z : 478[M]⁺, 463, 235, 221, 207, 193, 179, 165。 ^1H -NMR(CDCl_3 , 400 MHz) δ 2. 41(2H, t, $J=7.6$ Hz, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2-$), 2. 13(3H, s, CH_3CO), 1. 60(2H, m, $\text{CH}_3\text{COCH}_2-\text{CH}_2-$), 1. 20~ 1. 28(56H, $28 \times \text{CH}_2$), 0. 88(3H, t, $J=6.8$ Hz, Me)。根据以上数据, 化合物 **7** 确定为二十三酮(tritriacontan-2-one)。

化合物 **8**: 白色粉末, mp 70~ 72 °C, EIMS m/z : 382[M]⁺, 264, 350, 334, 320, 306, 292。 ^1H -NMR(CDCl_3 , 400 MHz) δ 3. 64(2H, t, $J=6.4$ Hz, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 1. 57(2H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1. 20~ 1. 40(46H, m, $23 \times \text{CH}_2$), 0. 88(3H, t, $J=6.4$ Hz, $-\text{CH}_3$)。以上数据与文献报道对照基本一致^[9], 故化合物 **8** 确定为正二十六烷醇(π -hexacosanol)。

化合物 **9**: 白色粉末, mp 65~ 67 °C, EIMS m/z : 312[M]⁺, 297, 283, 269, 255。 ^1H -NMR(CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2. 35(2H, t, $J=7.2$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 1. 63(2H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 1. 20~ 1. 40(32H, m, $16 \times \text{CH}_2$), 0. 88(3H, t, $J=6.8$ Hz, $-\text{CH}_3$)。以上数据与文献报道对照基本一致^[10], 故化合物 **9** 确定为正二十烷酸(henicosanoic acid)。

化合物 **10**: 白色粉末, mp 84~ 86 °C, EIMS m/z : 578[M]⁺, 560, 546, 532, 以下依次递减 m/z 14(CH_2) 质量单位, 峰的强度随质荷比的增加而减小, 呈现一系列相差 CH_2 的碎片峰, 显示典型长链脂肪酸的特征。 ^1H -NMR(CDCl_3 , 400 MHz) δ 3. 60(2H, t, $J=6.8$ Hz, H-1), 1. 52(2H, m, H-2), 1. 28(74H, br s, $37 \times \text{CH}_2$), 0. 88(3H, t, $J=6.8$ Hz, CH_3)。根据以上数据, 化合物 **10** 确定为正四十烷醇(π -tetracontanol)。

化合物 **11**: 白色磷片状结晶(醋酸乙酯), mp 62~ 64 °C, EIMS m/z : 340(M^+), 326, 312 以下依次递减 14(CH_2) 质量单位, 峰的强度随质荷比的增加而减小, 呈现一系列相差 CH_2 的碎片峰, 显示典型长链脂肪酸的特征。 ^1H -NMR(CDCl_3 , 400 MHz) δ 2. 35(2H, t, $J=7.6$ Hz, $-\text{CH}_2\text{COOH}$), 3. 63(2H, m, H-3), 1. 20~ 1. 40(36H, m, $18 \times$

CH₂), 0.88 (3H, t, J = 7.6 Hz, -CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故化合物 **11** 鉴定为正二十二烷酸(docosanoic acid)。

化合物 **12**: 白色针晶(丙酮), mp 230~231 °C, 分子式为 C₃₀H₅₀O₂, Liebermann-Burchard 反应阳性。EI-MS m/z : 442 [M⁺], 424, 411, 234, 216, 203 (100)。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.20 (1H, t, J = 3.6 Hz, H-12), 3.55 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-28), 3.22 (1H, t, J = 6.0 Hz, H-3), 3.21 (1H, d, J = 11.2 Hz, H-28), 1.16, 0.99, 0.94, 0.93, 0.88, 0.87, 0.78 (各 3H, s, 7 × CH₃)。 ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 38.5 (C-1), 27.1 (C-2), 79.0 (C-3), 38.7 (C-4), 55.1 (C-5), 18.3 (C-6), 32.5 (C-7), 39.7 (C-8), 47.5 (C-9), 36.9 (C-10), 23.4 (C-11), 122.3 (C-12), 144.2 (C-13), 41.6 (C-14), 25.5 (C-15), 21.9 (C-16), 47.5 (C-17), 42.3 (C-18), 46.4 (C-19), 30.9 (C-20), 34.0 (C-21), 31.0 (C-22), 28.0 (C-23), 15.6 (C-24), 15.5 (C-25), 16.7 (C-26), 25.9 (C-27), 69.7 (C-28), 33.2 (C-29), 23.5 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故化合物 **12** 鉴定为古柯二醇(erythodiol)。

化合物 **13**: 白色片状结晶(甲醇), mp 273~274 °C, 分子式为 C₃₅H₅₈O₆, Molish 反应显阳性。ESI-MS m/z : 412 (M⁺-glu), 397, 394, 271, 255。¹H-NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ : 5.18 (1H, t, J = 6.4 Hz, H-7), 5.16 (1H, dd, J = 14.8, 8.8 Hz, H-23), 5.03 (1H, dd, J = 14.8, 8.8 Hz, H-22), 4.60 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-1'), 4.41 (1H, dd, J = 12.0, 5.2 Hz, H-3'), 4.28 (1H, d, J = 7.2 Hz), 4.01 (1H, m, H-3), 1.07 (3H, d, J = 6.4 Hz, 21-CH₃), 0.91 (3H, d, J = 6.4 Hz, 27-CH₃), 0.88 (3H, d, J = 6.4 Hz, 26-CH₃), 0.86 (3H, t, J = 6.6 Hz, 29-CH₃), 0.71 (3H, s, 19-CH₃), 0.56 (3H, s, 18-CH₃)。 ¹³C-NMR (C₅D₅N, 100 MHz) δ : 37.3 (C-1), 30.0 (C-2), 77.1 (C-3), 34.7 (C-4), 40.2 (C-5), 30.0 (C-6), 117.9 (C-7), 139.6 (C-8), 49.6 (C-9), 34.6 (C-10), 21.8 (C-11), 39.6 (C-12), 43.5 (C-13), 55.3 (C-14), 23.4 (C-15), 28.8 (C-16), 56.1 (C-17), 12.6 (C-18), 13.1 (C-19), 41.2 (C-20), 21.3 (C-21), 138.7 (C-22), 129.7 (C-23), 51.5 (C-24), 32.2 (C-25), 21.7 (C-26), 19.2 (C-27), 25.8 (C-28), 12.3 (C-29), 102.6 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.7 (C-3'), 78.6 (C-4'), 71.8 (C-5'), 62.9 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故化合物 **13** 鉴定为 α -菠甾醇-3-O- β -

D-吡喃葡萄糖苷(α -spinasterol-3-O- β -*D*-glucopyranoside)。

化合物 **14**: 白色粉末, mp 168~169 °C。10% H₂SO₄-乙醇显紫红色, ESI-MS m/z : 835 [M + Na]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 5.18 (1H, dd, J = 14.8, 8.8 Hz, H-22, 23), 5.14 (1H, t, J = 8.2 Hz, H-7), 5.02 (1H, dd, J = 14.8, 8.8 Hz, H-22 或 23), 4.38 (1H, dd, J = 12.2, 7.2 Hz, H-6'a), 4.35 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-1'), 4.31 (1H, dd, J = 12.2, 7.2 Hz, H-6'b), 3.60 (1H, m, H-5'), 3.37 (3H, m, H-2' ~ 4'), 2.33 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-2''), 1.02 (3H, d, J = 6.8 Hz, 21-CH₃), 0.86 (3H, d, J = 6.8 Hz, 27-CH₃), 0.84 (3H, d, J = 6.8 Hz, 26-CH₃), 0.79 (3H, s, 19-CH₃), 0.55 (3H, s, 18-CH₃)。 ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 37.2 (C-1), 29.4 (C-2), 79.2 (C-3), 34.3 (C-4), 40.2 (C-5), 29.4 (C-6), 117.3 (C-7), 139.4 (C-8), 49.4 (C-9), 34.5 (C-10), 22.7 (C-11), 39.5 (C-12), 43.2 (C-13), 55.1 (C-14), 23.0 (C-15), 28.5 (C-16), 55.9 (C-17), 12.0 (C-18), 13.0 (C-19), 40.9 (C-20), 21.1 (C-21), 138.2 (C-22), 129.5 (C-23), 51.3 (C-24), 31.9 (C-25), 21.5 (C-26), 19.0 (C-27), 25.4 (C-28), 12.2 (C-29), 101.3 (C-1'), 73.7 (C-2'), 76.1 (C-3'), 70.3 (C-4'), 73.3 (C-5'), 63.6 (C-6'), 174.3 (C-1''), 34.3 (C-2''), 29.4~29.8 (-(CH₂)_n), 24.9 (C-15''), 14.1 (C-16'')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故化合物 **14** 鉴定为 α -菠甾醇-3-O- β -*D*-葡萄糖苷-6'-*O*-棕榈酸酯(α -spinasteryl-3-O- β -*D*-glucoside-6'-*O*-palmitate)。

致谢: 感谢贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室的张建新副研究员和王道平老师在化合物数据测定方面所提供的帮助!

参考文献:

- [1] 《中华本草》编辑委员会. 中华本草[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999
- [2] 徐秀芳, 张海洋. 浙江省马兰资源及其开发利用[J]. 北方园艺, 2005(2): 36-37
- [3] 许泳吉. 野生植物马兰的营养成分[J]. 山东化工, 2006, 35: 42-43
- [4] 史社坡, 蒋丹, 董彩霞, 等. 东北铁线莲化学成分研究[J]. 中草药, 2007, 38(3): 335-337
- [5] 皮慧芳, 杨希雄, 阮汉利, 等. 九头狮子草化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20: 269-270
- [6] 刘劲松, 王刚, 董超, 等. 花生茎叶化学成分研究[J]. 中成药, 2008, 30(3): 419-421
- [7] 许小方, 李会军, 李萍, 等. 灰毡毛忍冬花蕾中的化学成分[J]. 中国天然药物, 2006, 4(1): 45-48
- [8] 魏友霞, 陈立, 王军宪. 狭叶米口袋化学成分研究[J]. 中药材, 2007, 30(8): 954-956

- [9] 杜彰礼, 殷志琦, 叶文才, 等. 楮叶乙醇提取物石油醚部分的化学成分研究 [J]. 海峡药学, 2007, 19(5): 77-78.
- [10] 申向荣, 张德志. 枳椇子石油醚部位的化学成分研究 [J]. 广东药学院学报, 2006, 22(6): 594-595.
- [11] 闫利华, 徐丽珍, 邹忠梅, 等. 小木通茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2007, 38(3): 340-342.
- [12] 高慧媛, 吴立军, 黑柳正典. 光皮木瓜的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2003, 1(2): 82-84.
- [13] 王亚春, 佟继铭, 李 喆, 等. 赤霉素脂溶性化学成分的研究 [J]. 中国现代应用药学杂志, 2008, 25(5): 365-367.
- [14] 李 军, 王 珺, 姜 勇, 等. 密花远志的化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(8): 1124-1126.

芪苈强心胶囊活性部位中的组成成分研究

刘奕训¹, 余河水¹, 康利平¹, 邹 鹏¹, 贾继明², 王宏涛², 郑亚杰², 田书彦², 吴以岭^{2*}, 马百平^{1*}

(1 军事医学科学院放射与辐射医学研究所, 北京 100850; 2 河北以岭医药研究院, 河北 石家庄 050035)

摘要: 目的 分离鉴定芪苈强心胶囊活性部位中的成分。方法 采用溶剂提取和大孔吸附树脂柱色谱的方法分离芪苈强心胶囊的不同部位, 通过活性筛选确定有效部位, 利用 HPLC-PDA/ELSD 进行活性部位的指纹图谱分析, 并通过柱色谱对其中的化学成分进行分离纯化, 根据所得化合物的核磁、质谱数据及与对照品对比鉴定化合物的结构。结果 W-4 和 E-4 为芪苈强心胶囊的强心、利尿及扩血管等活性部位, 建立了其 HPLC-PDA/ELSD 的指纹图谱, 并从中分离鉴定了 11 个化合物, 分别为毛蕊异黄酮 7-O-β-D-葡萄糖苷(1)、人参皂苷 Re(2)、人参皂苷 Rg₁(3)、杠柳苷 G(4)、人参皂苷 Rf(5)、人参皂苷 Rb₁(6)、人参皂苷 Rc(7)、人参皂苷 Rb₂(8)、丹酚酸 B(9)、山柰酚-3-O-芸香糖苷(10)和丹酚酸 A(11)。结论 明确了芪苈强心胶囊强心、利尿及扩血管的活性部位, 11 个化合物均为首次从芪苈强心胶囊中得到的化合物, 这些化合物在活性部位中的指认为提供胶囊的质量标准奠定了基础, 同时为阐述芪苈强心胶囊的药效物质打下了基础。

关键词: 芪苈强心胶囊; 活性部位; 人参皂苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)07-1060-06

Chemical components of active fractions from Qili Qiangxin Capsula

LIU Yixun¹, YU Heshui¹, KANG Liping¹, ZOU Peng¹, JIA Jiming², WANG Hongtao²

ZHENG Yajie², TIAN Shuyan², WU Yiling², MA Baiping¹

(1 Beijing Institute of Radiation Medicine, Academy of Military Medical Sciences, Beijing 100850, China;

2 Hebei Yiling Medicine Institute, Shijiazhuang 050035, China)

Abstract: Objective To study the chemical components of active fractions in Qili Qiangxin Capsula. **Methods** The active fractions were obtained by means of solvent extraction, chromatography on absorbent resin, and activity screening. The fingerprints of active fractions were analyzed by HPLC-PDA/ELSD. The compounds were isolated by chromatography on silica gel and ODS repeatedly and their structures were elucidated on the basis of chemical methods and spectral analyses. **Results** The HPLC-PDA/ELSD fingerprints of active fractions (W-4 and E-4) with cardiac, diuretic, and vasodilator effects were established. The eleven compounds were obtained from them. They were identified as calycosin 7-O-β-D-glucopyranoside (1), ginsenosides Re (2), ginsenoside Rg₁ (3), periplocoside G (4), ginsenosides Rf (5), ginsenosides Rb₁ (6), ginsenosides Rc (7), ginsenosides Rb₂ (8), salvianolic acid B (9), kaempferol-3-O-rutinoside (10), and salvianolic acid A (11). **Conclusion** The eleven compounds are identified from Qili Qiangxin Capsula for the first time. This study establishes the foundation for improving the quality criteria and explaining the mechanism of Qili Qiangxin Capsula.

Key words: Qili Qiangxin Capsula; active fractions; ginsenosides

* 收稿日期: 2010-01-20

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2006BA108B04-09); 国家重点基础研究发展计划(973 计划) 资助项目(2005CB523301)

作者简介: 刘奕训(1984—), 女, 湖南永州人, 从事中药有效成分分离鉴定工作。

* 通讯作者 马百平 Tel/Fax: (010) 66930265 E-mail: ma_bp@sohu.com

吴以岭 Tel/Fax: (0311) 85901718 E-mail: jiatcm@163.com