

20°(c 0.30, MeOH); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (lg ε) nm: 226 (4.70), 297 (4.56), 345 (3.90); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3357, 2917, 1633, 1612, 1516, 1457, 1369, 1292, 1251, 1176, 1115, 1032, 946, 902, 833; ESI MS *m/z*: 314[M]⁺ (100), 207 (10), 180 (97), 152 (66), 134 (35), 121 (20), 119 (11), 91 (8); ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 7.42 (2H, d, *J*=8.0 Hz, H-2', 6'), 6.98 (2H, d, *J*=8.0 Hz, H-3', 5'), 5.47 (1H, dd, *J*=12.0, 3.0 Hz, H-2), 3.77 (3H, s, OCH₃-4'), 3.19 (1H, dd, *J*=17.0, 12.0 Hz, H-3a), 2.78 (1H, dd, *J*=17.0, 3.0 Hz, H-3b), 1.96 (3H, s, CH₃-6), 1.94 (3H, s, CH₃-8); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ: 77.9 (CH, C-2), 42.0 (CH₂, C-3), 196.7 (C, C-4), 157.2 (C, C-5), 103.2 (C, C-6), 162.4 (C, C-7), 102.5 (C, C-8), 158.4 (C, C-9), 101.7 (C, C-10), 8.2 (CH₃, CH₃-6), 7.5 (CH₃, CH₃-8), 131.0 (C, C-1'), 127.8 (CH, C-2', 6'), 113.8 (CH, C-3', 5'), 159.2 (C, C-4'), 55.1 (CH₃, 4'-OCH₃)。以上数据与文献报道对照^[7], 鉴定化合物3为紫花杜鹃甲素(matteucinol)。

化合物4: 无色柱状结晶; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3261, 2621, 1655, 1601, 1530, 1421, 1371, 1299, 1227, 1198, 944, 880, 828, 766, 641; ¹H-NMR (400 MHz, acetone-d₆) δ: 7.54 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2), 7.49 (1H, dd, *J*=8.2, 2.0 Hz, H-6), 6.91 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-5); ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-d₆) δ: 122.6 (C-1), 117.1 (CH, C-2), 145.2 (C, C-3), 150.5 (C, C-4), 115.3 (CH, C-5), 123.3 (CH, C-6), 167.8 (C, COOH)。以上数据与文献报道对照^[8], 鉴定化合物4为3,4二羟基苯甲酸(3,4-dihydroxybenzoic acid), 即原儿茶酸(proto-catechin acid)。

化合物5: 无色柱状结晶, mp 205~207 °C;

¹H-NMR (400 MHz, acetone-d₆) δ: 7.97 (2H, dd, *J*=8.6, 2.0 Hz, H-2, 6), 7.00 (2H, dd, *J*=8.6, 2.0 Hz, H-3, 5), 3.86 (3H, s, OCH₃-4); ¹³C-NMR (100 MHz, acetone-d₆) δ: 123.6 (C-1), 132.1 (CH, C-2, 6), 114.4 (CH, C-3, 5), 164.0 (C, C-4), 169.2 (C, COOH)。以上数据与文献报道对照^[9], 鉴定化合物5为对甲氧基苯甲酸(*p*-methoxybenzoic acid)。

化合物6: 白色针晶, mp 152~154 °C, 与β-谷甾醇对照品混合熔点不下降, 薄层色谱Rf值、IR与β-谷甾醇一致, 鉴定为β-谷甾醇。

化合物7: 白色无定形粉末, mp 287~289 °C, Liebermann-Burchard反应阳性, 与β-胡萝卜苷对照品混合熔点不下降, 薄层色谱Rf值与β-胡萝卜苷一致, IR图谱一致, 鉴定为β-胡萝卜苷。

参考文献:

- [1] 陈立峰, 卜献春, 蔡光先. 湖南药物志 [M]. 第4卷. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2004.
- [2] 江苏新医学院主编 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.
- [3] Zhao Z X, Ruan J L, Jin J, et al. Flavonol glycosides from the rhizomes of *A bacopera penangiana* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69: 265~268.
- [4] 赵钟祥, 金晶, 阮金兰, 等. 披针新月蕨中的两个新黄烷苷 [J]. 药学学报, 2008, 43(4): 392~395.
- [5] Motter M F M, Kato M J, Yoshida M. Butanolides and a new oligian from the fruits of *Iryanthera paraensis* Huber [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(3): 669~671.
- [6] Cilliers J J L, Singleton V L. Characterization of the products of nonenzymic autoxidative phenolic reaction in a caffeic acid model system [J]. *J Agric Food Chem*, 1991, 39(7): 1298~1303.
- [7] Tanaka N, Murakami T, Wada H, et al. Chemical and chemotaxonomical studies of filices LXI chemical studies on the constituents of *Pronephrium tripolyllum* Holtt [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33: 5231~5238.
- [8] 许浚, 张铁军, 龚苏晓, 等. 小蓟止血活性部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 542~544.
- [9] 罗娅君, 肖新峰, 王照丽. 大叶金花草化学成分的研究(II) [J]. 中草药, 2009, 40(2): 190~192.

酸浆化学成分研究(II)

袁野, 许枬*, 步显坤, 战宏利, 张萌萌
(辽宁中医药大学, 辽宁 大连 116600)

摘要: 目的 研究酸浆 *Physalis alkekengi* var. *franchetii* 宿萼内活性成分。方法 采用硅胶、凝胶、高效液相等色谱技术分离, 利用理化性质和核磁共振光谱、MS等技术鉴定结构。结果 分离得到4个化合物, 分别为反式咖啡酸乙酯(1)、25, 27-二脱氢酸浆苦素L(2)、酸浆苦素D(3)、大血藤苷E(cuneataside E, 4)。结论 化合物2为新

收稿日期: 2010-03-23

基金项目: 科技部基础平台项目(2005DKA21004)

作者简介: 袁野(1984-), 男, 辽宁新民人, 在读硕士研究生。

E-mail: yuanLLL1008@163.com

* 通讯作者 许枬 E-mail: xudanbs@163.com

的天然产物, 化合物 4 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 酸浆; 酸浆苦素 D; 25, 27-二脱氢酸浆苦素 L; cuneataside E

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2010)12-1939-04

Chemical constituents of *Physalis alkekengi* var. *franchetii* (II)

YUAN Ye, XU Nan, BU Xiaokun, ZHAN Hongli, ZHANG Mengmeng

(Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China)

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents in persistent calyx of *Physalis alkekengi* var. *franchetii*. Methods Various column chromatographies over silica gel, Sephadex LH-20, and HPLC were used to separate the chemical constituents and their structures were elucidated by physicochemical property, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and MS. Results Four chemical constituents were obtained and identified as caffeic acid ethyl ester (1), 25, 27-dehydro-physalin L (2), physalin D (3), and cuneataside E (4). Conclusion Compound 2 is a new natural product, and compound 4 is isolated from the plant for the first time.

Key words: *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino; physalin D; 25, 27-dehydro-physalin L; cuneataside E

酸浆 *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino 为茄科酸浆属植物, 其干燥宿存萼或带果实的宿存萼作为锦灯笼药用, 我国历代本草均有收载。锦灯笼味酸、苦, 性寒。该药具有清热解毒、利咽化痰、利尿等作用, 用于咽痛、音哑、痰热咳嗽、小便不利; 外治天疱疮、湿疹^[1]。前期研究^[2]曾经从酸浆宿萼内分离得到 11 个化合物, 分别为 β-谷甾醇、酸浆苦素 A、酸浆苦素 B、酸浆苦素 O、酸浆苦素 L、酸浆苦素 M、胡萝卜素、商陆素、酸浆黄酮醇、木犀草素、木犀草素 7-O-β-D-葡萄糖苷。为了更加深入研究酸浆活性成分, 本实验对其宿萼继续进行分离, 得到了 4 个化合物, 分别为反式咖啡酸乙酯 (1)、25, 27-二脱氢酸浆苦素 L (2)、酸浆苦素 D (3)、大血藤苷 E (cuneataside E, 4)。化合物 2 为新的天然产物, 化合物 4 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

1.1 仪器: Burker ARX-600 型核磁共振光谱仪 (TMS 内标, 德国 Burker); Burker ARX-300 型核磁共振光谱仪; 高效液相色谱仪 Agilent 1100(安捷伦科技); 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂)。

1.2 材料与试剂

酸浆宿萼购于黑龙江, 由辽宁中医药大学鉴定教研室王冰教授鉴定为茄科酸浆属植物酸浆 *Physalis alkekengi* L. var. *franchetii* (Mast.) Makino。

薄层硅胶 G、柱色谱硅胶 100~140 目(青岛海力信化工厂); 柱色谱硅胶 200~300 目(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20(Pharmacia 公司), 薄层色谱硅

胶 G(青岛海洋化工厂)。石油醚、氯仿、丙酮、甲醇、乙醇均为分析纯(天津科密欧化学试剂有限公司)。

2 提取与分离

酸浆宿萼 10 kg, 去除果实, 70% 乙醇渗漉提取, 收集渗漉液, 减压回收乙醇, 浓缩后取沉淀部分, 减压干燥, 得浸膏 130 g。经硅胶柱色谱石油醚-丙酮梯度洗脱。石油醚-丙酮(4:1)部分经凝胶柱色谱氯仿-甲醇(1:1)洗脱得化合物 1(15 mg), 石油醚-丙酮部分(2:1)经丙酮溶解后, 固体部分经液相制备得化合物 2(20 mg); 取溶液部分, 浓缩, 经硅胶柱色谱氯仿-丙酮梯度洗脱, 氯仿-丙酮(5:1→2:1)部分经凝胶分离得化合物 3(500 mg), 剩余部分经高效液相分离得化合物 4(10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色针晶(丙酮), 三氯化铁反应显深蓝色。¹H-NMR(600 MHz, CD₃COCD₃-d₆) δ: 7.53(1H, d, J=16.2 Hz), 6.27(1H, d, J=16.2 Hz), 7.16(1H, d, J=1.2 Hz, H-2), 6.87(1H, d, J=8.4 Hz, H-5), 7.04(1H, dd, J=8.4, 1.2 Hz, H-6), 4.16(2H, q, J=6.6 Hz, H-2'), 1.29(3H, t, J=6.6 Hz, H-1')。¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃-d₆) δ: 166.8, 148.0(C-β), 127.0(C-1), 115.1(C-2), 145.6(C-3), 144.9(C-4), 115.8(C-5), 121.8(C-6), 114.5(C-α), 59.9(C-2'), 14.0(C-1')。上述数据与文献对照^[3], 鉴定该化合物为反式咖啡酸乙酯。

化合物 2: 白色粉末(甲醇), 易溶于吡啶、氯仿

和 DMSO, 香草醛-浓硫酸溶液显淡黄色, 确定该化合物为甾醇类化合物。 ^{13}C -NMR(150 MHz, DMSO- d_6) 共有 28 个碳信号, 其中 δ 213.7, δ 208.9 为酮羰基碳信号, δ 171.8, δ 161.9 为酯羰基碳信号, 确定该化合物为酸浆苦素类化合物, 由于 1 位碳信号化学位移值为 208.9, 该化合物 C₂-C₃ 位未形成双键与 1 位酮羰基共轭。碳谱 δ 142.5, 138.0, 132.3, 128.3, 127.7, 126.1 6 个 sp₂ 杂化碳信号, 该化合物含有 3 对双键。氢谱 δ 1.11(3H, s), 1.54(3H, s), 1.70(3H, s) 含有 3 个甲基信号, 该化合物 14,27 位形成环和/或形成双键, 碳谱双连氧碳化学位移值 δ 100.9, 该化合物没有形成环和, 该化合物 25,27 位形成末端双键, 碳谱酯羰基碳信号 δ 161.9, 是 26 位由于形成共轭向高场位移形成, 进一步证实该化合物形成末端双键。碳谱 δ 82.2, 82.1, 79.4, 79.4, 75.5, 61.6 含有 6 个连氧碳, 该化合物除 13 位还含有一个羟基。结合上述光谱特征, 该化合物与酸浆苦素 A 和酸浆苦素 L 光谱数据对照^[4,5], 该化合物为 25,27-二脱氢酸浆苦素 L, 为酸浆中首次发现的新天然产物, 化学结构式见图 1。ESI MS: 549.2 [M+ Na], 525[M-1]。 ^1H -NMR(600 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.43(1H, br d, $J=19.2$ Hz, H-2 α), 2.66(1H, br d, $J=19.2, 3$ Hz, H-2 β), 5.86(1H, m, H-3), 6.08(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-4), 5.70(1H, m, H-6), 4.58(1H, m, H-7), 5.00(1H, d, $J=2.4$ Hz, 7-OH), 2.01(1H, m, H-8), 3.06(1H, m, H-9), 1.49(1H, m, H-11 α), 1.14(1H, m, H-11 β), 2.17(1H, m, H-12 α), 1.93(1H, m, H-12 β), 5.50(1H, s, 13-OH), 6.41(1H, s, 14-OH), 2.96(1H, s, H-16), 1.11(3H, s, 19-CH₃), 1.70(3H, s, 21-CH₃), 4.58(1H, dd, $J=3.6, 1.8$ Hz, H-22), 1.73(1H, s, H-23), 5.58(2H, s, H-27), 1.54(3H, s, 28-CH₃)。 ^{13}C -NMR(150 MHz, DMSO- d_6) δ : 209.0(C-1), 35.6(C-2), 128.3(C-3), 126.1(C-4), 142.5(C-5), 127.7(C-6), 61.6(C-7), 45.3(C-8), 28.1(C-9), 56.5(C-10), 23.6(C-10), 23.6(C-11), 28.1(C-12), 79.4(C-13), 100.9(C-14), 213.3(C-15), 52.6(C-16), 79.4(C-17), 171.8(C-18), 15.5(C-19), 82.1(C-20), 21.3(C-21), 75.7(C-22), 30.7(C-23), 35.6(C-24), 138.0(C-25), 161.7(C-26), 132.3(C-27), 26.3(C-28)。

化合物 3: 无色针晶(丙酮), ^1H -NMR(600 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.68(1H, dd, $J=2.4, 4.2$ Hz, H-1), 6.62(1H, dd, $J=4.8, 2.4$ Hz, H-2), 4.90

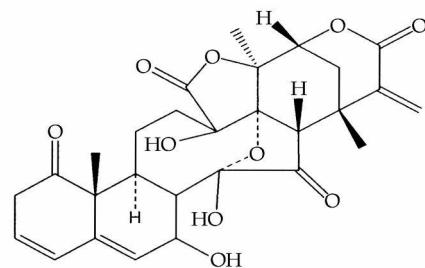


图 1 化合物 2 的化学结构式

Fig 1 Structure of compound 2

(1H, d, $J=3.6$ Hz, 6-OH), 5.77(1H, s, 13-OH), 1.15(3H, s, 28-CH₃), 1.09(3H, s, 19-CH₃), 1.79(3H, s, 21-CH₃), 4.23(1H, m, H-27S), 3.57(1H, d, $J=9.6$ Hz, H-28R), 4.21(1H, s, 5-OH)。 ^{13}C -NMR(150 MHz, DMSO- d_6) δ : 204.5(C-1), 127.3(C-2), 143.0(C-3), 35.3(C-4), 76.5(C-5), 72.6(C-6), 26.7(C-7), 38.4(C-8), 30.5(C-9), 54.1(C-10), 24.9(C-11), 25.9(C-12), 78.8(C-13), 107.0(C-14), 210.0(C-15), 53.6(C-16), 80.8(C-17), 171.9(C-18), 13.4(C-19), 80.6(C-20), 21.8(C-21), 76.5(C-22), 31.4(C-23), 30.0(C-24), 49.5(C-25), 167.4(C-26), 60.6(C-27), 24.6(C-28)。上述数据与文献基本一致^[6], 鉴定该化合物为酸浆苦素 D。

化合物 4: 无色针晶(甲醇), 香草醛-浓硫酸显蓝色, 碳谱共有 28 个碳信号, 其中 δ 210.1 碳信号为酮羰基碳信号; δ 135.8, 125.3 为两个 sp₂ 杂化碳信号; δ 109.5 和 δ 101.6 为两个糖端基碳信号; 此外该化合物还含有 11 个连氧碳信号, 剩余皆为饱和碳信号, 该化合物不是甾体类化合物。光谱信号通过 HMBC、HSQC 相连并与葡萄糖数据相对照, 该化合物含有一个葡萄糖, 且 6 位末端被取代, 位移值上升到 67.3, 根据 109.5 的位移值判断该化合物还含有一个五碳糖, 经 HMBC、HSQC 相连接, 该五碳糖为芹糖, 所以该化合物母环含有 13 个碳, 并且含有一个酮羰基碳信号, 氢谱 δ 1.06(3H, s), 1.08(3H, s), 1.64(3H, s), 2.16(3H, s) 4 个甲基信号, 所以该化合物可能为四甲基环己烯型单萜苷类。经 HMQC 相连接, 该化合物母核为 β -紫罗兰酮类化合物, 3 位连氧取代。 ^1H -NMR(600 MHz, CD₃OD- d_4) δ : 1.88(1H, m, H-2 α), 1.46(1H, m, H-2 β), 3.98(1H, m, H-3), 2.25(1H, m, H-4 α), 2.10(1H, m, H-4 β), 2.35(2H, m, H-7), 2.56(2H, m, H-8), 2.16(3H, s, 10-CH₃), 1.06(3H, s, 11-CH₃), 1.08(3H, s, 12-CH₃), 1.64(3H, s, 13-CH₃), 4.39(1H,

$J = 7.8 \text{ Hz}, H-1'$), 3.17(1H, dd, $J = 7.8, 9.0 \text{ Hz}$, H-2'), 3.37(1H, m, H-3'), 3.28(1H, m, H-4'), 3.42(1H, m, H-5'), 3.62(1H, m, H-6a), 3.99(1H, m, H-6b), 5.02(1H, $J = 2.4 \text{ Hz}$, H-2''), 3.91(1H, d, $J = 2.4 \text{ Hz}$, H-2''), 3.78(2H, d, $J = 9.6 \text{ Hz}$, H-4''), 3.59(2H, s, H-5'')。¹³C-NMR(600 MHz, CD₃OD-d₄) δ 37.2(C-1), 44.7(C-2), 72.9(C-3), 40.1(C-4), 125.3(C-5), 135.8(C-6), 21.5(C-7), 43.6(C-8), 210.1(C-9), 28.3(C-10), 27.2(C-11), 28.6(C-12), 18.5(C-13), 101.3(C-1'), 73.7(C-2'), 76.7(C-3'), 70.4(C-4'), 75.4(C-5'), 67.3(C-6'), 109.5(C-1''), 76.7(C-2''), 79.1(C-3''), 73.7(C-4''), 64.3(C-5'')。

综合数据与文献对照^[7]，鉴定该化合物为 7,8-二氢-β-紫罗兰酮-3-O-β-D-芹糖(1→6)-O-β-D-葡萄糖苷(大血藤苷 E, cuneataside E)。

参考文献:

- [1] 中国药典[S].一部. 2005
- [2] 许 桐, 王 冰, 康廷国, 等. 酸浆化学成分研究[J]. 中草药, 2009, 40(2): 175-178
- [3] 杨燕军, 林洁红. 陆英化学成分的研究(I)[J]. 中药材, 2004, 27(7): 491-492
- [4] Matsuura T, Kawai M, Nakashima R, et al. Bitter principles of *Physalis alkekengi* var. *franchetii*: Structure of physalin A [J]. *Tetrahedron*, 1969, 14: 1083-1086
- [5] Kawai M, Matsuura T, Kyuno S, et al. A new physalin from *Physalis alkekengi*: structure of physalin L [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(12): 3313-3317
- [6] Bunsho M, Masao K I, Toichi O, et al. Structural revision of physalin H isolated from *Physalis angulata* [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(11): 1668-1674
- [7] Chang J, Case R. Phenolic glycosides and ionone glycoside from the stem of *Sargentodoxa cuneata* [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66: 2752-2758

LC ESI-MSⁿ 法鉴定心悦胶囊中西洋参皂苷类成分

杨琳, 缪宇, 殷惠军, 史大卓*, 陈可冀

(中国中医科学院西苑医院, 北京 100091)

摘要: 目的 建立 LC-MS 法确定心悦胶囊的主要组成成分。方法 采用 LC-ESI-MSⁿ 负离子检测模式对心悦胶囊中的皂苷类成分进行分析, 通过与胶囊辅料提取物比较, 筛选胶囊的主要成分, 对其进行多级质谱裂解分析。以对照品及文献数据为对照, 通过对各成分的 MS² 谱图和 MS³ 谱图的解析对各成分进行指认。结果 从心悦胶囊中发现包括原人参二醇型、原人参三醇型和奥寇梯木醇型皂苷在内的 18 种人参皂苷类成分, 采用对照品对其中的人参皂苷 Re(ginsenoside Re, G Re)、Rg₁(G Rg₁)、拟人参皂苷 F₁₁(pseudoginsenoside F₁₁, P F₁₁)、人参皂苷 Rg₂(G Rg₂)、人参皂苷 R_c(G R_c)、Rb₂(G Rb₂)、Rb₃(G Rb₃)、Rd(G Rd)、F₂(G F₂)、20(S)-人参皂苷 Rg₃[20(S)-G Rg₃]等 10 个成分进行了结构确证。结论 所建立的 LC-MSⁿ 法可同时对奥寇梯隆型人参皂苷、原人参二醇型和原人参三醇型人参皂苷进行分析, 方法灵敏、快速、简单, 适用于心悦胶囊和西洋参皂苷类成分的分析和结构鉴定。

关键词: 西洋参皂苷; 心悦胶囊; LC-ESI-MSⁿ

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2010)12-1942-06

Identification of ginsenosides from *Panax quinquefolius* in Xinyue Capsula by LC-ESI-MSⁿ

YANG Lin, MIAO Yu, YIN Hui-jun, SHI Da-zhuo, CHEN Ke-ji

(Xiyuan Hospital, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100091, China)

Abstract: Objective To establish an LC-MS method for identification of the main components in Xinyue Capsula. **Methods** The main components in Xinyue Capsula were detected with the LC-ESI-MS in negative monitoring mode. These components were further analyzed by LC-MS² and MS³ spectra, and by comparing to the corresponding standards and the references, these components were elucidated. **Results** Eighteen major ginsenosides, which were belonging to protopanaxadiol, protopanaxatriol, and oleanol type saponin, were found in Xinyue Capsula. With the corresponding reference substances, ten of the 18 components were demonstrated as ginsenoside Re, Rg₁, pseudoginsenoside F₁₁, ginsenoside Rg₂, R_c, Rb₂, Rb₃, Rd, F₂, and 20(S)-ginsenoside Rg₃. **Conclusion** The LC-MSⁿ method established in the pre-

收稿日期: 2010-02-22

作者简介: 杨琳 E-mail: yln16@126.com

* 通讯作者 史大卓 E-mail: heartmail@263.net