

长药隔重楼化学成分研究

赵志勇¹, 高文远^{1*}, 黄贤校¹, 赵万顺², 张强³

1. 天津大学药物科学与技术学院, 天津 300072

2. 天津中医药大学中药学院, 天津 300193

3. 天津科技大学生物工程学院 中药生物工程研究所, 天津 300457

摘要: 目的 研究长药隔重楼 *Paris polyphylla* var. *pseudothibetica* 根茎中的化学成分, 为阐明其有效成分及扩大重楼属植物的药用资源提供科学依据。方法 利用正相硅胶柱色谱、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20、正反相制备色谱等手段进行分离纯化, 并通过 ¹H-NMR、¹³C-NMR、ESI-MS 等波谱技术进行结构鉴定。结果 从长药隔重楼中分离得到了 12 个化合物, 分别鉴定为: 薯蓣皂苷元 (1)、薯蓣皂苷元-3-O- α -L-呋喃阿拉伯糖基-(1 \rightarrow 4)-[α -L-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)]- β -D-吡喃葡萄糖苷 (2)、偏诺皂苷元-3-O- α -L-呋喃阿拉伯糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (3)、偏诺皂苷元-3-O- α -L-呋喃阿拉伯糖基-(1 \rightarrow 4)-[α -L-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)]- β -D-吡喃葡萄糖苷 (4)、偏诺皂苷元-3-O- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 4)- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)]- β -D-吡喃葡萄糖苷 (5)、 β -谷甾醇 (6)、豆甾醇 (7)、胡萝卜苷 (8)、豆甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (9)、山柰酚 (10)、 β -蜕皮激素 (11)、蔗糖 (12)。结论 化合物 1~9 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 长药隔重楼; 甾体皂苷; 甾醇; 黄酮; 植物蜕皮激素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)10-1917-04

Chemical constituents in *Paris polyphylla* var. *pseudothibetica*

ZHAO Zhi-yong¹, GAO Wen-yuan¹, HUANG Xian-xiao¹, ZHAO Wan-shun², ZHANG Qiang³

1. School of Pharmaceutical Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. College of Pharmacy, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

3. Traditional Chinese Medicine Bio-Engineering Research Institute, College of Biological Engineering of Chinese Medicine, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China

Key words: *Paris polyphylla* Smith var. *pseudothibetica* H. Li; steroidal saponin; sterol; flavone; phytoecdysone

长药隔重楼 *Paris polyphylla* Smith var. *pseudothibetica* H. Li 为百合科重楼属植物的干燥根茎。其具有清热解毒、消肿止痛、凉肝定惊等功效, 主要用于咽喉肿痛、毒蛇咬伤等症。20 世纪 80 年代对其化学成分研究较多, 主要以甾体皂苷为主, 并且现代药理研究表明, 该药具有止血、祛痰和抑菌、镇痛镇静、杀灭精子、细胞毒等多种作用^[1-2]。本实验主要对其化学成分进行深入研究, 并为寻找抗肿瘤活性成分, 扩大药用资源及对其进行化学分类学打下基础。从长药隔重楼中分离得到了 12 个化合物, 其中甾体皂苷类化合物 5 个: 薯蓣皂苷元 (diosgenin, 1)、薯蓣皂苷元-3-O- α -L-呋喃阿拉伯糖基-(1 \rightarrow 4)-[α -L-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)]- β -D-吡喃葡萄糖

糖苷 (pennogenin-3-O- α -L-arabinofuranosyl-(1 \rightarrow 4)-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]- β -D-glucopyranoside, 2)、偏诺皂苷元-3-O- α -L-呋喃阿拉伯糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃葡萄糖苷 - (pennogenin-3-O- α -L-arabinofuranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranoside, 3)、偏诺皂苷元-3-O- α -L-呋喃阿拉伯糖基-(1 \rightarrow 4)-[α -L-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)]- β -D-吡喃葡萄糖苷 (pennogenin-3-O- α -L-arabinofuranosyl-(1 \rightarrow 4)-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]- β -D-glucopyranoside, 4)、偏诺皂苷元-3-O- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 4)- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)]- β -D-吡喃葡萄糖苷 (pennogenin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]- β -D-glucopyranoside, 5)。

收稿日期: 2010-12-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30873378); 天津市自然科学基金重点资助项目 (07JCZDC05400)

*通讯作者 高文远 Tel: (022)87401895 E-mail: pharmgao@tju.edu.cn

2)]- β -D-glucopyranoside, **5**); 甾醇类成分 2 个: β -谷甾醇 (β -sitosterol, **6**)、豆甾醇 (stigmasterol, **7**); 胡萝卜苷 (daucosterol, **8**), 豆甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (stigmasterol-3-O- β -D-glucopyranoside, **9**); 黄酮类化合物 1 个: 山柰酚 (kaempferol, **10**); 植物激素类化合物 1 个: β -蜕皮激素 (β -ecdysone, **11**); 糖类化合物 1 个: 蔗糖 (sucrose, **12**)。

1 仪器与材料

柱色谱硅胶 (100~200 目, 300~400 目) 和薄层硅胶 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia); NMR 用 Varian Inova 500 MHz 核磁共振波谱仪; 制备 HPLC (日本丰光公司, Pu-1580 intelligent HPLC Pump; RI 1530 Intelligent RI detector); 长药隔重楼 *Paris polyphylla* Smith var. *pseudothibetica* H. Li. 原植物经天津大学药物科学与技术学院高文远教授鉴定, 原植物标本收藏于天津大学药物科学与技术学院天然药物化学实验室。

2 提取与分离

取长药隔重楼干燥根茎约 4.6 kg, 砸碎成小块, 分别用 3 倍量的 95%、65%乙醇回流提取 6 次, 每次 4 h, 减压浓缩回收乙醇得浸膏, 加入适量水混悬后, 分别用石油醚 (60~90 °C)、醋酸乙酯和水饱和正丁醇进行萃取。对其石油醚层采用石油醚-醋酸乙酯 (100:0→99:1→97:3→95:5→9:1) 进行梯度洗脱, 并反复进行硅胶、凝胶柱色谱纯化, 分离得到了 2 个化合物, 分别为化合物 **6** (50 mg) 和 **7** (60 mg); 对醋酸乙酯层采用二氯甲烷-甲醇 (100:0→99:1→97:3→95:5→9:1→8:2→7:3→6:4) 进行梯度洗脱, 并反复采用硅胶、凝胶柱色谱, 以及反相半制备高效液相色谱等手段进行分离纯化, 得到了化合物 **1** (200 mg)、**2** (150 mg)、**3** (350 mg)、**4** (200 mg)、**5** (350 mg)、**8** (100 mg)、**9** (100 mg)、**10** (50 mg)、**11** (70 mg)、**12** (300 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针状结晶, 分子式为 C₂₇H₄₂O₃。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 0.68 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-27), 0.92 (3H, s, H-18), 1.03 (3H, s, H-19), 1.12 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-21), 5.38 (1H, br s, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 38.1 (C-1), 32.7 (C-2), 71.6 (C-3), 43.8 (C-4), 142.3 (C-5), 121.3 (C-6), 32.9 (C-7), 32.2 (C-8), 50.8 (C-9), 37.4 (C-10), 21.5 (C-11), 40.3 (C-12), 40.8 (C-13), 57.1 (C-14), 32.6 (C-15), 81.4

(C-16), 63.2 (C-17), 16.8 (C-18), 19.9 (C-19), 42.3 (C-20), 15.4 (C-21), 109.6 (C-22), 32.1 (C-23), 29.6 (C-24), 30.9 (C-25), 67.2 (C-26), 17.7 (C-27)。综合以上的理化性质和波谱数据, 与文献数据对照基本一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为薯蓣皂苷元。

化合物 **2**: 白色针状结晶, 分子式为 C₄₄H₇₀O₁₆。Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 0.67 (3H, d, J = 5.5 Hz, H-27), 0.85 (3H, s, H-18), 1.04 (3H, s, H-19), 1.10 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-21), 5.27 (1H, br s, H-6), 1.76 (3H, d, J = 6.5 Hz, CH₃-Rha), 4.90 (1H, br d, J = 7.0 Hz), 5.86 (1H, s), 6.21 (1H, s); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 37.8 (C-1), 30.4 (C-2), 78.0 (C-3), 39.2 (C-4), 141.1 (C-5), 122.1 (C-6), 32.6 (C-7), 32.0 (C-8), 50.6 (C-9), 37.8 (C-10), 21.4 (C-11), 40.2 (C-12), 40.8 (C-13), 57.0 (C-14), 32.5 (C-15), 81.4 (C-16), 63.2 (C-17), 16.7 (C-18), 19.7 (C-19), 42.3 (C-20), 15.4 (C-21), 109.6 (C-22), 32.1 (C-23), 29.6 (C-24), 30.9 (C-25), 67.2 (C-26), 17.7 (C-27); Glc: 100.4 (C-1'), 78.2 (C-2'), 77.3 (C-3'), 77.0 (C-4'), 77.7 (C-5'), 62.8 (C-6'); Rha: 102.2 (C-1''), 73.1 (C-2''), 72.7 (C-3''), 74.4 (C-4''), 69.8 (C-5''), 19.0 (C-6''); Ara: 109.9 (C-1'''), 83.0 (C-2'''), 78.4 (C-3'''), 86.9 (C-4'''), 61.7 (C-5''')。综合以上的理化性质和波谱数据, 与文献数据对照基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为薯蓣皂苷元-3-O- α -L-呋喃阿拉伯糖基-(1→4)-[α -L-吡喃鼠李糖基(1→2)]- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **3**: 白色针状晶体, 分子式为 C₃₈H₆₀O₁₃。Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 0.66 (3H, d, J = 5.6 Hz, CH₃-27), 0.92 (3H, s, CH₃-18), 0.95 (3H, s, CH₃-19), 1.22 (3H, d, J = 7.0 Hz, CH₃-21), 5.28 (1H, br s, H-6), 4.96 (1H, d, J = 8.0 Hz, Glc H-1), 6.04 (1H, s, Ara H-1); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 38.0 (C-1), 30.5 (C-2), 78.8 (C-3), 39.8 (C-4), 141.4 (C-5), 122.3 (C-6), 32.9 (C-7), 31.0 (C-8), 50.7 (C-9), 37.6 (C-10), 21.5 (C-11), 32.6 (C-12), 45.7 (C-13), 53.6 (C-14), 32.8 (C-15), 90.6 (C-16), 90.6 (C-17), 17.7 (C-18), 20.0 (C-19), 45.3 (C-20), 10.3 (C-21), 109.8 (C-22), 32.3 (C-23), 29.3 (C-24), 30.7 (C-25), 67.2 (C-26), 17.8 (C-27); Glc: 103.0 (C-1'), 75.7 (C-2'), 76.4 (C-3'), 77.6 (C-4'), 77.2 (C-5'), 63.1 (C-6'); Ara: 110.3 (C-1''), 83.2 (C-2''), 78.9 (C-3''), 87.6 (C-4''),

62.2 (C-5'')。综合以上的理化性质和波谱数据,与文献对照基本一致^[5],故鉴定化合物3为偏诺皂昔元-3-*O*- α -*L*-呋喃阿拉伯糖基-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物4:白色针状结晶,分子式为C₄₄H₇₀O₁₇。Liebermann-Burchard反应和Molish反应均呈阳性。¹H-NMR(500 MHz, C₅D₅N) δ : 0.65 (3H, d, J = 5.5 Hz, H-27), 0.92 (3H, s, H-18), 1.04 (3H, s, H-19), 1.20 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-21), 5.05 (1H, br d), 1.72 (3H, d, J = 6.5 Hz, CH₃-Rha), 4.90 (1H, br d, J = 7.0 Hz), 5.88 (1H, s), 6.23 (1H, s); ¹³C-NMR(125 MHz, C₅D₅N) δ : 37.5 (C-1), 30.1 (C-2), 78.0 (C-3), 38.9 (C-4), 140.7 (C-5), 121.8 (C-6), 32.3 (C-7), 30.4 (C-8), 50.2 (C-9), 37.1 (C-10), 20.9 (C-11), 32.0 (C-12), 45.1 (C-13), 53.0 (C-14), 32.3 (C-15), 89.9 (C-16), 90.1 (C-17), 17.1 (C-18), 19.4 (C-19), 44.7 (C-20), 9.8 (C-21), 109.8 (C-22), 31.8 (C-23), 28.7 (C-24), 30.4 (C-25), 66.6 (C-26), 17.3 (C-27); Glc: 100.0 (C-1'), 77.4 (C-2'), 77.6 (C-3'), 76.9 (C-4'), 76.6 (C-5'), 62.4 (C-6'); Rha: 101.9 (C-1''), 72.4 (C-2''), 72.7 (C-3''), 74.0 (C-4''), 69.4 (C-5''), 18.6 (C-6''); Ara: 109.5 (C-1'''), 82.6 (C-2'''), 77.8 (C-3'''), 86.6 (C-4'''), 61.3 (C-5''')。综合以上的理化性质和波谱数据,与文献数据对照基本一致^[6],故鉴定化合物4为偏诺皂昔元-3-*O*- α -*L*-呋喃阿拉伯糖基-(1 \rightarrow 4)-[α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)]- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物5:白色针状结晶,分子式为C₅₁H₈₂O₂₁, Liebermann-Burchard反应和Molish反应均呈阳性。¹H-NMR(500 MHz, C₅D₅N) δ : 0.69 (3H, d, J = 6.0 Hz, H-27), 0.83 (3H, s, H-18), 1.07 (3H, s, H-19), 1.14 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-21), 5.30 (1H, br s, H-6), 1.79 (3H, d, J = 6.0 Hz, CH₃-Rha''), 1.59 (3H, d, J = 6.0 Hz, CH₃-Rha'''), 1.60 (3H, d, J = 6.1 Hz, CH₃-Rha'''), 4.96 (1H, br d, J = 7.1 Hz, Glc H-1), 5.83 (1H, s, Rha'' H-1), 6.28 (1H, s, Rha'' H-1), 6.40 (1H, s, Rha''' H-1); ¹³C-NMR(125 MHz, C₅D₅N) δ : 37.9 (C-1), 30.5 (C-2), 78.1 (C-3), 39.3 (C-4), 141.1 (C-5), 122.2 (C-6), 32.8 (C-7), 31.8 (C-8), 50.6 (C-9), 37.5 (C-10), 21.3 (C-11), 39.4 (C-12), 40.8 (C-13), 56.9 (C-14), 32.7 (C-15), 81.3 (C-16), 62.5 (C-17), 17.5 (C-18), 19.8 (C-19), 42.1 (C-20), 15.2 (C-21), 110.2 (C-22), 32.2 (C-23), 29.1 (C-24), 30.5 (C-25), 67.0 (C-26), 17.7 (C-27); Glc: 100.6 (C-1'), 78.3 (C-2'), 77.9

(C-3'), 78.3 (C-4'), 77.3 (C-5'), 61.5 (C-6'); Rha: 102.5 (C-1''), 72.9 (C-2''), 73.4 (C-3''), 74.5 (C-4''), 69.9 (C-5''), 19.0 (C-6''), 103.7 (C-1'''), 73.7 (C-2'''), 73.3 (C-3'''), 80.8 (C-4'''), 68.6 (C-5'''), 19.2 (C-6'''); 102.5 (C-1'''), 73.0 (C-2'''), 73.2 (C-3'''), 74.4 (C-4'''), 70.8 (C-5'''), 18.8 (C-6''')。根据以上的理化性质和波谱数据,与文献数据对照^[7],鉴定化合物5为偏诺皂昔元-3-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 4)- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 4)-[α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 \rightarrow 2)]- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物6和7:经理化检验、标准品对照及波谱分析,并与文献数据对照^[8-9]分别鉴定为 β -谷甾醇和豆甾醇。

化合物8:白色无定形粉末, Liebermann-Burchard反应和Molish反应均为阳性,分子式为C₃₅H₅₆O₆。¹H-NMR(500 MHz, C₅D₅N) δ : 0.62 (3H, s, H-18), 0.82 (3H, s, H-27), 0.88 (3H, s, H-29), 0.92 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 3.55 (H, m, H-3), 5.33 (1H, br s, H-6); ¹³C-NMR(125 MHz, C₅D₅N) δ : 36.7 (C-1), 30.6 (C-2), 78.4 (C-3), 39.7 (C-4), 141.3 (C-5), 122.3 (C-6), 32.4 (C-7), 32.5 (C-8), 50.7 (C-9), 37.3 (C-10), 21.6 (C-11), 40.3 (C-12), 42.9 (C-13), 57.2 (C-14), 24.9 (C-15), 28.9 (C-16), 56.5 (C-17), 12.5 (C-18), 19.8 (C-19), 37.8 (C-20), 19.6 (C-21), 34.5 (C-22), 26.7 (C-23), 46.4 (C-24), 29.8 (C-25), 20.3 (C-26), 19.4 (C-27), 23.7 (C-28), 12.3 (C-29); Glc: 102.9 (C-1'), 75.7 (C-2'), 79.0 (C-3'), 72.0 (C-4'), 78.9 (C-5'), 63.2 (C-6')。根据以上的理化性质和波谱数据,结合文献数据对照^[10],鉴定化合物8为胡萝卜苷。

化合物9:白色粉末,分子式C₃₅H₅₈O₆, Liebermann-Burchard反应和Molish反应均为阳性。¹H-NMR(500 MHz, C₅D₅N) δ : 5.33 (1H, br s, H-6), 5.19 (1H, q, J = 15.0, 8.5 Hz, H-22), 5.02~5.05 (2H, m, H-1', H-29), 3.91~4.56 (7H, m, H-3, 2'', 6''), 2.72 (1H, dd, J = 12.5 Hz, H-4), 2.46 (1H, t, J = 11.5 Hz, H-2), 0.96 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-19), 0.66 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR(125 MHz, C₅D₅N) δ : 37.5 (C-1), 30.3 (C-2), 78.6 (C-3), 39.3 (C-4), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 32.1 (C-7), 32.10 (C-8), 50.3 (C-9), 37.0 (C-10), 20.0 (C-11), 39.9 (C-12), 42.7 (C-13), 56.8 (C-14), 24.4 (C-15), 29.3 (C-16), 56.2 (C-17), 12.3 (C-18), 19.3 (C-19), 40.6 (C-20), 21.3 (C-21), 138.7

(C-22), 129.4 (C-23), 51.3 (C-24), 29.4 (C-25), 19.17 (C-26), 21.2 (C-27), 25.6 (C-28), 12.2 (C-29), 102.5 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.1 (C-5'), 62.7 (C-6')。综合以上的理化性质和波谱数据,与文献数据对照基本一致^[11],故鉴定化合物 **9** 为豆甾醇-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 淡黄色粉末, mp 176~178 °C。盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.04 (2H, m, H-2', 6'), 6.91 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.6 (C-4), 164.6 (C-7), 161.4 (C-5), 159.9 (C-9), 156.9 (C-2), 147.5 (C-4'), 136.4 (C-3), 130.2 (C-2', 6'), 122.4 (C-1), 116.2 (C-3', 5'), 103.7 (C-10), 98.9 (C-6), 94.2 (C-8)。综合以上的理化性质和波谱数据,与文献数据对照基本一致^[12],故鉴定化合物 **10** 为山柰酚。

化合物 **11**: 无色针晶, 易溶于甲醇, 分子式为 C₂₇H₄₄O₇。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 0.89 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, s, H-18), 1.19 (6H, s, H-26, 27), 1.20 (3H, s, H-21), 2.13 (1H, dt, *J* = 13.0, 5.0 Hz, H-12), 2.41 (2H, m, H-5, 17), 3.13 (1H, br t, *J* = 9.0, 7.5 Hz, H-9), 3.30 (1H, br d, H-22), 3.83 (1H, m, H-2), 3.95 (1H, br d, *J* = 2.5 Hz, H-3), 5.81 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-7); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 36.2 (C-1), 67.5 (C-2), 67.4 (C-3), 31.7 (C-4), 50.6 (C-5), 205.3 (C-6), 121.0 (C-7), 166.8 (C-8), 33.9 (C-9), 38.1 (C-10), 20.3 (C-11), 31.4 (C-12), 48.4 (C-13), 84.1 (C-14), 30.6 (C-15), 20.3 (C-16), 49.4 (C-17), 16.9 (C-18), 23.3 (C-19), 76.7 (C-20), 19.9 (C-21), 77.2 (C-22), 26.1 (C-23), 26.1 (C-24), 70.1 (C-25), 27.9 (C-26), 28.6 (C-27)。综合以上的理化性质和波谱数据,与文献数据对照基本一致^[13],故鉴定化合物 **11** 为 β -蜕皮激素。

化合物 **12**: 白色结晶, 易溶于水。Molish 反应呈阳性, 与 Fehling 试剂和 Tollen 试剂反应呈阴性。¹H-NMR (500 MHz, D₂O) δ : 5.23 (1H, d, *J* = 4.0 Hz, H-1), 3.56 (1H, dd, *J* = 4.0, 9.6 Hz, H-2), 3.72 (1H, dd, *J* = 9.6, 9.2 Hz, H-3), 3.87 (1H, dd, H-4), 3.49

(1H, d, H-5), 3.87 (2H, d, H-6), 3.67 (2H, s, H-1'), 4.21 (1H, d, H-3'), 4.04 (1H, d, H-4'), 3.89 (1H, m, H-5'), 3.85 (2H, d, H-6'); ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O) δ : 92.2 (C-1), 71.2 (C-2), 72.7 (C-3), 69.3 (C-4), 72.5 (C-5), 60.1 (C-6), 61.4 (C-1'), 103.7 (C-2'), 76.4 (C-3'), 74.0 (C-4'), 81.4 (C-5'), 62.4 (C-6')。综合以上的理化性质和波谱数据,与文献数据对照基本一致^[14],故鉴定化合物 **12** 为蔗糖。

参考文献

- [1] 李恒. 重楼属植物研究 [M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1998.
- [2] 张树潘. 重楼属植物的化学成分及其药量活性研究进展 [J]. 海峡药学, 2007, 19(6): 4-7.
- [3] Ren Y, Zhang D W, Dai S J. Chemical constituents from *Solanum lyratum* [J]. *Chin J Nat Med*, 2009, 7(3): 203-205.
- [4] 刘海, 黄芸, 张婷, 等. 金线重楼的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2006, 37(5): 409-412.
- [5] Miyamura M, Nakano K, Nohara T, *et al.* Steroid saponins from *Paris polyphylla* Sm.-Supplement [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(2): 712-718.
- [6] 陈昌祥, 张玉童, 周俊. 滇重楼皂素成分的研究 VI, 滇重楼皂苷(2) [J]. 云南植物研究, 1983, 5(1): 91-97.
- [7] 康利平, 马百平, 张洁, 等. 重楼中甾体皂苷的分离与结构鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(1): 25-31.
- [8] 冯孝章, 陈玉武, 杨峻山. 天麻化学成分的研究 [J]. 化学学报, 1979, 37(3): 175-1882.
- [9] Wright J L, Mcinnes A G, Shimizu S, *et al.* Identification of C-24 alkyl epimers of marine sterols by ¹³C-NMR spectroscopy [J]. *Can J Chem*, 1978, 56(14): 1898-1903.
- [10] 赵海誉, 范妙璇, 石晋丽, 等. 北葶苈子化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 14-18.
- [11] Kojima H, Sato N, Hatano A, *et al.* Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351-2355.
- [12] 马燕燕, 伏劲松, 单晓庆, 等. 香柏的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 32-36.
- [13] 沈云修, 孙祥洪, 马丽英, 等. 蒸茧液的化学成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33(7): 598-599.
- [14] 周乐, 王宁, 苗芳, 等. 秦岭龙胆的化学成分 [J]. 有机化学, 2004, 24(10): 1249-1252.