

蒙古黄芪的化学成分研究

罗舟^{1,2}, 苏明智², 颜鸣¹, 史国兵¹, 赵庆春^{1*}

1. 沈阳军区总医院 药剂科, 辽宁 沈阳 110840

2. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016

摘要:目的 研究蒙古黄芪 *Astragalus membranaceus* var. *mongholicus* 的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、大孔树脂柱色谱、ODS 柱色谱及制备高效液相等色谱技术对蒙古黄芪 70%乙醇提取物进行分离纯化, 根据理化数据和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 共分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为芒柄花素(1)、毛蕊异黄酮(2)、(6aR, 11aR)-3-羟基-9, 10-二甲氧基紫檀烷(3)、染料木素(4)、芒柄花苷(5)、毛蕊异黄酮苷(6)、7, 2'-二羟基-3', 4'-二甲氧基异黄烷-7-O-β-D-葡萄糖苷(7)、(6aR, 11aR)-9, 10-二甲氧基紫檀烷-3-O-β-D-葡萄糖苷(8)、红车轴草素-7-O-β-D-葡萄糖苷(9)、黄芪甲苷(10)、异黄芪皂苷 II(11)、黄芪皂苷 VIII(12)、腺嘌呤(13)、鸟嘌呤核苷(14)、尿嘧啶核苷(15)、胡萝卜苷(16)。结论 化合物 13、14 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 蒙古黄芪; 腺嘌呤; 鸟嘌呤核苷; (6aR, 11aR)-3-羟基-9, 10-二甲氧基紫檀烷; 7, 2'-二羟基-3', 4'-二甲氧基异黄烷-7-O-β-D-葡萄糖苷; 染料木素

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2012)03-0458-05

Chemical constituents of *Astragalus membranaceus* var. *mongholicus*

LUO Zhou^{1,2}, SU Ming-zhi², YAN Ming¹, SHI Guo-bing¹, ZHAO Qing-chun¹

1. Department of Pharmacy, The General Hospital of Shenyang Military Region, Shenyang 110840, China

2. School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

Key words: *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hisao; adenine; guanosin; (6aR, 11aR)-3-hydroxy-9, 10-dimethoxy pterocarpan; 7, 2'-hydroxy-3', 4'-dimethoxy-isoflavan-7-O-β-D-glucopyranoside; genistein

蒙古黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hisao 为豆科黄芪属植物。《中国药典》2010 年版规定只有膜荚黄芪和蒙古黄芪是黄芪正品药材^[1], 蒙古黄芪是膜荚黄芪的变种, 在我国主要分布于内蒙古、山西及东北各省。目前报道的蒙古黄芪的主要化学成分有黄酮类、皂苷类和多糖类等^[2]。为进一步探明蒙古黄芪中主要化学成分的类型及结构, 为其指纹图谱的标定提供更多的指标性成分, 本实验对蒙古黄芪的化学成分进行研究, 从中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为芒柄花素(formononetin, 1)、毛蕊异黄酮(calycosin, 2)、(6aR, 11aR)-3-羟基-9, 10-二甲氧基紫檀烷[(6aR, 11aR)-3-hydroxy-9, 10-dimethoxy pterocarpan, 3]、染料木素(genistein, 4)、芒柄花苷(formononetin-

7-O-β-D-glucopyranoside, 5)、毛蕊异黄酮苷(calycosin-7-O-β-D-glucopyranoside, 6)、7, 2'-二羟基-3', 4'-二甲氧基异黄烷-7-O-β-D-葡萄糖苷(7, 2'-hydroxy-3', 4'-dimethoxy-isoflavan-7-O-β-D-glucopyranoside, 7)、(6aR, 11aR)-9, 10-二甲氧基紫檀烷-3-O-β-D-葡萄糖苷[(6aR, 11aR)-9, 10-dimethoxy pterocarpan-3-O-β-D-glucopyranoside, 8]、红车轴草素-7-O-β-D-葡萄糖苷(pratensein-7-O-β-D-glucopyranoside, 9)、黄芪甲苷(astragaloside IV, 10)、异黄芪皂苷 II(isoastragaloside II, 11)、黄芪皂苷 VIII(astragaloside VIII, 12)、腺嘌呤(adenine, 13)、鸟嘌呤核苷(guanosine, 14)、尿嘧啶核苷(uridine, 15)、胡萝卜苷(daucosterol, 16)。其中化合物 13、14 为首次从该属植物中分离得到。

收稿日期: 2011-06-10

基金项目: 2010 年度军队中医药科研专项(10ZYZ201)

作者简介: 罗舟(1984—), 女, 湖南湘潭人, 硕士研究生, 从事天然药物化学研究。E-mail: luozhou6835@yahoo.com.cn

*通讯作者 赵庆春 Tel: (024)28856205 E-mail: zhaoqc53@yahoo.com.cn

1 仪器与材料

Bruker ARX-300 型核磁共振光谱仪 (TMS 内标); Waters LCT Premier XE 质谱仪; 薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工有限公司); Sephadex LH-20 (Pharmacia); ODS (天津市化学试剂二厂); 制备 HPLC (Jasco PU-2087 型, Intelligent HPLC Pump, UV-2075 型 UV/Vis 检测器), 制备柱: YMC-Pack ODS-A (150 mm × 10 mm, 5 μm); 氘代试剂 (美国 CIL 公司); 色谱纯甲醇 (天津四友科技有限公司); 分析纯化学试剂 (天津大茂化学试剂厂和沈阳化学试剂厂)。

蒙古黄芪饮片于 2009 年 7 月购自沈阳市东北大药房, 经沈阳药科大学孙启时教授鉴定为蒙古黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hisao。

2 提取与分离

蒙古黄芪饮片 5.0 kg, 10 倍量 70% 乙醇浸泡 12 h, 加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 减压回收溶剂得浸膏。将浸膏溶解于适量水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取。醋酸乙酯萃取物 (40.3 g) 采用硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (100:0→1:1) 梯度洗脱分为 8 个组分 (Fr. 1~8), Fr. 4 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇洗脱再经重结晶纯化得化合物 **1** (13.6 mg) 和 **3** (8.0 mg); Fr. 5 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 再经制备液相色谱得到化合物 **2** (15.0 mg) 和 **4** (6.5 mg)。Fr. 6 经硅胶柱色谱即得化合物 **16** (40.0 mg)。Fr. 7 经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、ODS 中低压制备柱色谱及制备液相色谱得到化合物 **5** (80.0 mg)、**6** (25.0 mg)、**7** (10.0 mg)、**8** (30.0 mg)、**9** (7.6 mg)。正丁醇萃取物 (80.7 g), 采用 D-101 大孔树脂色谱, 依次用水及 30%、50%、70%、95% 乙醇梯度洗脱, 30% 乙醇洗脱部位经 ODS 中低压色谱柱及制备液相色谱得到化合物 **13** (15.0 mg)、**14** (26.5 mg)、**15** (14.8 mg), 70% 乙醇洗脱浸膏经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 及 ODS 中低压色谱柱得化合物 **10** (100 mg)、**11** (15 mg)、**12** (13 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末。HR-MS 给出 m/z 269.078 9 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.79 (1H, s, 7-OH), 8.34 (1H, s, H-2), 7.97 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 7.51 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', 6'), 7.00 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.94 (1H, dd, $J = 8.7, 2.1$ Hz,

H-6), 6.87 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 3.79 (3H, s, 4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为芒柄花素。

化合物 **2**: 无色针状结晶 (甲醇)。HR-MS 给出 m/z 285.072 6 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.80 (1H, s, 7-OH), 9.04 (1H, s, 3'-OH), 8.30 (1H, s, H-2), 8.00 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 7.08 (1H, s, H-2'), 6.96 (1H, dd, $J = 8.7, 2.1$ Hz, H-6), 6.94 (2H, s, H-5', 6'), 6.87 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 3.80 (3H, s, 4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为毛蕊异黄酮。

化合物 **3**: 白色结晶 (甲醇-二氯甲烷)。HR-MS 给出 m/z 301.106 4 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.65 (1H, s, 3-OH), 7.30 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1), 6.98 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-7), 6.52 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-8), 6.48 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-2), 6.26 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4), 5.56 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-11a), 4.23 (1H, dd, $J = 15.6, 9.6$ Hz, H-6), 3.73 (3H, s, 9-OCH₃), 3.71 (3H, s, 10-OCH₃), 3.62 (1H, m, H-6a), 3.60 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-6)。以上数据与文献报道基本一致^[3,5], 故鉴定化合物 **3** 为 (6aR, 11aR)-3-羟基-9, 10-二甲氧基紫檀烷。

化合物 **4**: 无色针状结晶 (甲醇)。 1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.87 (1H, s, 7-OH), 9.58 (1H, s, 4'-OH), 8.32 (1H, s, H-2), 7.37 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为染料木素。

化合物 **5**: 白色粉末。HR-MS 给出 m/z 431.135 7 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 8.44 (1H, s, H-2), 8.05 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 7.53 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.24 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 7.15 (1H, dd, $J = 9.0, 2.1$ Hz, H-6), 7.00 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 5.10 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 3.79 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.18~3.73 (6H, m, sugar-H); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD₃OD) δ : 174.8 (C-4), 161.5 (C-7), 159.1 (C-4'), 157.1 (C-9), 153.8 (C-2), 130.2 (C-2', 6'), 127.1 (C-5), 124.1 (C-1'), 123.5 (C-3), 118.5 (C-10), 115.7 (C-6), 113.7 (C-3', C-5'), 103.5 (C-8), 100.1 (C-1''), 77.3 (C-5''), 76.6 (C-3''), 73.2 (C-2''), 69.7 (C-4''), 60.7 (C-6''), 55.3 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为芒柄花苷。

化合物 **6**: 白色粉末。HR-MS 给出 m/z 447.129 1 $[M+H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ : 8.18 (1H, s, H-2), 8.12 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 7.22 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 7.19 (1H, dd, $J = 8.7, 2.4$ Hz, H-6), 7.05 (1H, s, H-2'), 6.97 (2H, d, $J = 2.4$ Hz, H-5', 6'), 5.09 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.87 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.32~4.00 (6H, m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) δ : 178.1 (C-4), 163.7 (C-7), 159.3 (C-9), 155.4 (C-2), 149.4 (C-4'), 147.6 (C-3'), 128.5 (C-5), 126.2 (C-3), 126.1 (C-1'), 121.8 (C-6'), 120.4 (C-10), 117.5 (C-6), 117.2 (C-2'), 112.8 (C-5'), 105.1 (C-8), 102.0 (C-1''), 78.6 (C-5''), 78.0 (C-3''), 74.9 (C-2''), 71.4 (C-4''), 62.6 (C-6''), 56.6 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为毛蕊异黄酮苷。

化合物 **7**: 无色针状结晶 (甲醇)。HR-MS 给出 m/z 465.177 4 $[M+H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ : 6.97 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.76 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-6'), 6.61 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6), 6.54 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.45 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 4.58 (1H, brs, H-1''), 4.25 (1H, m, H-2), 3.99 (1H, t, $J = 10.2$ Hz, H-2), 3.80 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.78 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.40 (1H, brs, H-3), 3.34~3.88 (6H, m, sugar-H), 2.98 (1H, dd, $J = 15.9, 10.5$ Hz, H-4), 2.86 (1H, dd, $J = 15.6, 4.5$ Hz, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) δ : 158.4 (C-7), 156.3 (C-8a), 153.2 (C-4'), 149.5 (C-2'), 137.6 (C-3'), 131.2 (C-5), 122.8 (C-6'), 122.3 (C-1'), 117.8 (C-4a), 110.2 (C-6), 105.6 (C-8), 104.4 (C-5'), 102.5 (C-1''), 78.1 (C-3''), 78.0 (C-5''), 74.9 (C-2''), 71.3 (C-4''), 71.0 (C-2), 62.5 (C-6''), 61.1 (3-OCH₃), 56.3 (4-OCH₃), 33.4 (C-3), 31.3 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为 7, 2'-二羟基-3', 4'-二甲氧基异黄酮-7- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **8**: 白色粉末。HR-MS 给出 m/z 463.161 9 $[M+H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 7.42 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1), 7.00 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-7), 6.72 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-2), 5.62 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-11a), 6.56 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4), 6.54 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-8), 5.30 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, -OH), 5.08 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, -OH), 5.01 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, -OH), 4.85 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 4.55 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, -OH), 4.27 (1H, m, H-6), 3.74 (3H, s,

-OCH₃), 3.70 (3H, s, -OCH₃), 3.68 (2H, m, H-6, 6a), 3.10~4.11 (6H, m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 158.5 (C-3), 156.2 (C-4a), 152.7 (C-9), 151.0 (C-11), 133.4 (C-10), 132.0 (C-1), 121.6 (C-6b), 118.8 (C-7), 114.1 (C-11b), 110.5 (C-2), 105.1 (C-8), 104.0 (C-4), 100.3 (C-1'), 78.2 (C-11a), 77.1 (C-5'), 76.5 (C-3'), 73.2 (C-2'), 69.7 (C-4'), 65.8 (C-6), 60.7 (C-6'), 59.9 (10-OCH₃), 56.1 (9-OCH₃), 39.8 (C-6a)。以上数据与文献报道基本一致^[3, 5], 故鉴定化合物 **8** 为 (6aR, 11aR)-9, 10-二甲氧基紫檀烷-3- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **9**: 白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 12.94 (1H, s, 5-OH), 9.08 (1H, s, 3'-OH), 8.44 (1H, s, H-2), 7.05 (1H, s, H-2'), 6.98 (2H, s, H-5', 6'), 6.78 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.48 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.08 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, H-1''), 5.42 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, -OH), 5.14 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, -OH), 5.06 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, -OH), 4.61 (1H, t, $J = 4.8$ Hz, -OH), 3.80 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.34~3.77 (6H, m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 180.4 (C-4), 163.0 (C-5), 161.6 (C-7), 157.2 (C-9), 154.6 (C-2), 147.8 (C-4'), 146.1 (C-3'), 122.4 (C-3, 1'), 119.8 (C-6'), 116.3 (C-2'), 112.0 (C-5'), 106.1 (C-10), 100.3 (C-1''), 99.8 (C-6), 94.5 (C-8), 77.1 (C-5''), 76.4 (C-3''), 73.1 (C-2''), 69.6 (C-4''), 61.2 (C-6''), 55.7 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为红车轴草素-7- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **10**: 无色针状结晶 (甲醇)。10%硫酸-乙醇溶液显紫红色斑点, 紫外 (254 nm) 灯下无暗斑。HR-MS 给出 m/z 785.468 0 $[M+H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 4.92 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1'), 4.87 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Xyl-H-1''); 7 个角甲基信号 δ : 0.96 (3H, s), 1.31 (3H, s), 1.31 (3H, s), 1.40 (3H, s), 1.43 (3H, s), 1.60 (3H, s), 2.05 (3H, s), 0.61 (1H, d, $J = 3.9$ Hz, H-19 β), 0.22 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-19 α); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 32.3 (C-1), 29.1 (C-2), 88.6 (C-3), 42.7 (C-4), 52.6 (C-5), 79.3 (C-6), 34.9 (C-7), 45.8 (C-8), 21.2 (C-9), 29.0 (C-10), 26.3 (C-11), 33.5 (C-12), 45.1 (C-13), 46.3 (C-14), 46.3 (C-15), 73.5 (C-16), 58.3 (C-17), 21.2 (C-18), 28.7 (C-19), 87.3 (C-20), 27.1 (C-21), 35.0 (C-22), 26.5 (C-23), 81.7 (C-24), 71.4 (C-25), 28.3 (C-26),

28.7 (C-27), 16.7 (C-28), 28.6 (C-29), 20.0 (C-30), 107.7 (C-1'), 75.7 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.9 (C-4'), 67.1 (C-5'), 105.3 (C-1''), 75.7 (C-2''), 79.2 (C-3''), 71.3 (C-4''), 78.6 (C-5''), 63.1 (C-6''). 以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为黄芪甲苷。

化合物 **11**: 白色粉末。10%硫酸-乙醇溶液显紫红色斑点, 紫外(254 nm)灯下无暗斑。¹H-NMR (300 MHz, C₃D₅N) δ : 4.90 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1'), 4.85 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Xyl-H-1''), 0.58 (1H, d, $J = 3.9$ Hz, H-19 β), 0.20 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-19 α); 8 个角甲基信号 δ : 0.93 (3H, s), 1.29 (6H, s), 1.30 (3H, s), 1.40 (3H, s), 1.57 (3H, s), 1.97 (3H, s), 1.99 (3H, s, -COCH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, C₃D₅N) δ : 32.3 (C-1), 30.2 (C-2), 87.9 (C-3), 42.7 (C-4), 52.5 (C-5), 79.4 (C-6), 34.7 (C-7), 45.8 (C-8), 21.2 (C-9), 29.0 (C-10), 26.5 (C-11), 33.5 (C-12), 45.1 (C-13), 46.3 (C-14), 46.3 (C-15), 73.5 (C-16), 58.3 (C-17), 21.2 (C-18), 28.7 (C-19), 87.3 (C-20), 27.2 (C-21), 34.8 (C-22), 26.5 (C-23), 81.7 (C-24), 71.4 (C-25), 28.3 (C-26), 28.7 (C-27), 16.7 (C-28), 28.7 (C-29), 20.0 (C-30), 107.4 (C-1'), 73.2 (C-2'), 79.2 (C-3'), 69.3 (C-4'), 66.8 (C-5'), 105.3 (C-1''), 75.7 (C-2''), 79.2 (C-3''), 72.4 (C-4''), 78.2 (C-5''), 63.2 (C-6''), 170.9 (CH₃CO-), 21.3 (CH₃CO-)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为异黄芪皂苷 II。

化合物 **12**: 白色粉末。10%硫酸-乙醇溶液显紫红色斑点, 紫外(254 nm)灯下无暗斑。¹H-NMR (300 MHz, C₃D₅N) δ : 6.36 (1H, brs, Rha-H-1'''), 5.31 (1H, s, H-12), 1.74 (3H, d, $J = 5.3$ Hz, Rha-CH₃-6'''); 7 个角甲基信号 δ : 0.65 (3H, s), 0.84 (3H, s), 0.93 (3H, s), 1.00 (6H, s), 1.21 (3H, s), 1.29 (3H, s); ¹³C-NMR (75 MHz, C₃D₅N) δ : 39.9 (C-1), 26.5 (C-2), 91.0 (C-3), 43.7 (C-4), 56.3 (C-5), 18.9 (C-6), 33.4 (C-7), 40.0 (C-8), 47.8 (C-9), 36.5 (C-10), 24.1 (C-11), 123.1 (C-12), 144.9 (C-13), 42.5 (C-14), 26.5 (C-15), 28.8 (C-16), 38.1 (C-17), 45.4 (C-18), 46.9 (C-19), 31.0 (C-20), 42.5 (C-21), 75.7 (C-22), 22.9 (C-23), 63.5 (C-24), 15.7 (C-25), 17.1 (C-26), 25.9 (C-27), 28.8 (C-28), 32.7 (C-29), 21.3 (C-30), 105.3 (Glc-C-1'), 78.6 (C-2'), 77.6 (C-3'), 73.5 (C-4'), 77.8 (C-5'), 171.2 (6'-COOH), 102.3 (Xyl-C-1''), 79.5 (C-2''), 78.6 (C-3''), 71.0 (C-4''), 66.8 (C-5''), 101.9 (Rha-C-1'''), 72.3 (C-2'''), 72.7 (C-3'''), 74.5 (C-4'''), 69.4 (C-5'''),

18.9 (C-6''')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **12** 为黄芪皂苷 VIII。

化合物 **13**: 白色粉末。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.10 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-8), 7.07 (1H, s, H-2); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 155.4 (C-6), 152.6 (C-2), 151.3 (C-4), 139.6 (C-8), 117.6 (C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **13** 为腺嘌呤。

化合物 **14**: 白色粉末。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.62 (1H, s, NH-1), 7.93 (1H, s, H-8), 6.45 (2H, s, -NH₂), 5.69 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 5.38 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, -OH), 5.11 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, -OH), 5.03 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, -OH), 4.38 (1H, dd, $J = 11.1, 5.7$ Hz, H-2'), 4.08 (1H, dd, $J = 8.1, 4.2$ Hz, H-3'), 3.86 (1H, dd, $J = 7.8, 3.9$ Hz, H-4'), 3.62 (1H, m, H-5'), 3.53 (1H, m, H-5'); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.8 (C-6), 153.8 (C-2), 151.4 (C-4), 135.7 (C-8), 116.8 (C-5), 86.4 (C-1'), 85.3 (C-4'), 73.7 (C-3'), 70.5 (C-2'), 61.5 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **14** 为鸟嘌呤核苷。

化合物 **15**: 白色粉末。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.31 (1H, s, 3-NH), 7.88 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-6), 5.77 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, H-1'), 5.64 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 5.37 (1H, d, $J = 5.7$ Hz, -OH), 5.09 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, -OH), 5.08 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, -OH), 4.02 (1H, dd, $J = 10.5, 5.4$ Hz, H-2'), 3.96 (1H, dd, $J = 8.7, 4.5$ Hz, H-3'), 3.84 (1H, dd, $J = 6.9, 3.3$ Hz, H-4'), 3.63 (2H, m, H-5'); ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 163.2 (C-4), 150.8 (C-2), 140.8 (C-6), 101.8 (C-5), 87.7 (C-1'), 84.9 (C-4'), 73.6 (C-3'), 69.9 (C-2'), 60.9 (C-5')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **15** 为尿嘧啶核苷。

化合物 **16**: 白色结晶。与胡萝卜苷对照品共薄层, 不同的展开系统氯仿-丙酮、石油醚-丙酮、二氯甲烷-甲醇中展开, R_f 值和显色均一致, 故鉴定化合物 **16** 为胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 温燕梅. 黄芪的化学成分研究进展 [J]. 中成药, 2006, 28(6): 879-883.
- [3] 温宇寒, 程亮, 郑丹, 等. 蒙古黄芪化学成分研究 [J]. 实用药物与临床, 2010, 13(2): 115-119.
- [4] Du X G, Bai Y J, Liang H, *et al.* Solvent effect in

- ¹H-NMR spectra of 3'-hydroxy-4'-methoxy isoflavonoids from *Astragalus membranaceus* var. *mongholicus* [J]. *Magn Reson Chem*, 2006, 44: 708-712.
- [5] 卞云云, 管佳, 毕志明, 等. 蒙古黄芪的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(16): 1217-122.
- [6] 马强, 雷海民, 周玉新, 等. 红车轴草化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(14): 1057-1059.
- [7] Ma X F, Tu P F, Chen Y J, *et al.* Preparative isolation and purification of two isoflavones from *Astragalus membranaceus* Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao by high-speed counter-current chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2003, 992: 193-197.
- [8] Ma X F, Tu P F, Chen Y J, *et al.* Preparative isolation and purification of two isoflavones from *Astragalus membranaceus* Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao by high-speed counter-current chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1023: 311-315.
- [9] Anhut S, Zinsmeister H D, Mues R, *et al.* The first identification of isoflavones from a bryophyte [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(5): 1073-1075.
- [10] 杨芮平, 郝东方, 苏兰, 等. 膜荚黄芪的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(6): 457-460.
- [11] Kitagawa I, Wang H K, Saito M, *et al.* Saponin and saponin XXXV. Chemical constituents of *Astragali Radix*, the root of *Astragalus membranaceus* Bunge (2). Astragaloside I, II and IV, acetylastragaloside I and isoastragaloside I and II [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31 (2): 698-708.
- [12] Kingo J, Fujishima Y, Kazuyo S, *et al.* Five new triterpene glycoside from *Wisteria brachybotrys* (Leguminosae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43 (4): 636-640.
- [13] 冯卫生, 王彦志, 郑晓珂. 中药化学成分结构解析 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [14] 麻兵继, 阮元, 刘吉开. 人工蛹虫草中核苷类化学成分的研究 [J]. 中药材, 2007, 30(8): 957-958.
- [15] 石效健, 朱建华, 杨丽, 等. 转基因西洋参冠瘿组织化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2011, 42(5): 870-873.