

鄂西鹿药甾体化学成分研究

林洁¹, 王国全¹, 白璐², 余林中³

1. 陕西中医药大学, 陕西 咸阳 712046

2. 西安市第一医院 药学部, 陕西 西安 710002

3. 南方医科大学, 广东 广州 510515

摘要: 目的 研究鄂西鹿药 *Smilacina henryi* 根茎的化学成分。方法 采用柱硅胶、葡聚糖凝胶、半制备薄层等色谱技术分离纯化, 根据理化性质及波谱数据 (1D、2D-NMR, HR-ESI-MS, IR) 进行结构鉴定。结果 从鄂西鹿药中分离鉴定了 7 个化合物, 分别为 (25S)-5 α -螺甾-9(11) 烯-3 β ,17 α -二醇 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃半乳糖苷 (1)、(25S)-5 α -螺甾-9(11) 烯-3 β ,17 α -二醇 (2)、(25S)-5 α -螺甾-9(11) 烯-3 β ,17 α -二醇-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (3)、薯蓣皂苷元 (4)、薯蓣皂苷 (5)、henryioside A (6)、henryioside B (7)。结论 化合物 1 为 1 个新的罕见的 9(11) 烯螺甾皂苷类新化合物, 命名为鄂西鹿药苷 D, 化合物 2~5 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 鄂西鹿药; 甾体; 鄂西鹿药苷 D; (25S)-5 α -螺甾-9(11) 烯-3 β ,17 α -二醇; 薯蓣皂苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)17-3987-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.17.003

Steroidal components from rhizome of *Smilacina henryi*

LIN Jie¹, WANG Guo-quan¹, BAI Lu², YU Lin-zhong³

1. Shaanxi University of Chinese Medicine, Xianyang 712046, China

2. Department of Pharmacy, Xi An No. 1 Hospital, Xi'an 710002, China

3. Southern Medical University, Guangzhou 510515, China

Abstract: Objective To study the chemical components from the roots of *Smilacina henryi*. **Methods** Silica gel, Sephadex LH-20, and preparation of thin layer chromatography techniques were used for isolation, and 1D, 2D-NMR, IR, and HR-ESI-MS data were used for structure identification. **Results** Seven steroidal components were obtained and its chemical structures were elucidated as (25S)-5 α -spirostan-9(11)-en-3 β ,17 α -diol 3-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-galactopyranoside (1), (25S)-5 α -spirostan-9(11)-en-3 β ,17 α -diol (2), (25S)-5 α -spirostan-9(11)-en-3 β ,17 α -diol 3-*O*- β -D-glucopyranoside (3), diosgenin (4), aspidistrin (5), henryioside A (6), and henryioside B (7). **Conclusion** Compound 1 is a new steroidal saponin named henryioside D, and compounds 2—5 are isolated from the plant for the first time.

Key words: *Smilacina henryi* (Baker) Wang et Tang; steroidal; henryioside D; (25S)-5 α -spirostan-9(11)-en-3 β ,17 α -diol; aspidistrin

鄂西鹿药又名竹叶菜、冰盘七、偏头七等, 是百合科 (Liliaceae) 鹿药属 *Smilacina* Desf. 多年生草本植物鄂西鹿药 *Smilacina henryi* (Baker) Wang et Tang 的干燥根及根茎^[1-2]。在我国多分布于西北、西南、华北等地, 传统功效认为其具补气血、强筋骨、祛风镇痛等功效, 民间常用于治疗风湿痛、跌打损伤和阳痿^[2-6]。现代研究表明其具有抗肿瘤活性, 发挥该作用的物质基础主要为甾体皂苷成分,

我国学者从鹿药属中分离鉴定了一些具有 9(11) 烯为母核的螺甾烷甾体皂苷, 且具有较广泛的抗肿瘤作用^[4-5,7-9]。本实验对采自云南大理的鄂西鹿药进行研究, 从该植物中共分离鉴定了 7 个化合物, 分别鉴定为 (25S)-5 α -螺甾-9(11) 烯-3 β ,17 α -二醇 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃半乳糖苷 [(25S)-5 α -spirostan-9(11)-en-3 β ,17 α -diol 3-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-galactopyranoside, 1]、(25S)-5 α -

收稿日期: 2018-04-07

基金项目: 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目 (15JS025)

作者简介: 林洁 (1977—), 女, 硕士研究生, 副教授, 主要从事中药活性成分及中药临床组方研究。

Tel: (029)38185075 E-mail: linjie0921@sohu.com

螺甾-9(11) 烯-3 β ,17 α -二 醇 [(25*S*)-5 α -spirostan-9(11)-en-3 β ,17 α -diol, **2**]、(25*S*)-5 α -螺甾-9(11)烯-3 β ,17 α -二 醇 3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(25*S*)-5 α -spirostan-9(11)-en-3 β ,17 α -diol 3-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **3**]、薯蓣皂苷元 (diosgenin, **4**)、薯蓣皂苷 (aspidistrin, **5**)、henryoside A (**6**)、henryoside B (**7**)。其中化合物 **1** 为新化合物, 命名为鄂西鹿药苷 D; 化合物 **2**~**5** 为首次从该植物中分离鉴定。

1 仪器与材料

Waters ACQUITY UPLC/Xevo G2 Q-TOF-MS (英国 Waters 公司), Bruker-AVANCE500 型核磁共振仪 (瑞士布鲁克公司); FRQ-1006TH 型超声清洗机 (杭州法兰特超声波科技有限公司); 硅胶色谱 (200~300、100~200 目, 青岛海洋化工有限公司); 半制备薄层板 (20 cm×20 cm, 烟台江友硅胶开发有限公司); Sephadex LH-20 柱填料 (美国 Pharmacia 公司); 实验所用试剂均为分析纯, 水为娃哈哈纯净水。

鄂西鹿药于 2016 年 8 月采自云南大理, 由西安市第一医院中药师白璐鉴定为百合科鹿药属植物鄂西鹿药 *Smilacina henryi* (Baker) Wang et Tang 的干燥根及根茎, 标本 (201608011S) 保存于陕西中医药大学中药标本馆内。

2 提取与分离

干燥的鄂西鹿药根及根茎 2.3 kg, 粉碎后加 20 倍量 70%乙醇浸泡 48 h, 减压浓缩至无醇味, 加水溶解, 滤过, 大孔树脂上样, 分别用 20%、70%、95%乙醇洗脱, 得到 75%乙醇部位 84 g, 经硅胶柱色谱, 梯度洗脱 (二氯甲烷-甲醇-水 1:0:0→0:1:0.2), 合并相同流分, 依次得到 6 个组分 A~F。D 组分 (6.2 g) 经葡聚糖凝胶色谱, 合并相同流分, 得到 D1~D8, 共 8 个组分, 其中 D2 (630 mg) 经柱硅胶色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:0→8:1) 梯度洗脱, 重结晶后得到化合物 **2** (12.2 mg); 合并重结晶母液, 再经制备薄层色谱 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 得到化合物 **4** (9.5 mg); D6 (370 mg) 经半制备薄层色谱 (二氯甲烷-甲醇-水 8:2:0.2), 得到化合物 **1** (17 mg) 和 **3** (7.6 mg); F 组分 (18.9 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇-水 (8:2:0.2→6:4:1) 梯度洗脱, 合并相同流分, 依次得到 F1~F6。其中 F4 (1.4 g) 经柱硅胶色谱, 葡聚糖凝胶色谱纯化得到化合物 **5** (11.3 mg)、**6** (53.3 mg) 和 **7** (6.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{20}$ -25.7° (c

0.36, 甲醇), Liebermann-Burchard、Molish 反应均显阳性, 推断可能为甾体或三萜皂苷, 20%硫酸-乙醇溶液显黄绿色。HR-ESI-MS m/z : 753.405 6 ($[M-H]^-$, 计算值 753.406 1), 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据推知分子式为 $C_{39}H_{62}O_{14}$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) 图谱中高场区显示 4 个甲基质子信号 δ : 0.68 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, s, H-18), 1.05 (3H, d, J = 7.1 Hz, H-27), 1.23 (3H, d, J = 7.1 Hz, H-21); 低场区出现 2 个糖的端基质子信号 δ : 4.88 (1H, d, J = 7.8 Hz, Gal-H-1), 5.31 (1H, d, J = 7.8 Hz, Glc-H-1), 以及 1 个烯烃质子信号 δ : 5.46 (1H, d, J = 5.3 Hz, H-11); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) 图谱中给出 4 个甲基信号 δ : 8.8 (C-21), 15.6 (C-27), 16.5 (C-19), 17.6 (C-19), 1 组烯烃碳信号 δ 116.5 (C-11), 145.7 (C-9), 以及 2 组糖的端基信号 δ 101.3 (Gal-C-1) 和 106.6 (Glc-C-1)。DEPT 谱图中共给出 4 组伯碳信号、12 组仲碳信号、18 组叔碳信号以及 5 组季碳信号 (表 1)。以上核磁数据与化合物 **3** 和 **6** 比较, 发现三者母核数据几乎完全一致, 所不同的是, 化合物 **1** 中仅出现 2 组糖的信号, 故推测化合物 **1** 母核为 (25*S*)-5 α -螺甾-9(11) 烯-3 β ,17 α -二 醇, 仅糖链与化合物 **3** 和 **6** 存在差异。

以上推测均经过二维核磁数据进行验证, 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据, 通过 HSQC 谱对化合物 **1** 的碳氢信号进行全归属 (表 1)。由 1H - 1H -COSY、HMBC、NOESY (相关信号见图 1) 及 IR 谱图 (B 带吸收强于 C 带)^[10], 确定化合物 **1** 的母核为 (25*S*)-5 α -螺甾-9(11) 烯-3 β ,17 α -二 醇。除母核外, 剩余 2 组糖信号分别为 δ 101.3, 80.1, 73.5, 75.5, 77.1, 60.3 和 δ 106.6, 75.2, 78.3, 71.1, 78.1, 63.1, 由 2 种糖端基氢偶合常数均为 7.8 推测其均为 β 构型, 酸水解结合 TLC 与标准糖对照^[10-11], 确定 2 种糖分别为 *D*-半乳糖和 *D*-葡萄糖 (正丁醇-醋酸乙酯-水 4:5:1, *D*-Glc Rf 0.38, *D*-Gal Rf 0.36)。2 组糖的连接位置及连接顺序由 HMBC 相关信号 (Gal-H-1/C-3, Glc-H-1/Gal-C-2, 图 1) 确定半乳糖连接在母核的 C-3 位, 葡萄糖连接在半乳糖的 C-2 位。所以化合物 **1** 的最终结构确定为 (25*S*)-5 α -螺甾-9(11) 烯-3 β ,17 α -二 醇 3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1→2)- β -*D*-吡喃半乳糖苷, NMR 数据见表 1。经 SciFinder 数据库查询, 其为未见报道的新化合物, 命名为鄂西鹿药苷 D。

化合物 **2**: 白色针状结晶 (甲醇), Liebermann-

表1 化合物1的NMR数据
Table 1 NMR data of compound 1

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	1.27 (1H, m), 1.62 (1H, m)	35.4 (t)	21	1.23 (3H, d, $J = 7.1$ Hz)	8.8 (q)
2	1.72 (1H, m), 2.05 (1H, m)	29.3 (t)	22	—	109.8 (s)
3	3.96 (1H, m)	76.2 (d)	23	1.46 (1H, m), 1.92 (1H, m)	25.8 (t)
4	1.35 (1H, m), 1.88 (1H, m)	34.6 (t)	24	1.33 (1H, m), 2.05 (1H, m)	25.2 (t)
5	1.03 (1H, m)	42.3 (d)	25	1.55 (1H, m)	26.4 (d)
6	1.15 (2H, m)	28.3 (d)	26	3.24 (1H, d, $J = 11.0$ Hz)	64.5 (t)
7	1.24 (1H, m), 0.92 (1H, m)	33.2 (t)		4.03 (1H, dd, $J = 2.4, 11.0$ Hz)	
8	1.72 (1H, m), 2.08 (1H, m)	36.1 (t)	27	1.05 (3H, d, $J = 7.1$ Hz)	15.6 (q)
9	—	145.7 (s)	Gal-1	4.88 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	101.3 (d)
10	—	37.4 (s)	2	4.62 (1H, m)	80.1 (d)
11	5.46 (1H, d, $J = 5.3$ Hz)	116.5 (d)	3	4.18 (1H, m)	75.5 (d)
12	1.77 (1H, m), 3.04 (1H, d, $J = 17.4$ Hz)	33.1 (t)	4	4.53 (1H, m)	73.5 (d)
13	—	43.2 (s)	5	4.01 (1H, m)	77.1 (d)
14	2.12 (1H, m)	50.7 (d)	6	4.26 (1H, m), 4.80 (1H, m)	60.3 (t)
15	1.52 (1H, m), 2.31 (1H, m)	32.1 (t)	Glc-1	5.31 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	106.6 (d)
16	4.46 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)	90.4 (d)	2	4.06 (1H, m)	75.2 (d)
17	—	89.6 (s)	3	3.97 (1H, m)	78.3 (d)
18	0.91 (3H, s)	16.5 (q)	4	4.26 (1H, m)	71.1 (d)
19	0.68 (3H, s)	17.6 (q)	5	4.12 (1H, m)	78.1 (d)

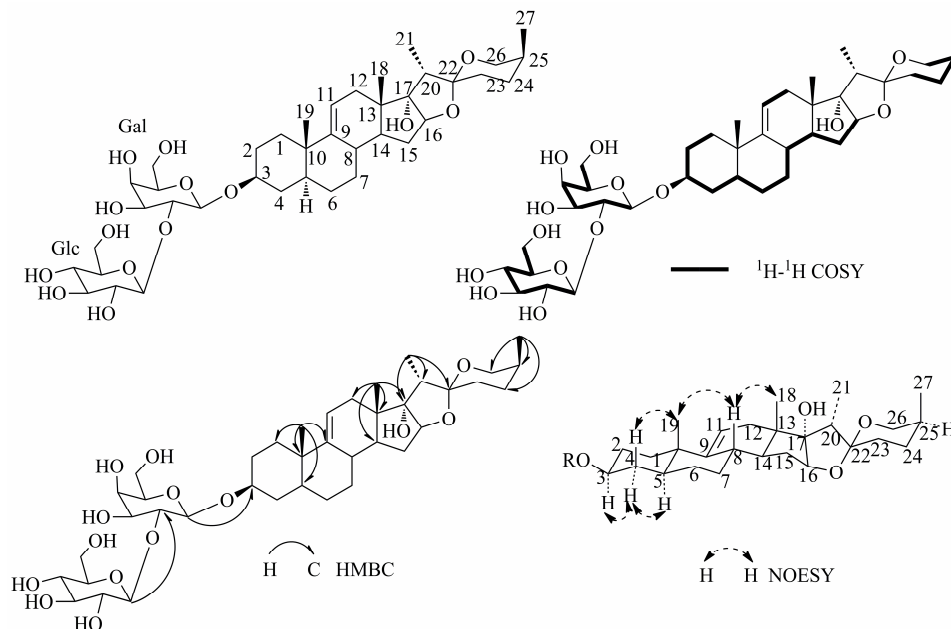


图1 化合物1的化学结构及主要的 ^1H - ^1H COSY、HMBC和NOESY相关信号

Fig. 1 Structure, key ^1H - ^1H COSY, HMBC, and NOESY correlations of compound 1

Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈现阴性, 20% 硫酸-乙醇溶液显黄绿色, ESI-MS m/z : 431.3 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$. ^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.91 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, s, H-19), 1.21 (3H, d, $J = 6.9$ Hz,

H-21), 1.05 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 35.5 (C-1), 31.5 (C-2), 69.6 (C-3), 34.5 (C-4), 43.1 (C-5), 28.3 (C-6), 33.3 (C-7), 36.1 (C-8), 145.6 (C-9), 37.7 (C-10), 116.5 (C-11), 32.8

(C-12), 42.8 (C-13), 50.8 (C-14), 32.1 (C-15), 90.2 (C-16), 89.1 (C-17), 16.4 (C-18), 17.5 (C-19), 44.7 (C-20), 8.7 (C-21), 110.4 (C-22), 25.7 (C-23), 24.8 (C-24), 26.6 (C-25), 64.6 (C-26), 15.6 (C-27)。以上数据与文献报道^[9]比较, 鉴定化合物 **2** 为 (25*S*)-5 α -螺甾-9(11) 烯-3 β ,17 α -二醇。

化合物 **3**: 白色针状结晶 (甲醇), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 20% 硫酸-乙醇溶液显黄绿色, ESI-MS m/z : 591.4 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 0.94 (3H, s, H-18), 0.71 (3H, s, H-19), 1.22 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-21), 1.07 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-27); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 35.2 (C-1), 29.3 (C-2), 76.6 (C-3), 34.5 (C-4), 42.7 (C-5), 28.4 (C-6), 33.2 (C-7), 36.4 (C-8), 145.6 (C-9), 37.7 (C-10), 116.5 (C-11), 33.1 (C-12), 43.4 (C-13), 50.8 (C-14), 32.4 (C-15), 90.2 (C-16), 89.3 (C-17), 16.4 (C-18), 17.5 (C-19), 45.4 (C-20), 8.5 (C-21), 110.1 (C-22), 25.7 (C-23), 25.1 (C-24), 26.6 (C-25), 64.3 (C-26), 15.4 (C-27), 102.5 (Glc-C-1), 72.2 (Glc-C-2), 76.3 (Glc-C-3), 70.1 (Glc-C-4), 75.1 (Glc-C-5), 62.1 (Glc-C-6)。以上数据与文献报道^[9]比较, 鉴定化合物 **3** 为 (25*S*)-5 α -螺甾-9(11) 烯-3 β ,17 α -二醇 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 白色针状结晶 (二氯甲烷), Liebermann-Burchard 反应结果呈阳性, Molish 反应结果呈阴性, ESI-MS m/z : 413.3 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) 谱中给出 4 个特征性的螺甾烷甲基信号 δ 0.86 (3H, s, H-18), 1.01 (3H, s, H-19), 1.11 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-21), 0.72 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-27), 3.86 (1H, m, H-3), 5.39 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 37.6 (C-1), 32.3 (C-2), 71.1 (C-3), 43.3 (C-4), 141.9 (C-5), 121.1 (C-6), 32.5 (C-7), 31.8 (C-8), 50.5 (C-9), 36.8 (C-10), 21.3 (C-11), 40.1 (C-12), 40.4 (C-13), 56.6 (C-14), 32.3 (C-15), 81.3 (C-16), 63.0 (C-17), 16.1 (C-18), 19.6 (C-19), 42.1 (C-20), 15.3 (C-21), 109.6 (C-22), 31.6 (C-23), 29.3 (C-24), 30.4 (C-25), 66.6 (C-26), 17.4 (C-27)。以上波谱数据与文献报道对照^[12], 鉴定化合物 **4** 为薯蓣皂苷元。

化合物 **5**: 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard、Molish 反应均呈阳性, 20% 硫酸-乙醇溶液显紫红色, ESI-MS m/z : 1 031.5 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 0.85 (3H, s, H-18),

1.01 (3H, s, H-19), 1.10 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.72 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-27), 4.84 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Gal-H-1), 5.17 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Glc-H-1'), 5.24 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Xyl-H-1), 5.57 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, Glc-H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 37.5 (C-1), 30.1 (C-2), 78.7 (C-3), 39.8 (C-4), 141.3 (C-5), 121.6 (C-6), 32.4 (C-7), 32.3 (C-8), 50.6 (C-9), 37.5 (C-10), 21.3 (C-11), 40.2 (C-12), 40.7 (C-13), 57.1 (C-14), 32.6 (C-15), 81.3 (C-16), 63.1 (C-17), 16.4 (C-18), 19.6 (C-19), 42.3 (C-20), 15.3 (C-21), 109.8 (C-22), 32.3 (C-23), 29.8 (C-24), 30.7 (C-25), 67.4 (C-26), 17.4 (C-27), 102.7 (Gal-C-1), 73.3 (Gal-C-2), 75.7 (Gal-C-3), 80.2 (Gal-C-4), 75.5 (Gal-C-5), 60.8 (Gal-C-6), 105.4 (Glc-C-1'), 81.8 (Glc-C-2'), 86.7 (Glc-C-3'), 70.4 (Glc-C-4'), 77.8 (Glc-C-5'), 63.2 (Glc-C-6'), 105.2 (Xyl-C-1), 75.3 (Xyl-C-2), 78.9 (Xyl-C-3), 70.8 (Xyl-C-4), 67.0 (Xyl-C-5), 105.3 (Glc-C-1''), 76.5 (Glc-C-2''), 77.9 (Glc-C-3''), 71.3 (Glc-C-4''), 78.8 (Glc-C-5''), 62.9 (Glc-C-6'')。以上波谱数据与文献对照^[13], 鉴定化合物 **5** 为薯蓣皂苷。

化合物 **6**: 白色针状结晶 (甲醇), Liebermann-Burchard、Molish 反应均呈阳性, 20% 硫酸-乙醇溶液显黄绿色, ESI-MS m/z : 1 047.5 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 0.85 (3H, s, H-18), 0.81 (3H, s, H-19), 1.21 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-21), 1.05 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27), 4.84 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Gal-H-1), 5.14 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, Glc-H-1'), 5.22 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, Xyl-H-1), 5.58 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, Glc-H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 36.2 (C-1), 30.3 (C-2), 77.6 (C-3), 35.5 (C-4), 43.7 (C-5), 28.8 (C-6), 33.7 (C-7), 36.6 (C-8), 146.6 (C-9), 38.7 (C-10), 117.5 (C-11), 33.8 (C-12), 43.8 (C-13), 51.8 (C-14), 32.7 (C-15), 91.2 (C-16), 90.5 (C-17), 17.4 (C-18), 18.5 (C-19), 45.7 (C-20), 9.5 (C-21), 110.4 (C-22), 26.7 (C-23), 25.8 (C-24), 27.6 (C-25), 65.3 (C-26), 16.4 (C-27), 102.6 (Gal-C-1), 73.5 (Gal-C-2), 75.7 (Gal-C-3), 80.4 (Gal-C-4), 75.5 (Gal-C-5), 60.7 (Gal-C-6), 105.5 (Glc-C-1'), 81.5 (Glc-C-2'), 87.4 (Glc-C-3'), 70.6 (Glc-C-4'), 77.8 (Glc-C-5'), 63.3 (Glc-C-6'), 105.2 (Xyl-C-1), 75.4 (Xyl-C-2), 78.9 (Xyl-C-3), 70.9 (Xyl-C-4), 67.6 (Xyl-C-5), 105.0 (Glc-C-1''), 76.6 (Glc-C-2''), 77.9 (Glc-C-3''), 71.6 (Glc-C-4''), 78.9 (Glc-C-5''), 62.9 (Glc-C-6'')。以上波谱数据与文献报道

对照^[8], 鉴定化合物 **6** 为 henryioside A。

化合物 **7**: 白色针状结晶 (甲醇), Liebermann-Burchard、Molish 反应均显阳性, 20%硫酸-乙醇溶液显黄绿色, ESI-MS m/z : 1 031.5 $[M-H]^-$ 。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 0.71 (3H, s, H-18), 0.72 (3H, s, H-19), 1.06 (3H, d, $J = 7.3$ Hz, H-21), 1.01 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27), 4.82 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, Gal-H-1), 5.15 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, Glc-H-1'), 5.19 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, Xyl-H-1), 5.54 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, Glc-H-1''); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 36.3 (C-1), 30.2 (C-2), 77.5 (C-3), 35.2 (C-4), 43.4 (C-5), 28.7 (C-6), 33.5 (C-7), 36.8 (C-8), 147.5 (C-9), 38.4 (C-10), 116.3 (C-11), 42.2 (C-12), 39.4 (C-13), 54.5 (C-14), 33.4 (C-15), 81.3 (C-16), 62.4 (C-17), 16.1 (C-18), 18.2 (C-19), 42.9 (C-20), 14.4 (C-21), 109.7 (C-22), 26.3 (C-23), 26.2 (C-24), 27.6 (C-25), 65.4 (C-26), 16.5 (C-27), 102.6 (Gal-C-1), 73.3 (Gal-C-2), 75.7 (Gal-C-3), 79.9 (Gal-C-4), 75.5 (Gal-C-5), 60.8 (Gal-C-6), 105.1 (Glc-C-1'), 81.3 (Glc-C-2'), 86.7 (Glc-C-3'), 70.5 (Glc-C-4'), 77.4 (Glc-C-5'), 63.1 (Glc-C-6'), 105.0 (Xyl-C-1), 75.2 (Xyl-C-2), 78.7 (Xyl-C-3), 70.5 (Xyl-C-4), 67.4 (Xyl-C-5), 104.9 (Glc-C-1''), 76.2 (Glc-C-2''), 77.8 (Glc-C-3''), 71.3 (Glc-C-4''), 78.9 (Glc-C-5''), 62.6 (Glc-C-6'')。以上波谱数据与文献报道对照^[8], 鉴定化合物 **7** 为 henryioside B。

参考文献

- [1] 郭增军. 陕西七药 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2003.
- [2] 国家医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [3] 常晓薇. 鄂西鹿药化学成分研究 [J]. 中南药学, 2017, 15(6): 762-764.
- [4] 张肖. 鄂西鹿药根茎甾体皂苷类成分研究 [D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [5] 陈磊. 百合科两种药用植物化学成分及生物活性研究 [D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [6] 张加研, 周蛟, 刘祥义, 等. 云南高黎贡山管花鹿药茎叶营养成分分析 [J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14(4): 45-47.
- [7] 赵淑杰, 杨利民, 韩忠明, 等. 鹿药新呋甾皂苷的分离鉴定及活性研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36(24): 3453-3456.
- [8] Zhang X, Su Y F, Chen L, et al. Steroidal saponins from the rhizomes of *Smilacina henryi* [J]. *Helv Chim Acta*, 2013, 96(3): 478-487.
- [9] Cui Y W, Yang X J, Zhang D D, et al. Steroidal constituents from roots and rhizomes of *Smilacina japonica* [J]. *Molecules*, 2108, 23(4): 798-806.
- [10] Zhang Z Q, Chen J C, Zhou L, et al. Two new cholestane bisdesmosides from *Reineckia carnea* [J]. *Helv Chim Acta*, 2007, 90(3): 616-622.
- [11] Zhang Z Q, Chen J C, Zhou L, et al. Two new spirostanol saponins from *Reineckia carnea* [J]. *Helv Chim Acta*, 2010, 91(8): 1494-1499.
- [12] 赵夏娜, 韩英梅, 张士俊. 穿龙薯蓣中抗血栓活性成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(4): 652-655.
- [13] Kanmoto T, Mimaki Y, Sashida Y, et al. Steroidal constituents from the underground parts of *Reineckia carnea* and their inhibitory activity on cAMP phosphodiesterase [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(4): 926-931.