的中药复方及其制备方法: 中国，201210027926 [P]. 2012-02-09.
[2] 郦皆秀，李 进，徐丽珍. 西藏产冬虫夏草化学成分研究 [J]. 中国药学杂志，2003，38(7): 499-500.
[3] 黄贤校，高文远，赵志勇，等. 五指莲重楼的化学成分研究 [J]. 中草药，2010，41(12)，1963-1966.
[4] 杨秀伟，郭庆梅，蓝桉果实化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志，2007，36(7): 496-500.
[5] Reher G，Buděšínský M. Triterpenoids from plants of the sanguisorbeae [J]. *Phytochemistry*，1992，31(11): 3909-3914.
[6] 高毓涛，杨秀伟，艾铁民. 狗肝菜化学成分研究 [J]. 中草药，2008，38(1): 14-17.
[7] Weng Jingru，Yen Minghong，Lin Chunnan. New pterocarpanoids of *Crotalaria pallida* and *Crotalaria assamica* [J]. *Helvetica Chimica Acta*，2002，85(2): 847-851.
[8] 何文斐，路金才，于晓敏，等. 国产狭叶番泻叶的化学成分研究 [J]. 中药材，2007，30(9): 1082-1083.
[9] Madan S，Singh G N，Kohli K，*et al*. Isoflavonoids from *Flemingia strobilifera*(L) R. BR. roots [J]. *Acta Pol Pharm*，2009，66(3): 297-303.
[10] 许翔红，王峥涛，余国奠，等. 延胡索中生物碱成分的研究 [J]. 中国药科大学学报，2002，33(6): 483-486.
[11] 李志峰，陈 刚，张起辉，等. 刺五加的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报，2009，26(12): 962-963.
[12] 王 伟，杨崇仁，张颖君. 草果果实中的酚性成分 [J]. 云南植物研究，2009，31 (3): 284-288.
[13] Yang Xiuwei，Gu Zheming，Ma Chaomei，*et al*. A new indole derivative isolated from the root of Tuber Fleeceflower(*Polygonum multiflorum*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*，1998，29(1): 5.
[14] 周 俊，杨雁宾，杨崇仁. 天麻的化学研究——I. 天麻化学成分的分离和鉴定 [J]. 化学学报，1979，37(3): 183.
[15] Ito T，Tanaka T，Ido Y，*et al*. Stilbenoids isolated from stem bark of *Shorea hemsleyana* [J]. *Chem Pharm Bull*，2000，48(7): 1001-1005.
[16] 肖小河，赵艳玲，袁海龙. 21 世纪抗肝炎中药研究开发的机遇与挑战 [J]. 中国中药杂志，2001，6(10): 662-666.
[17] 林 丹，郭素华. 木瓜化学成分、药理作用研究进展 [J]. 海峡药学，2009，21(10): 85-87.
[18] 熊筱娟，陈 武，肖小华，等. 乌苏酸与齐墩果酸对小鼠实验性肝损伤保护作用的比较 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版，2004，28(6): 540-543.
[19] 丁 艳，黄志华. 大黄素药理作用研究进展 [J]. 中药药理与临床，2007，23(5): 236-238.
[20] 高守红，杨少麟，范国荣. 虎杖苷的研究进展 [J]. 药学实践杂志，2005，23(3): 145-147.

茸毛木蓝根的化学成分研究

裘 璐[1,2]， 梁 妍[1]， 唐贵华[2]， 苑春茂[2]， 郝小燕[1*]， 何红平[2*]
(1. 贵阳医学院药学院，贵州 贵阳 550004; 2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室，云南 昆明 650201)

摘要: 目的 研究茸毛木蓝根的化学成分。方法 茸毛木蓝根乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分采用硅胶、凝胶 Sephadex LH-20 等色谱方法及重结晶技术分离纯化，根据理化性质、波谱数据鉴定化合物结构。结果 从茸毛木蓝根中分离鉴定了 7 个化合物，schizandriside (1)，lyoniside (2)，(-)-epicatechin (3)，3,6-二-*O*-(3-硝基丙酰基)-*D*-吡喃葡萄糖 α-和 β-端基异构体混合物 (4 和 5)，4,6-二-*O*-(3-硝基丙酰基)-*D*-吡喃葡萄糖 α-和 β-端基异构体混合物 (6 和 7)。结论 所有化合物均为首次从茸毛木蓝中分离得到，其中化合物 1 ~ 3 为首次从木蓝属植物中分离得到。

关键词: 茸毛木蓝; 化学成分; schizandriside; lyoniside
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2013)02-0320-04

Chemical constituents from the roots of *Indigofera stachyoides*

QIU Lu[1,2]， LIANG Yan[1]， TANG Gui-hua[2]， YUAN Chun-mao[2]， HAO Xiao-yan[1*]，

收稿日期: 2012-07-23
基金项目: 贵州省中药现代化科技产业研究开发专项项目 (黔科合中药字 [2010] 5005 号); 贵州省科学技术基金项目 (黔科合 J 字 [2011] 2286 号); 云南省中青年学术技术带头人后备人才项目资助 (2010CI047)
作者简介: 裘 璐 (1988—)，女，硕士生，从事天然产物活性成分及质量标准研究。Tel: (0851) 6908508，E-mail: zjkh1988@yeah.net
* **通信作者:** 郝小燕，教授。Tel: (0851) 6908508，E-mail: haoxiaoyan@vip.163.com
何红平，副研究员。Tel: (0871) 5223263，E-mail: hehongping@mail.kib.ac.cn

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

HE Hong-ping[2*]

(1. School of Pharmacy, Guiyang Medical College, Guiyang 550004, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resource in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China)

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents from the roots of *Indigofera stachyoides*. **METHODS** Silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography together with recrystallization were applied to the isolation and purification of acetic ether extraction of the alcoholic extract of roots of *Indigofera stachyoides*. The structures were elucidated by their physical and chemical properties and spectroscopic techniques. **RESULTS** Seven compounds were isolated from the roots of *Indigofera stachyoides* and elucidated as schizandriside (**1**), lyoniside (**2**), (-)-epicatechin (**3**), a mixture of 3,6-di-*O*-[β-nitropropanoyl]-α-*D*-*glucopyranose* (**4**) and 3,6-di-*O*-[β-nitropropanoyl]-β-D-glucopyranose (**5**), a mixture of 4,6-di-*O*-[β-nitropropanoyl]-α-*D*-glucopyranose (**6**) and 4,6-di-*O*-[β-nitropropanoyl]-β-*D*-glucopyranose (**7**). **CONCLUSION** All the compounds are obtained from this plant for the first time, and compounds **1-3** are reported from the genus *Indigofera* for the first time.

KEY WORDS: *Indigofera stachyoides*; chemical constituents; schizandriside; lyoniside

茸毛木蓝 *Indigofera stachyoides* Lindl. 为豆科木蓝属植物，其根又名血人参、铁刷子、山红花、红苦刺，为贵州省少数民族用药。该植物广泛分布于贵州中西部各苗乡及云南、广西等地。据记载[1]，血人参性温，味微苦涩，有补气摄血，滋阴补肾之功效，用于崩漏、跌打、风湿、肝硬化等。血人参也为化疗药辅助中药芪胶升白胶囊的组成成分之一。然而，迄今为止，国内外学者仅报道了血人参地上部分及它的挥发性成分[2]。为更好地控制该药材的质量，合理开发和利用该资源，完善芪胶升白胶囊的药效学物质基础研究，本实验首次对血人参进行了系统的化学成分研究。现报道从中分离鉴定的 7 个化合物。

1 材料与仪器

1.1 材料 血人参，采自贵州六枝特区，经贵阳中医学院陈德媛研究员鉴定为豆科木蓝属植物茸毛木蓝 *Indigofera stachyoides* Lindl. 的根。

1.2 仪器与试剂 1D NMR 用 BRUKER AM-400 和 DRX-500 型核磁共振仪测定，以 TMS 为内标；质谱用 VG Auto Spec-3000 型及 Waters Autospec Premier P776 型质谱仪测定；正相层析硅胶 G (60 ~ 80 目，300 ~ 400 目) 和高效薄层层析板 (GF254) 均为青岛海洋化工厂生产；所用反相色谱硅胶 C_{18} (40 ~ 75 μm) 为 Fuji Silysia 化学公司产品；凝胶色谱为 Sephadex LH-20 (GE Healthcare Bio-Xciences AB)；用 5% H_2SO_4 乙醇溶液作为常规显色试剂。

2 提取与分离

血人参干燥根 10.0 kg，经粉碎成粗品后，用 95% 的乙醇回流提取 3 次 (4 h，4 h，3 h)，合并提取液，回收乙醇得浓稠浸膏。用适量水分散，依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取得 3 部分萃取物。其中，乙酸乙酯萃取物 (290 g) 以粗硅胶 (60 ~ 80 目) 1∶1 拌样，200 ~ 300 目硅胶装柱，三氯甲烷-甲醇 (95∶5→50∶50) 梯度洗脱，分为 8 个组分 (A→H)。其中，组分 C 经反相柱层析 (甲醇-水梯度洗脱)、反复硅胶柱层析 (三氯甲烷-丙酮-甲酸梯度洗脱)、凝胶色谱 Sephadex LH-20 (甲醇-水洗脱) 和重结晶纯化，分离得到化合物 **1** (200.0 mg)、**2** (11.6 mg)、**3** (9.4 mg)、**4** 和 **5** (13.6 mg)、**6** 和 **7** (82.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色针状结晶 (MeOH)。ESI-MS *m/z* 491 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, pyridine-d_5) δ: 7.31 (1H, d, *J* = 1.3 Hz, H-2), 7.19 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 7.01 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.3 Hz, H-6), 4.56 (1H, m, H-7), 2.38 (1H, m, H-8), 4.22 ~ 4.29 (1H, m, H-9a), 3.13 (1H, dd, *J* = 15.6, 4.4 Hz, H-9b), 6.85 (1H, s, H-2′), 6.83 (1H, s, H-5′), 3.58 ~ 3.64 (2H, m, H-7′), 2.35 ~ 2.51 (1H, m, H-8′), 4.03 ~ 4.15 (2H, m, H-9′), 3.70 (3H, s, 3-OCH_3), 3.77 (3H, s, 3′-OCH_3), 4.62 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-1″), 4.05 (1H, m, H-2″), 4.12 (1H, m, H-3″), 4.18 ~ 4.21 (1H, m, H-4″), 4.58 (1H, m, H-5″a), 3.33 (1H, dd, *J* = 16.0, 11.4 Hz, H-5″b)。^{13}C-NMR (125 MHz, pyridine-d_5) δ: 138.0 (C-1), 114.4 (C-2), 148.6 (C-3), 146.5 (C-4), 116.6 (C-5), 122.6 (C-6), 47.4 (C-7), 45.5 (C-8), 68.6 (C-9), 128.2 (C-1′), 112.6 (C-2′), 147.0 (C-3′),

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

146.1 (C-4′), 118.0 (C-5′), 134.1 (C-6′), 33.9 (C-7′), 39.2 (C-8′), 64.3 (C-9′), 56.1 (3-OCH_3), 55.9 (3′-OCH_3), 106.1 (C-1″), 75.2 (C-2″), 78.6 (C-3″), 71.2 (C-4″), 67.3 (C-5″)。**波谱数据与文献[3]报道的一致，故鉴定为** schizandriside。

化合物 2：白色针状结晶（MeOH）。ESI-MS *m/z* 551 $[M-H]^-$. ^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 6.42 (1H, s, H-2), 6.42 (1H, s, H-6), 4.37 (1H, d, *J* = 6.6 Hz, H-7), 2.02 ~ 2.07 (1H, m, H-8), 3.83 (1H, m, H-9a), 3.41 (1H, dd, *J* = 9.6, 3.7 Hz, H-9b), 6.56 (1H, s, H-2′), 2.71 (1H, dd, *J* = 15.5, 4.5 Hz, H-7′a), 2.63 (1H, dd, *J* = 15.5, 10.7 Hz, H-7′b), 1.66 ~ 1.73 (1H, m, H-8′), 3.64 (1H, dd, *J* = 10.8, 4.1 Hz, H-9′a), 3.54 (1H, dd, *J* = 10.8, 6.5 Hz, H-9′b), 3.74 (3H, s, 3-OCH_3), 3.74 (3H, s, 5-OCH_3), 3.84 (3H, s, 3′-OCH_3), 3.31 (3H, s, 5′-OCH_3), 4.21 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1″), 3.21 (1H, m, H-2″), 3.27 ~ 3.29 (1H, m, H-3″), 3.46 ~ 3.47 (1H, ddd, *J* = 10.4, 9.5, 5.6 Hz, H-4″), 3.82 (1H, m, H-5″a), 3.17 (1H, m, H-5″b)。^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD) δ: 139.4 (C-1), 107.1 (C-2), 149.0 (C-3), 134.6 (C-4), 149.0 (C-5), 107.1 (C-6), 43.0 (C-7), 46.7 (C-8), 71.1 (C-9), 130.2 (C-1′), 107.9 (C-2′), 148.7 (C-3′), 139.0 (C-4′), 147.7 (C-5′), 126.4 (C-6′), 33.9 (C-7′), 40.6 (C-8′), 66.2 (C-9′), 56.9 (3-OCH_3), 56.9 (5-OCH_3), 56.7 (3′-OCH_3), 60.1 (5′-OCH_3), 105.5 (C-1″), 75.0 (C-2″), 78.0 (C-3″), 71.3 (C-4″), 67.0 (C-5″)。**波谱数据与文献[3-4]报道的一致，故鉴定为** lyoniside。

化合物 3：淡黄色粉末（MeOH）。ESI-MS *m/z* 313 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 4.81 (1H, brs, H-2), 4.17 (1H, dd, *J* = 4.6, 2.8 Hz, H-3), 2.85 (1H, dd, *J* = 16.8, 4.6 Hz, H-4a), 2.75 (1H, dd, *J* = 16.8, 2.8 Hz, H-4b), 5.93 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-6), 5.90 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-8), 6.96 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2′), 6.75 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5′), 6.79 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, H-6′)。^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: 79.9 (C-2), 67.5 (C-3), 29.3 (C-4), 157.7 (C-5), 96.3 (C-6), 158.0 (C-7), 95.8 (C-8), 157.4 (C-9), 100.0 (C-10), 132.3 (C-1′), 115.3 (C-2′), 145.8 (C-3′), 146.0 (C-4′), 119.4 (C-5′), 115.8 (C-6′)。**波谱数据与文献[5]报道的一致，故鉴定为表儿茶素[(-)-epicatechin]。**

化合物 4 和 5：白色结晶性粉末（MeOH）。ESI-MS *m/z*: 405 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: **α-端基异构体：** 5.22 (1H, d, *J* = 3.6 Hz, H-1), 3.52 (1H, dd, *J* = 10.9, 7.5 Hz, H-2), 4.60 (1H, dd, *J* = 10.0, 3.6 Hz, H-3), 3.87 (1H, t, *J* = 9.5 Hz, H-4), 3.99 (1H, ddd, *J* = 9.9, 5.2, 1.9 Hz, H-5), 4.42 (1H, dd, *J* = 11.9, 2.0 Hz, H-6a), 4.26 (1H, dd, *J* = 11.9, 5.4 Hz, H-6b), 3.08 (4H, m, $NO_2CH_2CH_2COO-$ × 2), 3.02 (4H, m, $NO_2CH_2CH_2COO-$ × 2), 4.72 (4H, m, $NO_2CH_2CH_2COO-$ × 2); **β-端基异构体：** 4.72 (1H, m, H-1), 3.52 (1H, dd, *J* = 10.9, 7.5 Hz, H-2), 4.60 (1H, dd, *J* = 10.0, 3.6 Hz, H-3), 3.87 (1H, t, *J* = 9.5 Hz, H-4), 3.99 (1H, ddd, *J* = 9.9, 5.2, 1.9 Hz, H-5), 4.48 (1H, dd, *J* = 11.9, 2.0 Hz, H-6a), 4.42 (1H, dd, *J* = 11.9, 2.0 Hz, H-6b), 3.08 (4H, m, $NO_2CH_2CH_2COO-$ × 2), 3.02 (4H, m, $NO_2CH_2CH_2COO-$ × 2), 4.72 (4H, m, $NO_2CH_2CH_2COO-$ × 2)。^{13}C-NMR (100 MHz, CD_3OD) δ: **α-端基异构体：** 91.1 (C-1), 71.9 (C-2), 75.9 (C-3), 70.4 (C-4), 71.8 (C-5), 65.2 (C-6), 171.7 ($NO_2CH_2CH_2COO$-3), 31.9 ($NO_2CH_2CH_2COO$-3), 70.8 ($NO_2CH_2CH_2COO$-3), 171.5 ($NO_2CH_2CH_2COO$-6), 31.8 ($NO_2CH_2CH_2COO$-2), 70.7 ($NO_2CH_2CH_2COO$-3); **β-端基异构体：** 96.1 (C-1), 75.3 (C-2), 77.1 (C-3), 71.6 (C-4), 75.8 (C-5), 65.2 (C-6), 171.7 ($NO_2CH_2CH_2COO$-3), 31.9 ($NO_2CH_2CH_2COO$-3), 70.8 ($NO_2CH_2CH_2COO$-3), 171.5 ($NO_2CH_2CH_2COO$-6), 31.8 ($NO_2CH_2CH_2COO$-2), 70.7 ($NO_2CH_2CH_2COO$-3)。**波谱数据与文献[6]报道的一致，故鉴定为** 3,6-二-*O*-(3-硝基丙酰基)-*D*-吡喃葡萄糖 α-和 β-端基异构体混合物。

化合物 6 和 7：白色结晶性粉末（MeOH）。ESI-MS *m/z* 405 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: **α-端基异构体：** 5.09 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-1), 3.43 (1H, dd, *J* = 9.5, 3.3 Hz, H-2), 4.68 (1H, m, H-3), 3.54 (1H, m, H-4), 4.14 (1H, m, H-5), 4.14 (1H, m, H-6a); 4.26 (1H, dd, *J* = 11.9, 6.0 Hz, H-6b), 3.20 (4H, m, $NO_2CH_2CH_2COO-$ × 2), 3.00 (4H, m, $NO_2CH_2CH_2$

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

COO- × 2)，4.68 (4H，m，$NO_2CH_2CH_2COO$- × 2)；β-端基异构体：4.50 (1H，d，J = 7.7 Hz，H-1)，3.43 (1H，dd，J = 9.5，3.3 Hz，H-2)，4.68 (1H，m，H-3)，3.54 (1H，m，H-4)，3.81 (1H，m，H-5)，4.37 (1H，m，H-6a)，4.14 (1H，m，H-6b)，3.20 (4H，m，$NO_2CH_2CH_2COO$- × 2)，3.00 (4H，m，$NO_2CH_2CH_2COO$- × 2)，4.68 (4H，m，$NO_2CH_2CH_2COO$- × 2)。^{13}C-NMR (100 MHz，CD_3OD) δ：α-端基异构体：93.9 (C-1)，73.1 (C-2)，72.6 (C-3)，73.6 (C-4)，68.2 (C-5)，64.5 (C-6)，171.5 ($NO_2CH_2CH_2COO$-4)，31.9 ($NO_2CH_2CH_2COO$-4)，70.8 ($NO_2CH_2CH_2COO$-4)，171.2 ($NO_2CH_2CH_2COO$-6)，31.8 ($NO_2CH_2CH_2COO$-6)，70.5 ($NO_2CH_2CH_2COO$-4)；β-端基异构体：98.4 (C-1)，76.2 (C-2)，75.4 (C-3)，72.4 (C-4)，72.8 (C-5)，64.4 (C-6)，171.5 ($NO_2CH_2CH_2COO$-4)，31.9 ($NO_2CH_2CH_2COO$-4)，70.8 ($NO_2CH_2CH_2COO$-4)，171.2 ($NO_2CH_2CH_2COO$-6)，31.8 ($NO_2CH_2CH_2COO$-6)，70.5 ($NO_2CH_2CH_2COO$-4)。波谱数据与文献[7]报道的一致，故鉴定为 4,6-二-*O*-(3-硝基丙酰基)-*D*-吡喃葡萄糖 α-和 β-端基异构体混合物。

4 讨论

化合物 schizandriside (**1**) 和 lyoniside (**2**) 为木脂素单糖苷类化合物，文献[3]报道其均有较好清除与肿瘤有密切关系的自由基的作用。化合物 (-)-epicatechin (**3**) 为典型的黄烷醇类化合物，文献[8]报道其是绿茶儿茶素类化合物 (GTC) 的有效单体之一，不仅可以通过抑制抗癌药外流而增强对癌细胞的杀伤作用，还不会增加抗癌药的毒副作用，可以辅助化疗、放疗。因此，它们的发现可以一定程度上说明血人参在化疗药辅助中药复方芪胶升白胶囊中可能发挥的作用，有利于完善芪胶升白胶囊的药效学物质基础。

参考文献：

[1] 《中华本草》编委会，国家中医药管理局. 中华本草[M]. 上海：科学技术出版社，1999.

[2] 田璞玉，顾雪竹，王金梅，等. HS-SPME-GC-MS 分析茸毛木蓝地上部分和根挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志，2011，17(6)：86-88.

[3] Sadhu S，Khatun A，Phattanawasin P，*et al*. Lignan glycosides and flavonoids from *Saraca asoca* with antioxidant activity[J]. *J Nat Med*，2007，61(4)：480-482.

[4] Sadhu S，Phattanawasin P，Choudhuri M，*et al*. A new lignan from *Aphanamixis polystachya*[J]. *J Nat Med*，2006，60(3)：258-260.

[5] 周志宏，杨崇仁. 云南普洱茶原料晒青毛茶的化学成分[J]. 云南植物研究，2000，22(3)：343-350.

[6] Su Y F，Lü M，Yang F Y，*et al*. Six new glucose esters of 3-nitropropanoic acid from *Indigofera kirilowii*[J]. *Fitoterapia*，2008，79(6)：451-455.

[7] 李春正. 花木蓝根化学成分及 3-硝基丙酰基葡萄糖类化合物研究[D]. 天津：天津大学，2006.

[8] 刘 超，陈若芸. 儿茶素及其类似物的化学和生物活性研究进展[J]. 中国中药杂志，2004，29(10)：1017-1020.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net