

文章编号: 1001-6880(2010)02-0238-03

# 臭参化学成分的研究

梅任强<sup>1,2</sup>, 吕青<sup>1</sup>, 胡艳芬<sup>1</sup>, 程永现<sup>1\*</sup><sup>1</sup>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, 昆明 650204;<sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要:**从臭参(*Codonopsis cordifolioidea*)的根中首次分离鉴定了7个已知化合物,通过波谱学数据结合理化性质分别鉴定为(+)-pinoresinol(1),丁香脂素[(+)-syringaresinol](2),(+)-lariciresinol(3),3-methoxy-3,4,9,9-tertrahydroxy-4,7-epoxy-5,8-lignan(4),erigescide B(5),pulmatin(6)和(E)-2-hexenyl-D-sophoroside(7)。

**关键词:**臭参;桔梗科;酚性化合物;木脂素;蒽醌

中图分类号: R284.2 946.91

文献标识码: A

## Chemical Constituents from *Codonopsis cordifolioidea*

MEI Ren-qiang<sup>1,2</sup>, LU Q ing<sup>1</sup>, HU Yan-fen<sup>1</sup>, CHENG Yong-xian<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; <sup>2</sup> Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Seven known compounds were firstly isolated from *Codonopsis cordifolioidea*, and their structures were elucidated on the basis of spectroscopic methods. They were (+)-pinoresinol (1), (+)-syringaresinol (2), (+)-lariciresinol (3), 3-methoxy-3,4,9,9-tertrahydroxy-4,7-epoxy-5,8-lignan (4), erigescide B (5), pulmatin (6), and (E)-2-hexenyl-D-sophoroside (7).

**Key words:** *Codonopsis cordifolioidea*; Campanulaceae; phenolics; lignans; anthroquinones

臭参为桔梗科(Campanulaceae)党参属(*Codonopsis*)植物拟心叶党参(*C. cordifolioidea*)的根,别名土党参,棱子党参,古灯茶根,古东根等,生长于海拔700~2800 m的林缘和灌木丛中,主要分布于滇中、滇西、滇南等地区,云南宜良有栽培。该植物的根具有补中益气,润肺生津,补肺止咳的功效,在云南作为廉价的滋补品使用,每逢秋冬季节在蔬菜市场大量销售,与同属中药党参相比,臭参还具有排除体内积气的作用,类似“以通为补”<sup>[1,2]</sup>。虽然该植物的根在云南被广泛食用,具有开发成为一种食品佐剂的潜力,但未见有对其系统的化学成分研究报道。我们从中共分离鉴定7个化合物,其结构分别是:(+)-pinoresinol(1),丁香脂素[(+)-syringaresinol](2),(+)-lariciresinol(3),3-methoxy-3,4,9,9-tertrahydroxy-4,7-epoxy-5,8-lignan(4),erigescide B(5),pulmatin(6)和(E)-2-hexenyl-D-sophoroside(7)。

收稿日期: 2008-07-23 接受日期: 2008-11-17

基金项目:中国科学院西部之光联合学者基金;云南省中青年学术技术带头人基金(Na 2007PY01-48);教育部归国人才起动基金

\*通讯作者 Tel 86-871-5223048; E-mail: yxcheng@mail.kib.ac.cn

## 1 仪器与材料

Bruker AM-400及DRX-500 MHz核磁共振仪(TMS作为内标, 为 ppm, J为 Hz)。VG AUTO Spec-3000及Finnigan MAT 90质谱仪;柱层析用硅胶(200~300目)和薄层层析用硅胶(10~40 μm),青岛海洋化工厂生产;Rp-18为40~60 mm,由Daiso公司生产;MCI gel CHP 20P日本三菱公司产品;Sephadex LH-20为GE公司产品;10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>乙醇溶液为显色剂。

拟心叶党参的根产于云南宜良,由本所李锡文研究员鉴定,凭证标本(编号CHYX0390)存放在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。

## 2 提取与分离

新鲜材料50 kg,切碎,晾干,用95%乙醇加热回流提取3次,每次2 h,减压回收乙醇,得浸膏2 kg,悬浮于水中,先后分别用石油醚,乙酸乙酯,正丁醇萃取,分别得乙酸乙酯萃取部分100 g,正丁醇部分60 g,乙酸乙酯部分100 g经氯仿甲醇梯度洗脱

(100 0 ~ 70 30), 得到 A-F 共 6 个部分。B 部分 (9 g) 经石油醚 乙酸乙酯梯度洗脱 (95 5 ~ 80 20) 得到 B1+B5 共 3 个部分, B3 (1.2 g) 经石油醚 异丙醇 (30 1) 真空柱层析得到化合物 1 (50 mg) 与 2 (70 mg)。B4 (800 mg) 经氯仿 甲醇 (6 4) 凝胶过滤层析得到 B4-1 (120 mg), 其再经过石油醚 乙酸乙酯 (15 1) 硅胶柱层析得到化合物 3 (60 mg)。C 部分 (5 g) 经过氯仿 丙酮梯度洗脱 (90 10 ~ 70 30), 得到 C1-C3 部分。其中 C3 (0.8 g) 经过氯仿 甲醇 (6 4) 凝胶分子筛层析得到 C3-2 (200 mg), 再经过氯仿 异丙醇 (30 1) 真空柱层析得到化合物 4 (35 mg)。正丁醇部分 60 g 经氯仿 甲醇梯度洗脱 (98 2 ~ 70 30) 得到 G-K 五个部分, 其中 H 部分 (6 g), 经过凝胶层析, 以甲醇洗脱得到 H2 (1.1 g) 与 H3 (0.6 g), H2 在甲醇中析出结晶得到化合物 6 (20 mg), 其中 H3 经过 Rp-18 反相柱层析, 以甲醇 水 (40 60) 洗脱得到化合物 5 (175 mg)。I 部分 (3.6 g) 经过 Rp-18 柱层析, 以甲醇 水 (20 80 40 60) 梯度洗脱得到 B (600 mg), 其再经过氯仿 甲醇 (10 1) 真空柱层析得到化合物 7 (150 mg)。

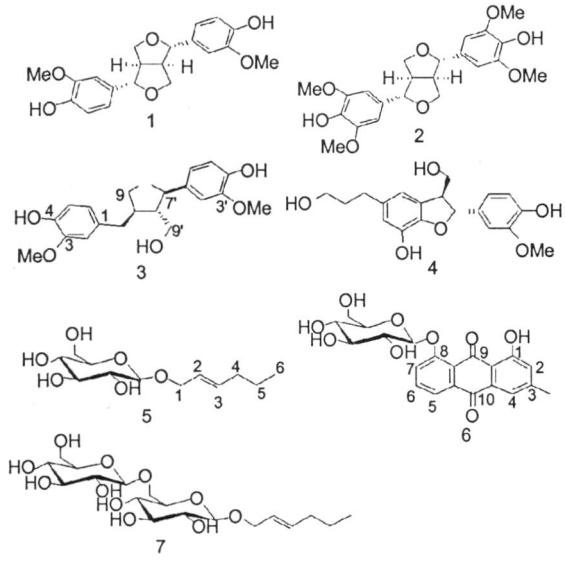


图 1 化合物 1~7 的结构

Fig. 1 The structure of compounds 1~7

### 3 结构鉴定

**化合物 1**  $C_{20}H_{22}O_6$ , 白色固体。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_3COCD_3$ ): H 6.98 (2H, s, H-2, 2), 6.77 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5, 5), 6.82 (2H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6, 6), 4.66 (2H, d,  $J = 4.1$  Hz, H-7, 7),

3.79 (2H, m, H-8, 8), 4.20 (4H, m, H-9, 9), 3.82 (6H, s, 2  $\times$  OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CD_3COCD_3$ ): C 134.1 (C-1, 1), 110.5 (C-2, 2), 148.2 (C-3, 3), 146.7 (C-4, 4), 115.5 (C-5, 5), 119.6 (C-6, 6), 86.6 (C-7, 7), 56.2 (C-8, 8), 72.2 (C-9, 9), 56.1 (2  $\times$  OCH<sub>3</sub>)。其核磁共振数据与文献报道的 (+)-pinoresinol一致<sup>[3]</sup>。

**化合物 2**  $C_{22}H_{26}O_8$ , 白色固体。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ): H 6.58 (4H, H-2, 6, 2, 6), 4.73 (2H, d,  $J = 4.0$  Hz, H-7, 7), 3.10 (2H, m, H-8, 8), 4.28 (4H, m, H-9, 9), 5.51 (2H, s, 2  $\times$  OH), 3.90 (12H, s, 4  $\times$  OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ): C 132.1 (C-1, 1), 102.8 (C-2, 2, 6, 6), 147.2 (C-3, 3, 5, 5), 134.4 (C-4, 4), 86.0 (C-7, 7), 54.3 (C-8, 8), 71.7 (C-9, 9), 56.3 (OCH<sub>3</sub>)。其波谱数据与文献报道一致丁香脂素 [(+)-syringaresinol]<sup>[4]</sup>。

**化合物 3**  $C_{20}H_{24}O_6$ , 白色固体。 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ): H 6.70 (1H, s, H-2), 6.86 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5), 6.72 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-6), 2.56 (1H, dd,  $J = 13.7, 10.6$  Hz, H-7a), 2.95 (1H, dd,  $J = 13.7, 5.5$  Hz, H-7b), 2.76 (1H, m, H-8), 3.75 (1H, dd,  $J = 9.2, 6.3$  Hz, H-9a), 4.04 (1H, dd,  $J = 9.2, 6.6$  Hz, H-9b), 6.86 (1H, s, H-2), 6.84 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5), 6.81 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-6), 4.80 (1H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-7), 2.43 (1H, m, H-8), 3.92 (1H, dd,  $J = 11.3, 6.2$  Hz, H-9a), 3.75 (1H, dd,  $J = 11.3, 6.9$  Hz, H-9b), 3.89 (6H, s, 2  $\times$  OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ): C 131.9 (C-1), 111.5 (C-2), 146.9 (C-3), 143.7 (C-4), 114.5 (C-5), 120.7 (C-6), 32.8 (C-7), 42.0 (C-8), 72.3 (C-9), 134.2 (C-1), 108.6 (C-2), 146.8 (C-3), 144.8 (C-4), 114.3 (C-5), 118.2 (C-6), 82.4 (C-7), 52.3 (C-8), 59.4 (C-9), 55.5 (2  $\times$  OCH<sub>3</sub>) 波谱数据与文献报道的 (+)-lariciresinol一致<sup>[5]</sup>。

**化合物 4**  $C_{19}H_{22}O_6$ , 白色固体。FAB-MS:  $m/z = 347 [M + H]^+$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ): H 6.94 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2), 6.65 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5), 6.86 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.8$  Hz, H-6), 5.50 (1H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-7), 3.56 (1H, m, H-8), 3.91 (1H, m, H-9a), 3.64 (1H, m, H-9b), 6.92 (1H, s, H-2), 6.85 (1H, s, H-6), 3.15 (2H, m, H-7),

2.13 (2H, m, H-8), 3.45 (2H, m, H-9) 3.80 (3H, s, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): C 135.3 (C-1), 108.9 (C-2), 146.7 (C-3), 146.3 (C-4), 112.2 (C-5), 119.3 (C-6), 87.8 (C-7), 55.9 (C-8), 63.7 (C-9), 135.3 (C-1), 116.1 (C-2), 144.0 (C-3), 145.5 (C-4), 127.9 (C-5), 116.8 (C-6), 31.9 (C-7), 34.4 (C-8), 62.0 (C-9), 55.9 (OCH<sub>3</sub>)。其波谱数据与文献报道的 3-methoxy-4,7-dihydroxy-5,8-lignan一致<sup>[5]</sup>。

**化合物 5** C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>,无色固体。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD): H 3.87 (2H, dd, J = 7.6, 1.5 Hz, H-1), 5.44 (1H, dt, J = 17.5, 7.3 Hz, H-2), 5.36 (1H, dt, J = 17.5, 7.6 Hz, H-3), 2.23 (2H, ddt, J = 7.4, 6.9, 1.3 Hz, H-4), 2.06 (2H, qt, J = 7.4, 7.4 Hz, H-5), 0.93 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-6), 4.29 (1H, d, J = 7.8, glc-1), 3.24-3.26 (1H, m, glc-2), 3.35-3.37 (1H, m, glc-3), 3.28-3.31 (1H, m, glc-4), 3.32-3.34 (1H, m, glc-5), 3.64 (1H, dd, J = 9.6, 1.8 Hz, glc-6), 3.82 (1H, dd, J = 9.6, 5.2 Hz, glc-6); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD): C 70.4 (C-1), 125.8 (C-2), 134.5 (C-3), 28.7 (C-4), 21.5 (C-5), 14.6 (C-6), 104.2 (glc-1), 75.0 (glc-2), 77.8 (glc-3), 71.5 (glc-4), 78.0 (glc-5), 62.7 (glc-6)。其波谱数据与文献报道的 erigeside B一致<sup>[6]</sup>。

**化合物 6** C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>,淡黄色针晶。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): H 7.56 (1H, br. s, H-2), 7.73 (1H, br. s, H-4), 7.68 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-5), 7.83 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-6), 7.34 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-7), 2.40 (3H, s, Me), 5.15 (1H, d, J = 7.8 Hz, glc-1), 3.44-3.46 (1H, m, glc-2), 3.53-3.57 (1H, m, glc-3), 3.29-3.31 (1H, m, glc-4), 3.52-3.55 (1H, m, glc-5), 3.76 (1H, dd, J = 9.6, 1.8 Hz, glc-6), 4.02 (1H, dd, J = 9.6, 5.2 Hz, glc-6); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): C 158.2 (C-1), 114.7 (C-1a), 122.5 (C-2), 147.6 (C-3), 120.6 (C-4), 132.1 (C-4a), 119.7 (C-5), 134.7 (C-5a), 136.3 (C-6), 124.2 (C-7), 161.6 (C-8), 119.4 (C-8a), 187.5 (C-9), 182.1 (C-10), 21.7 (CH<sub>3</sub>), 100.7 (glc-1), 73.2 (glc-2), 77.2 (glc-3), 69.8 (glc-4), 77.5 (glc-5), 60.7 (glc-6)。其波谱数据与文献报道的 pulmatin一致<sup>[7]</sup>。

**化合物 7** C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>,无色固体。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD): H 4.29 (2H, dd, J = 7.5, 1.5 Hz,

H-1), 5.44 (1H, dt, J = 16.5, 7.3 Hz, H-2), 5.37 (1H, dt, J = 16.5, 7.5 Hz, H-3), 2.38 (2H, ddt, J = 7.4, 6.9, 1.3 Hz, H-4), 2.07 (2H, qt, J = 7.4, 7.3 Hz, H-5), 0.93 (3H, t, J = 7.3 Hz, H-6), 4.29 (1H, d, J = 7.8 Hz, glc-1), 3.24-3.26 (1H, m, glc-2), 3.35-3.37 (1H, m, glc-3), 3.28-3.31 (1H, m, glc-4), 3.32-3.34 (1H, m, glc-5), 3.64 (1H, dd, J = 10.1, 1.8 Hz, glc-6), 3.82 (1H, dd, J = 10.1, 5.2 Hz, glc-6), 4.27 (1H, d, J = 7.8, glc-1); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>3</sub>OD): C 70.5 (C-1), 125.8 (C-2), 134.4 (C-3), 28.7 (C-4), 21.5 (C-5), 14.6 (C-6), 105.1 (glc-1), 74.1 (glc-2), 76.7 (glc-3), 70.5 (glc-4), 76.7 (glc-5), 69.4 (glc-6), 104.2 (glc-1), 74.9 (glc-2), 77.8 (glc-3), 71.4 (glc-4), 77.8 (glc-5), 66.7 (glc-6)。其波谱数据与文献报道的 (E)-2-Hexenyl-D-sophoroside一致<sup>[8]</sup>。

**致谢:**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分析中心测试所有图谱。

## 参考文献

- Li SZ(李树帜), Ye GZ(叶光正). Preliminary studies on *Codonopsis bulleyana* Forest ex Diels. *J Yunnan College Trad Chin Med*(云南中医学院学报), 1994, 17: 17-20.
- Chen ZQ(陈子珺), Wei QH(韦群辉), Zhou JY(周吉燕). Research progress of Chou-Shen. *Yunnan J Trad Chin Med Materia Medica*(云南中医中药杂志), 2006, 27: 19-20.
- Roy SR, Guin C. Short and stereoselective total synthesis of furano lignans. *J Org Chem*, 2002, 67: 3242-3248.
- Cheng YX(程永现). Chemical constituents from *Cucubalus baccifer*, *B rachystemma calycinum* and three Magnoliaceae plants Kunming: Kunming Institute of Botany Chinese Academy of Sciences(中国科学院昆明植物研究所), PhD. 2000.
- Kizu H, Shimana H, Tomimori T. Studies on the constituents of *clerodendrum species*. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43: 2187-2194.
- Yue JM, Lin ZW, Sun HD. A sesquiterpene and other constituents from *Erigeron breviscapus*. *Phytochemistry*, 1994, 36: 717-719.
- Kubo I, Murai Y. Cytoprotective anthraquinones from *Rheum pulmatum*. *Phytochemistry*, 1992, 31: 1063-1065.
- Yuda M, Sanwatari KY. Neolignan glycosides from roots of *Codonopsis tangshen*. *Phytochemistry*, 1990, 29: 1989-1990.