

5-7

麦冬的配糖体成分*

(2)

R282.71

R284

戴好富 周俊* 邓世明 谭宁华

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室 昆明 650204)

摘 要 从川麦冬(*Ophiopogon japonicus*)根部乙醇提取物中分离得到四个已知化合物,经波谱分析确定其结构分别为:龙脑 7-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(1),龙脑 7-O-[β-D-呋喃芹糖(1→6)]-β-D-吡喃葡萄糖甙(2),4-烯丙基-1,2-苯二酚 1-O-[α-L-吡喃鼠李糖(1→6)]-β-D-吡喃葡萄糖甙(3),5-烯-1β,3β,16β,22S-胆甾四醇 1-O-α-L-吡喃鼠李糖 16-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(4)。

关键词 百合科,川麦冬,配糖体

化学成分

川麦冬(*Ophiopogon japonicus* Ker-Gawl.)作为一种传统中药,具有养阴润肺,清心除烦,益胃生津的功效。现代研究表明,麦冬对于心血管疾病具有明显的疗效^[1]。关于麦冬中化学成分的研究已有大量报道。由于我们选择复方生脉散(由人参、五味子、麦冬三味药组成)作为研究对象,以期阐明中药复方一组合天然化学库及多靶作用机理一观点^[2]。为了尽可能多地得到标准品,以供药理筛选用,我们对麦冬根部的乙醇提取物中的微量化学成分进行了较深入的研究,从中分离鉴定了四个已知化合物,分别为:龙脑 7-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(1),龙脑 7-O-[β-D-呋喃芹糖(1→6)]-β-D-吡喃葡萄糖甙(2),4-烯丙基-1,2-苯二酚 1-O-[α-L-吡喃鼠李糖(1→6)]-β-D-吡喃葡萄糖甙(3),5-烯-1β,3β,16β,22S-胆甾四醇 1-O-α-L-吡喃鼠李糖 16-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(4)。其中化合物 3 和 4 为首次从该植物中分离得到。

1 实验部分

1.1 实验仪器、材料和样品

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定(未校正);IR 用 PE-577 型分光光度计测定,KBr 压片;MS 用 Autospec-300 型测定;NMR 用 Bruker AM-400 超导核磁仪测定,以 TMS 为内标;薄层层析硅胶和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品。

样品买自云南省医药公司(1998),经云南省药物研究所鉴定为川麦冬。

1.2 提取和分离

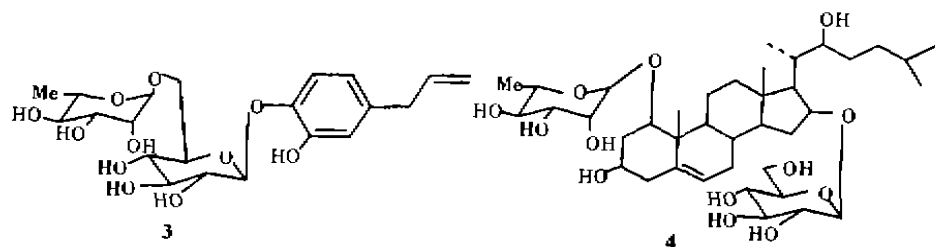
麦冬块根干品(10 kg)粉碎后以 95% 的乙醇回流提取 3 次,回收乙醇后得粘稠液 2000 ml,加水稀释至 5000 ml,分别用氯仿、正丁醇萃取。正丁醇萃取物回收后经 D-101 树脂层析后得总甙 25 g,总甙经硅胶干柱层析分成 8 个部分,第 4、5 部分经反复硅胶柱层析,以氯仿-甲醇-水溶剂系统梯度洗脱,从第 4 部分得到化合物(1)和(2),从第 5 部分得到化合物(3)和(4)。

1.3 结构鉴定

收稿日期:2000-04-21 修回日期:2000-05-29

* 中国科学院重点项目资助(Supported by a key project of the Chinese Academy of Sciences)KZ 952-J1-111

** 通讯联系人(Author for correspondence)



化合物 1: 无色针晶(甲醇), mp. 117~119 °C; FAB-MS m/z : 315 $[M-H]^-$; $IR_{KBr}^{cm^{-1}}$: 3400, 2940, 1070, 1025; 1H NMR (pyridine- d_5) δ : 0.77 (3 H, s, H-9 or H-10), 0.78 (3 H, s, H-9 or H-10), 1.07 (3 H, s, H-1), 4.48 (1 H, d, $J=7.7$ Hz, H-1'), ^{13}C NMR (pyridine- d_5) δ : 14.3 (C-1), 50.0 (C-2), 27.2 (C-3), 28.6 (C-4), 45.5 (C-5), 38.1 (C-6), 86.2 (C-7), 48.8 (C-8), 18.9 (C-9), 19.9 (C-10), 106.2 (C-1'), 75.6 (C-2'), 78.7 (C-3'), 71.9 (C-4'), 78.2 (C-5'), 63.1 (C-6'). 以上数据与文献值一致^[3]。

化合物 2: 无色针晶(甲醇), mp. 175~177 °C; FAB-MS m/z : 447 $[M-H]^-$; $IR_{KBr}^{cm^{-1}}$: 3400, 2980, 1075, 1020; 1H NMR (pyridine- d_5) δ : 0.78 (3 H, s, H-9 or H-10), 0.84 (3 H, s, H-9 or H-10), 1.05 (3 H, s, H-1), 4.79 (1 H, d, $J=7.7$ Hz, H-1'), 5.77 (1 H, d, $J=3.2$ Hz, H-1''); ^{13}C NMR (pyridine- d_5) δ : 14.3 (C-1), 50.2 (C-2), 27.4 (C-3), 28.8 (C-4), 45.7 (C-5), 38.3 (C-6), 86.5 (C-7), 47.9 (C-8), 19.1 (C-9), 20.1 (C-10), 106.2 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.0 (C-3'), 72.0 (C-4'), 77.3 (C-5'), 68.5 (C-6'), 111.2 (C-1''), 78.6 (C-2''), 80.3 (C-3''), 75.2 (C-4''), 65.8 (C-5). 以上数据与文献值一致^[3]。

化合物 3: 白色粉末, FAB-MS m/z : 447 $[M-H]^-$; $IR_{KBr}^{cm^{-1}}$: 3400, 1640, 1600, 1515; 1H NMR (pyridine- d_5) δ : 1.60 (1 H, d, $J=6.1$ Hz, H-6''), 3.21 (2 H, d, $J=6.7$ Hz, H-7), 5.28 (1 H, d, $J=7.4$ Hz, H-1'), 5.52 (1 H, br. s, H-1''), 6.72 (1 H, dd, $J=8.2, 2.0$ Hz, H-6), 7.07 (1 H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 7.58 (1 H, d, $J=8.2$ Hz, H-5); ^{13}C NMR (pyridine- d_5) δ : 137.1 (C-1), 117.6 (C-2), 149.6 (C-3), 145.1 (C-4), 121.3 (C-5), 120.2 (C-6), 40.0 (C-7), 138.2 (C-8), 115.6 (C-9), 105.9 (C-1'), 74.9 (C-2'), 77.6 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.4 (C-5'), 68.0 (C-6'), 102.8 (C-1''), 72.3 (C-2''), 72.9 (C-3''), 74.2 (C-4''), 69.9 (C-5''), 18.7 (C-6''). 以上数据与文献值一致^[4]。

化合物 4: 白色粉末, FAB-MS m/z : 741 $[M-H]^-$; $IR_{KBr}^{cm^{-1}}$: 3425, 2900, 1450, 1380, 1065, 1040, 980, 910, 840, 810, 695; 1H NMR (pyridine- d_5) δ : 0.90 (3 H, D, $J=6.1$ Hz, H-26 or 27), 0.91 (3 H, D, $J=6.1$ Hz, H-26 or 27), 1.01 (3 H, s, H-18), 1.14 (3 H, d, $J=6.9$ Hz, H-21), 1.19 (3 H, s, H-19), 1.63 (3 H, d, $J=6.0$ Hz, H-6'), 4.72 (1 H, d, $J=7.8$ Hz, H-1''), 5.62 (1 H, br. s, H-1'); ^{13}C NMR (pyridine- d_5) δ : 81.5 (C-1), 36.0 (C-2), 68.2 (C-3), 43.8 (C-4), 139.2 (C-5), 125.1 (C-6), 31.6 (C-7), 33.6 (C-8), 50.9 (C-9), 42.9 (C-10), 24.9 (C-11), 40.7 (C-12), 42.3 (C-13), 55.4 (C-14), 37.2 (C-15), 82.6 (C-16), 58.2 (C-17), 14.0 (C-18), 14.6 (C-19), 36.0 (C-20), 12.3 (C-21), 73.2 (C-22), 33.8 (C-23), 36.8 (C-24), 28.9 (C-25), 23.1 (C-26), 23.1 (C-27), 97.8 (C-1'), 72.9 (C-2'), 72.9 (C-3'), 73.7 (C-4'), 70.7 (C-5'), 18.7 (C-6'), 106.7 (C-1''), 75.7 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.9 (C-4''), 78.8 (C-5''), 63.0 (C-6''). 以上数据与文献值一致^[5]。

参考文献

- 1 江苏新医学院编著. 中药大词典. 上海:上海人民出版社,1977,1024
- 2 周俊. 中药复方—天然组合化学库及多靶作用机理. 中国中西医结合杂志,1998,18(2):67
- 3 Adinolfi M, Parrilli M, Zhu Y X. Terpenoid Glycosides from *Ophiopogon japonicus* roots. *Phytochemistry*, 1990, 29(5): 1696~1699
- 4 周志宏等. 云南血竭中三个配糖体. 中草药,1999,30(11):801~804
- 5 Mimaki Y, Kanmoto T et al. Steroidal Glycosides from *Allium albopilosum* and *A. Ostrowskianum*. *Phytochemistry*, 1993, 34(3):799~805

GLYCOSIDES FROM *OPHIPOGON JAPONICUS*Dai Haofu, Zhou Jun^{*,}, Deng Shiming, Tan Ninghua

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650224)

Abstract Four known glycosides, *l*-borneol O- β -D-glucopyranoside (1), *l*-borneol O-[β -D-apiofuranosyl(1 $\rightarrow$ 6)]-O- β -D-glucopyranoside (2), 4-allyl-1, 2-benzenediol 1-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)-O- β -D-glucopyranoside (3) and (22S)-cholest-5-ene-1 β , 3 β , 16 β , 22-tetrol 1-O- α -L-rhamnopyranosyl 16-O- β -D-glucopyranoside (4), were isolated from the tubers of *Ophiopogon japonicus*. Their structures were elucidated by spectroscopic evidence (IR, NMR, MS, etc), respectively.

Key words Liliaceae, *Ophiopogon japonicus*, glycosides

国家天然药物工程技术研究中心 已在成都地奥制药集团有限公司挂牌运行

成都地奥制药集团有限公司与中国科学院成都生物研究所共同申办组建的“国家天然药物工程技术研究中心”通过了国家科委组织的专家论证会,已于1997年初在中科院成都地奥制药公司正式挂牌运行。该“中心”的建成对于我国天然药物研究开发向高起点、高水平、高层次发展将起到积极的推动作用,对于我国医药工业的科技体制改革、形成科技与经济一体化新模式,促进科技成果转化成为生产力、实现科技成果商品化、生产化和国际化都具有重要意义。

“国家天然药物工程技术研究中心”的主要任务是:研究开发天然药物提取分离纯化等先进的工程技术;研究开发提取分离技术的先进成套设备以及新型的提取分离材料;研究开发高科技含量的天然药物新品种(一、二类新药);面向全国培养既有研究能力,又有工程技术开发能力,既能解决天然药物工程技术问题,又具创新开拓思维的跨世纪人才;通过新技术、新设备、新品种与国内国际建立广泛的合作关系,加速科研成果向生产力转化,发挥“中心”的桥梁和通道作用和行业的示范推广作用,带动我国医药行业的快速发展,参与国际竞争,使我国的医药工业工程技术和新药早日进入世界先进行列。联系人:及元乔 电话:(028)2900610