

## 雪山芪的化学成分研究

李云森, 陈纪军, 廖心荣, 王惠英, 罗士德\*

(中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

**摘要:**目的 研究雪山芪 *Hedysarum sikkimense* Benth. ex Baker. var. *rigidum* Hand.-Mass. 的化学成分。方法 采用反复硅胶柱层析分离纯化, 通过理化常数测定和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从雪山芪干燥根中分离得到 9 个化合物。根据波谱分析和理化数据, 鉴定出其中 8 个化合物分别为: 羽扇豆醇(lupeol, I)、4'-羟基-7-甲氧基异黄酮(isoformononetin, II)、4'-羟基-6,7-二甲氧基异黄酮(3-[4-hydroxyphenyl-6,7-dimethoxy-4H-1-benzopyran-4-one], III)、熊果酸(ursolic acid, IV)、山萆酸- $\alpha$ -单甘油酯(docosanoic acid-2,3-dihydroxypropyl ester, V)、二十四烷酸(lignoceric acid, VI)、 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, VII)及蔗糖。结论 以上化合物均为首次从该植物中分得。

**关键词:** 雪山芪; 豆科; 异黄酮; 三萜

**中图分类号:** R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2001)06-0489-02

### Studies on chemical constituents of *Hedysarum sikkimense* var. *rigidum*

LI Yun-sen, CHEN Ji-jun, LIAO Xin-rong, WANG Hui-ying, LUO Shi-de

(Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China)

**Abstract:** **Object** To study the chemical constituents of *Hedysarum sikkimense* Benth. ex. Baker. var. *rigidum* Hand.-Mazz. **Methods** The constituents were repeatedly separated and purified on silica gel column. They were identified and structurally elucidated by physicochemical data and spectral analysis. **Results** Nine compounds were obtained. Eight of them were lupeol (I); isoformononetin (II); 3-(4-hydroxyphenyl)-6,7-dimethoxy-4H-1-benzopyran-4-one (III); ursolic acid (IV); docosanoic acid-2,3-dihydroxypropyl ester (V); lignoceric acid (VI);  $\beta$ -sitosterol (VII) and sucrose (VIII). **Conclusion** All of them are isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *Hedysarum sikkimense* Benth. ex Baker var. *rigidum* Hand.-Mazz.; Leguminosae; isoflavones; triterpenoids

雪山芪, 又名黑皮芪, 为豆科岩黄芪属植物坚硬岩黄芪 *Hedysarum sikkimense* Benth. ex. Baker. var. *rigidum* Hand.-Mazz.。雪山芪主要分布于云南、四川、西藏, 在云南曾做中药“黄芪”使用, 现在民间仍然使用。药用其根, 味甘, 性温, 具补气健脾, 消食, 固表之功用。用于久病气虚, 体弱多病, 小儿疳积, 慢性肾炎等症<sup>[1,2]</sup>。雪山芪化学成分未见报道, 为了对其质量进行评价, 并为开发云南该种药用资源提供化学依据。取适量药材粗粉以 95% 乙醇冷浸, 减压回收溶剂后得棕红色膏状浸出物。此粗浸出物悬浮于水中依次用乙酸乙酯、正丁醇萃取。上述两有机溶剂萃取部分经硅胶柱层析、制备薄层层析等方法, 分离到 9 个化合物。经各项光谱分析、理化数据测定, 并与文献对照或标准品对照, 鉴定了其中的 8

个化合物。分别为 2 个异黄酮化合物: 4'-羟基-7-甲氧基异黄酮(isoformononetin, II)、4'-羟基-6,7-二甲氧基异黄酮(3-[4-hydroxyphenyl-6,7-dimethoxy-4H-1-benzopyran-4-one], III)、2 个三萜化合物: 羽扇豆醇(lupeol, I)、熊果酸(ursolic acid, IV)和其他化合物: 山萆酸- $\alpha$ -单甘油酯(二十二烷酸- $\alpha$ -单甘油酯)(docosanoic acid-2,3-dihydroxypropyl ester, V)、二十四烷酸(lignoceric acid, VI)、 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, VII)及蔗糖(sucrose, VIII)。

#### 1 材料和仪器

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定, 温度未校正。比旋度用 JASCO-20 型旋光色散仪测定。元素分析用 Italy1106 型仪。红外光谱用 Bio-Rad FTS 仪测定, KBr 压片。紫外光谱用 DRX-500 仪测定, EtOH

收稿日期: 2000-01-31

作者简介: 李云森(1975-), 男, 云南中医学院 99 届硕士研究生, 现在中国药科大学药研究室攻读生药学博士研究生。主要从事中草药的化学成分研究以及中药材品质研究。

\* 通讯联系人

为溶剂。EI-MS用VG Auto Spec-3000型质谱仪测定,采用70 eV或20 eV电离源。核磁共振谱用Bruker AM-400型测定。硅胶(100~200目)及硅胶H为青岛海洋化工厂出品,硅胶薄层层析用Kiesel-gel 60 F<sub>254</sub>薄板(0.2 mm, Merck)。

药材于1998年9月采自云南丽江,由作者鉴定,凭证标本存于云南中医学院中药鉴定教研室。

## 2 提取和分离

雪山芪的干燥根粗粉2.3 kg以95%乙醇冷浸(2 000 mL×4),合并浸出液,减压回收溶剂得棕红色膏状物327 g(14.2%以生药计)。粗提物加水150 mL搅匀后以乙酸乙酯萃取(500 mL×3)得40 g(1.7%)。这两部分经硅胶柱层析,加压、减压硅胶H柱层析,制备薄层层析,以氯仿-丙酮和氯仿-甲醇等混合溶剂为洗脱剂或展开剂,分离得到化合物9个, I(100 mg), II(1.0 g), III(0.8 g), IV(25 mg), V(200 mg), VI(200 mg), VII(2.0 g), VIII(500 mg), IX(100 mg)。

## 3 鉴定

化合物 I:白色针晶(EtOAc)。mp 213 C~214 C。IR, MS, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR数据与文献<sup>[4,5]</sup>的羽扇豆醇一致,故确定 I 为羽扇豆醇。

化合物 II:白色针晶(MeOH)。MS m/z(%): 268 [M]<sup>+</sup>(100), 253[M-CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(15), 225(8), 132(23), 117(23), 108(19), 95(7), 80(10), 63(30)。<sup>1</sup>HNMR(DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 10.84(1H, br. s, 4'-OH的氢), 8.28(1H, s, H-2), 7.95(1H, d, J=8.8 Hz, H-5), 7.48(1H, d, J=8.8 Hz, s, H-2', 6'), 6.94(1H, br. d, J=8.8 Hz, H-6), 6.92(2H, br. d, J=8.2 Hz, H-3', 5'), 6.85(1H, s, H-8), 3.75(3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>上的氢)。<sup>13</sup>CNMR(CD<sub>3</sub>OD, DEPT) δ: 174.7(s, C-4), 162.6(s, C-7), 159.0(s, C-9), 157.7(s, C-4'), 153.1(d, C-2), 130.1(d, C-2'; d, C-6'), 127.4(d, C-5), 124.3(s, C-3), 123.2(s, C-1'), 116.7(s, C-10), 115.2(d, C-6), 113.6(d, C-3'; d, C-5'), 102.2(d, C-8), 55.1(q, 7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献<sup>[6]</sup>的4'-羟基-7-甲氧基异黄酮一致,故鉴定化合物 II 为4'-羟基-7-甲氧基异黄酮。

化合物 III:白色针晶(MeOH)。MS m/z(%): 298 [M]<sup>+</sup>(100), 283[M-CH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(30), 268(9), 255(17), 241(8), 227(5), 166(49), 149(30), 142(6),

132(45), 123(25), 89(38), 29(13), 69(48), 60(20)。<sup>1</sup>HNMR(DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 10.68(1H, br. s, 4'-OH), 8.30(1H, s, H-2), 7.50(2H, br. d, J=7.6 Hz, H-2', 6'), 7.41(1H, s, H-5), 6.98(2H, br. d, J=8.0 Hz, H-3', 5'), 6.93(1H, s, H-8), 3.86(3H, s, 7-OMe), 3.76(1H, s, 6-OMe)。<sup>13</sup>CNMR(CD<sub>3</sub>OD, DEPT) δ: 174.2(s, C-4), 158.9(s, C-4'), 152.9(s, C-7), 152.7(s, C-2), 151.7(s, C-9), 146.9(s, C-6), 130.0(d, C-2'; d, C-6'), 124.4(d, C-3), 122.6(s, C-1'), 116.2(s, C-10), 113.6(d, C-3'; d, C-5'), 104.8(d, C-5), 102.8(d, C-8), 55.8(q, 6-OMe)。以上数据与文献<sup>[7]</sup>的4'-羟基-6,7-二甲氧基异黄酮一致,故鉴定化合物 III 为4'-羟基-6,7-二甲氧基异黄酮。

化合物 IV:白色无定形粉末。mp 282 C~283 C。Libermann Burchard 反应阳性。MS、IR 光谱数据与熊果酸标准谱对照一致,熔点相同,与熊果酸标准品共 TLC R<sub>f</sub> 值一致,故鉴定 IV 为熊果酸。

化合物 V:白色颗粒状结晶(石油醚)。mp 84 C~85 C。IR、MS、NMR 数据与合成品山萘酸-α-单甘油酯一致,和同系物二十四烷酸-α-单甘油酯,二十六烷酸-α-单甘油酯相同<sup>[7,8]</sup>,故推定 V 为山萘酸-α-单甘油酯。

化合物 VI:白色片状结晶(石油醚)。mp 76 C。IR、MS 图谱与二十四烷酸标准 IR、MS 图谱相吻合。

化合物 VII:白色针晶(EtOAc)。mp 138 C。其 IR 光谱, TLC R<sub>f</sub> 值与β-谷甾醇标准品一致,混合熔点不下降,故鉴定 VII 为β-谷甾醇。

## 参考文献:

- [1] 丽江卫生局·丽江中草药[M]。昆明:云南人民出版社,1971。
- [2] 江苏省植物所·新华本草纲要(第二分册)[M]。上海:上海科技出版社,1988。
- [3] 云南省药材公司·云南中药资源名录[M]。北京:科学出版社,1993。
- [4] 于德泉,杨峻山·分析化学手册(第5分册)[M]。北京:化学工业出版社,1989。
- [5] 林立东,秦国伟,徐任生·华中冬青化学成分研究(Ⅲ)[J]。中草药,27(2):75-76。
- [6] Pelter A, Ward R S, Gray T I. The Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of flavonoids and related compounds [J]. J Chem Soc Perkin Trans I, 1976,23:2475-2484。
- [7] Jha H C, Zilliken F, Broitmaier E. Carbon 13 chemical shift assignments of chromones and isoflavones [J]. Canadian J Chem, 1980,58(12):1211-1219。
- [8] 胡旺云,罗士德,蔡建勋·大果油麻藤化学成分研究[J]。中草药,1994,25(2):59-60。