



· 化学 ·

卵叶远志地上部分正丁醇萃取物的化学成分研究

宋月林, 姜勇*, 毕丹, 田昕, 梁丽娟, 屠鹏飞*

(北京大学药学院天然药物与仿生药物国家重点实验室, 北京 100191)

[摘要] 采用多种柱色谱方法从卵叶远志 *Polygala sibirica* 地上部分的正丁醇萃取物中分离得到了9个化合物, 通过 MS 和 NMR 数据鉴定其结构分别为卵叶远志 ■ 酮 F (sibiricaxanthone F, **1**), 穗花杉双黄酮 (amentoflavone, **2**), 蒙花苷 (linarin, **3**), 地榆皂苷 I (zigu-glucoside I, **4**), 3,6'-二芥子酰基蔗糖 (3,6'-disinapoyl sucrose, **5**), tenuifoliside A (**6**), 2,4,4-trimethyl-3-formyl-6-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1-one (**7**), lanierone (**8**) 和 aralia cerebroside (**9**)。化合物 **2~4,7,8** 为首次从远志属中分离得到, 化合物 **9** 为首次从本植物中分离得到。

[关键词] 远志属; 卵叶远志; 正丁醇萃取物; 化学成分

卵叶远志 *Polygala sibirica* L. 为远志科植物, 多年生草本, 又名西伯利亚远志。其根作为中药远志的基原植物之一收载于《中国药典》2010年版中^[1]。近些年来, 随着远志药材需求量的增加, 价格的攀升, 野生的远志资源遭到了极大破坏, 现已被列入国家42种重点保护的三级野生品种之一^[2]。为保护远志的野生资源, 综合开发利用, 该课题在对卵叶远志根化学成分系统研究的基础上^[3-4], 对卵叶远志地上部分的化学成分开展了研究。通过比较根与地上部分化学成分和生物活性的异同, 为传统药用部位的确定, 新的药用部位的开发及药用资源的综合开发利用提供参考。前文报道了氯仿层化学成分的研究结果^[5], 本文继续开展正丁醇萃取部位的化学成分研究, 共从中分离鉴定了9个化合物, 其中化合物 **2~4,7,8** 为首次从远志属植物中分离得到, 化合物 **9** 为首次从本植物中分离得到。

1 仪器和试剂

Varian INOVA-500 和 JEOL JNM-A300 型核磁共振仪; QSTAR 质谱仪和 AEI-MS-50 型质谱仪。

[稿件编号] 20110713007

[基金项目] 教育部新世纪优秀人才计划项目(985-2-102-113); 国家“十一五”科技支撑项目(2006BA109B05-11); 国家“重大新药创制”科技重大专项(2009ZX09311-004)

[通信作者] *姜勇, Tel: (010) 82802719, E-mail: yongjiang@bjmu.edu.cn; *屠鹏飞, Tel: (010) 82802750, E-mail: pengfeitu@bjmu.edu.cn

[作者简介] 宋月林, 硕士, E-mail: syltwc2005@163.com

Sephadex LH-20 为 Pharmacia Biotech 公司产品。薄层用 GF₂₅₄ 及柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。C₁₈ 反相硅胶 (ODS, 25~40 μm) 和高效 GF₂₅₄ 薄层板均购自 Merck 公司。所用试剂均为分析纯。

卵叶远志采自山西五台山, 经北京大学药学院屠鹏飞教授鉴定为远志科植物卵叶远志 *P. sibirica* L. 的地上部分, 标本保存于北京大学中医药现代研究中心标本室, 标本号为 A20060715。

2 提取分离

卵叶远志地上部分 20 kg 切断, 分别用 8 倍、8 倍、6 倍量 95% 乙醇提取 3 次, 再分别用 8 倍量 50% 乙醇提取 2 次, 每次 3 h, 合并 95% 乙醇和 50% 乙醇提取物, 得总浸膏约 3.0 kg。取其中的 2.0 kg 均匀分散于 4 L 蒸馏水中, 分别用 8 L 石油醚, 14 L 三氯甲烷和 14 L 正丁醇萃取, 得到石油醚萃取物 32.5 g, 三氯甲烷萃取物 150.0 g 和正丁醇萃取物 1 100.5 g。取 1.0 kg 正丁醇萃取物, 去离子水溶解后, 利用 D101 大孔树脂进行分离, 分别用水-乙醇梯度洗脱, 浓缩, 得 20% 乙醇洗脱物 240 g, 50% 乙醇洗脱物 294 g 和 70% 乙醇洗脱物 360 g。取 70% 乙醇洗脱物 (250 g) 上硅胶 (100~200 目) 柱色谱, 以氯仿-甲醇 100:1~1:1 梯度洗脱, 合并 Frs. 10~30 上硅胶柱色谱 (200~300 目) 进行纯化, 500 mL 为一馏分, 合并 Frs. 5~10, Frs. 11~15, 分别利用 Sephadex LH-20 柱色谱进行纯化, 得到白色块状结晶 **7** (15 mg) 和 **8** (4 mg)。取 50% 乙醇洗脱部分 (220 g) 上硅胶 (100~200 目) 柱色谱, 以氯仿-甲醇



20:1~1:1梯度洗脱,500 mL为一流分,合并 Frs. 20~31,利用 Sephadex LH-20 柱色谱进行纯化,得到黄色粉末 **2** (50 mg);合并 Frs. 50~70,利用 Sephadex LH-20 柱色谱进行纯化,纯甲醇洗脱,分别得到白色无定形固体 **5** (15 mg) 和 **6** (5 mg);合并 Frs. 85~93上硅胶柱(200~300目)色谱,以氯仿-甲醇3:1等度洗脱, Frs. 5~19重结晶得到 **1** (2 g), Frs. 24~28重结晶得到 **3** (43 mg), Frs. 37~45利用 Sephadex LH-20 柱色谱进行纯化得到白色结晶 **4** (20 mg)。取20%乙醇洗脱部分(200 g)上硅胶(100~200目)柱色谱,以氯仿-甲醇10:1~1:1梯度洗脱,500 mL为一流分,合并 Frs. 20~28,进而利用 Sephadex LH-20 柱色谱进行纯化,得到白色无定形粉末 **9** (120 mg)。

3 结构鉴定

化合物1 黄色粉末状固体。紫外灯下呈黄色荧光,10%硫酸乙醇显黄色。薄层水解示有鼠李糖的存在。mp 274~276 °C。ESI-MS m/z 661 [M + Na]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz)δ: 12.97(1H, s, 1-OH), 7.49(1H, s, H-8), 6.44(1H, s, H-4), 3.87(3H, s, 7-OMe), 3.76(3H, s, 2-OMe), 另有2个鼠李糖的端基质子信号 δ: 5.73(1H, d, $J=1.5$ Hz), 4.88(1H, d, $J=1.5$ Hz)以及1个乙酰甲基信号 δ 2.15(3H, s)。¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz)δ: 179.2(C-9), 169.7(-CO-), 158.5(C-3), 153.8(C-1), 152.6(C-4a), 151.1(C-6), 151.0(C-4b), 146.9(C-7), 130.7(C-2), 113.6(C-8a), 105.1(C-8), 104.2(C-5), 102(C-1''), 102.0(C-8b), 96.0(C-1'), 94.0(C-4), 74.6(C-3'), 71.7(C-4''), 71.2(C-4'), 70.9(C-2'), 70.5(C-3''), 70.3(C-5', C-2''), 69.1(C-5''), 60.0(2-OMe), 56.3(7-OMe), 20.7(-CO-CH₃)。经与文献[4]对照,鉴定该化合物为卵叶远志 ■ 酮 F(sibiricaxanthone F)。

化合物2 黄色粉末状固体。紫外灯下呈黄色荧光,10%硫酸乙醇显黄色。Molish反应阴性。mp 283~285 °C。ESI-MS m/z 537[M - H]⁻, 539[M + H]⁺, 561[M + Na]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz)δ: 6.18(1H, d, $J=1.5$ Hz, H-6), 6.32(1H, s, H-6''), 6.43(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.68(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3''', 5'''), 6.77(1H, s, H-3''), 6.82(1H, s, H-3), 7.09(1H, d, $J=9.0$

Hz, H-5'), 7.59(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2''', 6'''), 7.98(1H, dd, $J=9.0, 2.5$ Hz, H-6'), 8.06(1H, d, $J=2.5$ Hz, H-2'), 13.00(1H, s, 5-OH), 13.12(1H, s, 5''-OH); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz)δ: 182.7(C-4''), 182.3(C-4), 164.7(C-2), 164.4(C-2''), 164.3(C-7), 162.6(C-7''), 162.1(C-4'''), 161.6(C-5), 161.1(C-5''), 160.2(C-4'), 158.0(C-9), 155.1(C-9''), 132.0(C-6'), 128.8(C-2''', 6'''), 128.4(C-2'), 122.0(C-3'), 121.5(C-1'), 120.6(C-1'''), 116.8(C-5'), 116.4(C-3''', 5'''), 104.6(C-10), 104.3(C-10''), 104.2(C-8''), 103.6(C-3), 103.2(C-3''), 99.5(C-6''), 99.3(C-6), 94.6(C-8)。经与文献[6]对照,鉴定化合物 **2** 为穗花杉双黄酮(amentoflavone)。

化合物3 白色粉末状结晶(甲醇)。紫外灯下显黄色荧光,10%硫酸乙醇显黄色。薄层水解示有葡萄糖、鼠李糖、金合欢素。mp 264~266 °C。ESI-MS m/z 615 [M + Na]⁺。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 300 MHz)δ: 12.92(1H, s, 5-OH), 8.06(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.15(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.96(1H, s, H-3), 6.80(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.46(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 3.87(3H, s, 4'-OMe), 另有2个糖端基质子 δ: 5.44(1H, d, $J=1.0$ Hz, H-1 of rha), 5.07(1H, d, $J=7.0$ Hz, H-1 of glc), 及鼠李糖上甲基质子信号 1.08(3H, d, $J=6.3$ Hz, 6-CH₃ of rha)。经与文献[7]对照,鉴定该化合物为蒙花苷(linarin)。

化合物4 无色针状结晶(甲醇)。mp 214~215 °C,硫酸乙醇显红色,Liebermann-Burchard反应呈阳性,Molish反应呈阳性。ESI-MS m/z 789 [M + Na]⁺。¹H-NMR(C₃D₅N, 500 MHz)δ: 6.29(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1 of glc), 5.54(1H, t, $J=3.4$ Hz, H-12), 0.89, 0.95, 1.17, 1.24, 1.37, 1.68 (each 3H, s, -CH₃ × 6), 1.04(3H, d, $J=6.5$ Hz, 30-CH₃); ¹³C-NMR(C₃D₅N, 125 MHz)δ: 176.9(C-28), 139.2(C-13), 128.4(C-12), 107.5(C-1 of ara), 95.8(C-1 of glc), 88.7(C-3), 79.3(C-3 of glc), 78.9(C-5 of glc), 74.6(C-3 of ara), 74.1(C-2 of glc), 72.9(C-2 of ara), 72.6(C-19), 69.6(C-4 of ara), 66.8(C-5 of ara), 62.3(C-6 of glc), 55.9(C-5), 54.4(C-18), 48.6(C-9), 47.7(C-17), 42.1(C-14), 40.5(C-8), 39.5(C-4), 38.9



(C-1), 37.7(C-22), 37.0(C-10), 29.2(C-15), 28.2(C-23), 27.0(C-29), 26.7(C-2), 26.1(C-21), 24.6(C-11), 24.0(C-16), 17.4(C-26), 16.9(C-24), 16.7(C-30), 15.6(C-25)。数据与文献[8]报道一致,故鉴定该化合物的结构为地榆皂苷I(zigu-glucoside I)。

化合物5 白色无定形固体。紫外灯365 nm下呈天兰色荧光,硫酸乙醇显淡黄色,后变成黑色。ESI-MS m/z 777 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR(CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.62, 7.53(each 1H, d, $J=16.0$ Hz, H- γ of two sinapoyls), 6.41, 6.38(each 1H, d, $J=16.0$ Hz, H- β of two sinapoyls), 6.87, 6.83(each 2H, s, H-2, 6 of two sinapoyls), 5.45(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-3 of fru), 5.44(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-1 of α -glc), 3.82, 3.79(each 6H, s, 3, 5-OCH₃ of two sinapoyls)。 ^{13}C -NMR(CD_3OD , 125 MHz) δ : 169.0(C-9), 168.2(C-9'), 149.4(C-3, 5, 3', 5'), 147.9(C-7), 147.2(C-7'), 126.6(C-1), 126.5(C-1'), 115.8(C-8), 115.5(C-8'), 107.1(C-2, 6), 106.9(C-2', 6'), 104.8(C-2 of fru), 92.6(C-1 of glc), 84.3(C-5 of fru), 79.2(C-3 of fru), 75.1(C-3 of glc), 74.2(C-4 of fru), 73.1(C-2 of glc), 72.5(C-5 of glc), 71.9(C-4 of glc), 65.7(C-1 of fru), 65.6(C-6 of glc), 63.8(C-6 of fru), 56.9(-OMe), 56.8(-OMe)。经与文献[9]对照,鉴定该化合物为3,6'-二芥子酰基蔗糖。

化合物6 白色无定形固体。紫外灯365 nm下呈天兰色荧光,硫酸乙醇显淡黄色,后变成黑色。ESI-MS m/z 705 $[M + Na]^+$ 。 1H -NMR(CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.85(2H, d, $J=8.0$ Hz, H-2, 6 of *p*-hydroxybenzoyl), 7.66(1H, d, $J=16.0$ Hz, H- γ of 3,4,5-trimethoxycinnamoyl), 6.89(2H, s, H-2, 6 of 3,4,5-trimethoxycinnamoyl), 6.76(2H, d, $J=8.0$ Hz, H-3, 5 of *p*-hydroxybenzoyl), 6.48(1H, d, $J=16.0$ Hz, H- β of 3,4,5-trimethoxycinnamoyl), 5.44(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-3 of fru), 5.42(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-1 of α -glc), 3.82(6H, s, 3, 5-OCH₃ of 3,4,5-trimethoxycinnamoyl), 3.79(3H, s, 4-OCH₃ of 3,4,5-trimethoxycinnamoyl)。 ^{13}C -NMR(CD_3OD , 125 MHz) δ : 168.0(C-7), 167.7(C-9'), 166.1(C-4), 154.8(C-3', 5'), 147.2(C-7'), 140.8(C-4'), 132.4(C-2, 6), 130.5(C-1'), 119.6(C-1),

117.1(C-8'), 116.8(C-3, 5), 106.9(C-2', 6'), 104.8(C-2 of fru), 92.6(C-1 of glc), 84.3(C-5 of fru), 79.2(C-3 of fru), 75.1(C-3 of glc), 74.2(C-4 of fru), 73.1(C-2 of glc), 72.5(C-5 of glc), 71.9(C-4 of glc), 65.7(C-1 of fru), 65.6(C-6 of glc), 63.8(C-6 of fru), 61.2(-OMe), 56.8(-OMe)。经与文献[9]对照,鉴定该化合物为 tenuifoliside A。

化合物7 无色块状结晶。mp 64~65 °C。EI-MS m/z 180($M^{+ \cdot}$), 分子式 $C_{10}H_{12}O_3$, EI-MS 碎片: 180, 165, 152, 137, 123, 109, 95, 91, 81, 79, 67, 40。 1H -NMR($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 10.37(1H, s, -CHO), 6.26(1H, s, -OH), 6.11(1H, s, H-5), 2.33(3H, s, 7-CH₃), 1.39(6H, s, 9, 10-CH₃)。 ^{13}C -NMR($CDCl_3$, 75 MHz) δ : 192.6(C-8), 183.2(C-1), 152.2(C-3), 144.9(C-6), 142.7(C-2), 129.7(C-5), 38.1(C-4), 26.3(C-9, 10), 10.2(C-7)。经与文献[10]对照,鉴定该化合物为2,4,4-trimethyl-3-formyl-6-hydroxy-2,5-cyclohexadien-1-one。

化合物8 无色块状结晶, mp 61~63 °C。EI-MS m/z 152($M^{+ \cdot}$), 分子式 $C_9H_{12}O_2$, EI-MS 碎片: 152, 137, 124, 109, 91, 79。 1H -NMR(CD_3OD , 300 MHz) δ : 5.94(1H, s, H-5), 5.36(1H, s, H-3), 2.07(3H, s, 7-CH₃), 1.31(6H, s, 9, 10-CH₃)。经与文献[11]对照,鉴定该化合物为 lanierone, 即 2-hydroxy-4,4,6-trimethyl-2,5-cyclohexadien-1-one。

化合物9 白色无定型粉末(甲醇)。mp 215~216 °C。ESI-MS m/z 732.4 $[M + H]^+$, 714.7 $[M - OH]^+$, 570.5 $[M + H - 162]^+$, 551.2 $[M + H - 181]^+$, 298.0 $[M + H - 255 - 162 - 18]^+$ 。 1H -NMR($DMSO-d_6$, 500 MHz) δ : 0.85(6H, t, $J=6.8$ Hz, $CH_3 \times 2$), 1.26 [s, $(CH_2)_n$], 4.14(1H, d, $J=6.0$ Hz, 1''-H), 3.42(1H, m, 6''-Ha), 3.64(1H, m, 6''-Hb), 3.62(1H, m, 1-Ha), 3.78(1H, m, 1-Hb), 4.08(1H, m, 2-H), 3.38(1H, m, 3-H), 3.34(1H, m, 4-H), 5.15(1H, dt, $J=5.8$, 15.6 Hz, 8-H), 5.22(1H, dt, $J=5.8$, 15.6 Hz, 9-H), 3.80(1H, m, 2'-H), 7.51(1H, d, $J=9.2$ Hz, N-H); ^{13}C -NMR($DMSO-d_6$, 125 MHz) δ : 13.9(-CH₃), 22.0, 24.3, 25.5, 28.5, 28.7, 28.8, 28.9, 29.0, 31.2, 31.6, 32.0, 32.2, 34.2(均为 CH_2), 49.7(C-2), 60.9(C-6''), 68.9(C-1), 69.8(C-4''), 70.4(C-4), 70.8(C-2'), 73.3(C-2''),



74.0 (C-3), 76.4 (C-3''), 76.8 (C-5''), 103.4 (C-1''), 129.6 (C-9), 130.2 (C-8), 173.7 (C-1')。经与文献[12]对照,鉴定该化合物为 *aralia cerebroside*。

[参考文献]

[1] 中国药典. 一部[S]. 2010: 146.
[2] 李占林, 赵云生, 毛福英, 等. 晋产远志种质资源药材性状研究[J]. 中国农学通报, 2006, 22(6): 383.
[3] Zhou Y H, Jiang Y, Wen J, et al. Chemical constituents from the roots of *Polygala sibirica* L. [J]. J Chin Pharm Sci, 2008, 17(2): 148.
[4] Zhou Y H, Jiang Y, Shi H M, et al. Five new xanthenes *O*-glycosides from the roots of *Polygala sibirica* L. [J]. Helv Chim Acta, 2008, 91(5): 897.
[5] 宋月林, 姜勇, 周思祥, 等. 卵叶远志地上部分萘醌类成分研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(5): 574.
[6] 范晓磊, 徐嘉成, 林幸华, 等. 翠云草中双黄酮类成分研究

[J]. 中国药学杂志, 2009, 44(1): 15.
[7] 何云庆, 李荣芷, 沈莉. 野菊花黄酮化合物的分离鉴定[J]. 北京医学院学报, 1982(3): 259.
[8] 张洁, 俞蓉, 吴霞, 等. 枸骨叶的化学成分研究[J]. 天然产物的研究与开发, 2008, 20(5): 64.
[9] Ikeya Y, Sugama K, Okada M, et al. Four new phenolic glycosides from *Polygala tenuifolia* [J]. Chem Pharm Bull, 1991, 39(10): 2600.
[10] Zarghami N S, Heinz D E. Monoterpene aldehydes and isophorone-related compounds of saffron [J]. Phytochemistry, 1971, 10(11): 2755.
[11] Teale S A, Webster F X, Zhang A J, et al. Lanierone: a new pheromone component from *Ips pini* (Coleoptera: Scolytidae) in New York [J]. J Chem Ecol, 1991, 17(6): 1159.
[12] Kang S S, Kim J S, Xu Y N, et al. Isolation of a new cerebroside from the root bark of *Aralia elata* [J]. J Nat Prod, 1999, 62(7): 1059.

Chemical constituents from *n*-butanol extract of aerial part of *Polygala sibirica*

SONG Yuelin, JIANG Yong*, BI Dan, TIAN Xin, LIANG Lijuan, TU Pengfei*
(State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China)

[Abstract] Nine compounds were isolated from the *n*-butanol extract of the aerial parts of *Polygala sibirica* by various column chromatographic methods. Their structures were identified by MS and NMR spectroscopic data as sibiricaxanthone F (**1**), amentoflavone (**2**), linarin (**3**), zigu-glucoside I (**4**), 3, 6'-disinapoyl sucrose (**5**), tenuifolioside A (**6**), 2, 4, 4-trimethyl-3-formyl-6-hydroxy-2, 5-cyclohexadien-1-one (**7**), lanierone (**8**), and *aralia cerebroside* (**9**), respectively. Compounds **2**, **3**, **4**, **7**, **8** were isolated from the genus *Polygala* for the first time, and compound **9** was firstly isolated from the title plant.

[Key words] *Polygala*; *Polygala sibirica*; *n*-butanol extract; chemical constituents

doi:10.4268/cjcmm20120412

[责任编辑 孔晶晶]