

缺血再灌注、氧化应激、炎症因子等刺激下活化,后者主要调控丝裂原诱导的细胞生长。国内外研究显示,p38 MAPK 信号通路的活化是糖尿病血管和视网膜病变、神经痛、肾病等并发症的共同通路,而 p-p38 MAPK 是该通路激活的关键^[7-9]。p-p38 MAPK 可直接促进其下游转录因子 NF- κ B 的活化和核转位,后者可启动或增强 TNF- α 、IL-6 等炎症相关基因的转录和表达,进而加剧 DCM 炎症损伤。本实验结果表明,模型组小鼠心肌存在 p38 MAPK 信号通路的活化,通心络中、高剂量组能够明显抑制 p-p38 MAPK 的活化,从而发挥抗炎和心脏保护作用。有研究证实阻断 p38 MAPK 的磷酸化可显著降低心肌组织 TNF- α 、IL-6 水平,另外使用中药、p38 MAPK 抑制剂或特异性 siRNA 能够减轻心肌炎症反应、细胞凋亡,改善心功能^[10],与本研究结果一致,提示 p38 MAPK 作为细胞信号传递的共同通路,可能是糖尿病慢性并发症治疗的潜在靶点。

综上所述,通心络胶囊对 DCM 发挥保护作用,其机制可能与改善脂代谢,下调 p38 MAPK 表达进而抑制炎症反应有关,以 p38 MAPK 信号通路为切入点有可能减轻或改善 DCM。

REFERENCES

- [1] BATTIPROLU P K, LOPEZ-CRISOSTO C, WANG Z V, et al. Diabetic cardiomyopathy and metabolic remodeling of the

- heart [J]. *Life Sci*, 2013, 92(11): 609-615.
- [2] FALCÃO-PIRES I, LEITE-MOREIRA F. Diabetic cardiomyopathy: understanding the molecular and cellular basis to progress in diagnosis and treatment [J]. *Heart Fail Rev*, 2012, 17(3): 325-344.
- [3] OH C C, NGUY M Q, SCHWENKE D C, et al. p38 α mitogen-activated kinase mediates cardiomyocyte apoptosis induced by palmitate [J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 2014, 450(1): 628-633.
- [4] YU W, ZHA W, GUO S, et al. Flos Puerariae extract prevents myocardial apoptosis via attenuation oxidative stress in streptozotocin-induced diabetic mice [J]. *PLoS One*, 2014, 9(5): e98044. Doi: 10.1371/journal.pone.0098044.
- [5] WANG B, YANG Q, BAI W W, et al. Tongxinluo protects against pressure overload-induced heart failure in mice involving VEGF/Akt/eNOS pathway activation [J]. *PLoS One*, 2014, 9(6): e98047. Doi: 10.1371/journal.pone.0098047.
- [6] LI X D, YANG Y J, CHENG Y T, et al. Protein kinase A-mediated cardioprotection of Tongxinluo relates to the inhibition of myocardial inflammation, apoptosis, and edema in reperfused swine hearts [J]. *Chin Med J(Engl)*, 2013, 126(8): 1469-1479.
- [7] THIBAUT O, ANDERSON K L, DEMOLL C, et al. Hippocampal calcium dysregulation at the nexus of diabetes and brain aging [J]. *Eur J Pharmacol*, 2013, 719(1-3): 34-43.
- [8] LEE C A, LI G, PATEL M D, et al. Diabetes-induced impairment in visual function in mice: contributions of p38 MAPK, rage, leukocytes, and aldose reductase [J]. *Invest Ophthalmol Vis Sci*, 2014, 55(5): 2904-2910.
- [9] ZHANG X, LAI D, BAO S, et al. Triamcinolone acetonide inhibits p38 MAPK activation and neuronal apoptosis in early diabetic retinopathy [J]. *Curr Mol Med*, 2013, 13(6): 946-958.
- [10] WESTERMANN D, RUTSCHOW S, VAN L S, et al. Inhibition of p38 mitogen-activated protein kinase attenuates left ventricular dysfunction by mediating pro-inflammatory cardiac cytokine levels in a mouse model of diabetes mellitus [J]. *Diabetologia*, 2006, 49(10): 2507-2513.

收稿日期: 2015-04-10

黄三七化学成分的研究

柳茜, 郑丹俊, 莫建霞, 甘礼社, 周长新* (浙江大学药学院现代中药研究所, 杭州 310058)

摘要: 目的 研究黄三七的化学成分。方法 采用多种色谱方法对黄三七全草的乙醇提取物进行分离纯化, 并应用现代波谱技术对得到的化合物进行结构鉴定。结果 共分离得到 6 个环菠萝蜜烷型三萜类化合物, 分别鉴定为 cimilactone A(1)、23-Epi-26-deoxyactein(2)、soulieosides I(3)、neocimicigenoside B(4)、asiaticoside A(5)、25-O-acetylcimigenol-3-O- β -D-xylopyranoside(6)。结论 环菠萝蜜烷型三萜类化合物是黄三七的特征性成分, 化合物 1、4 和 5 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 黄三七; 化学成分; 环菠萝蜜烷型三萜

中图分类号: R284.1, R917.101

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2015)10-1165-05

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2015.10.002

基金项目: 国家自然科学基金(21372198)

作者简介: 柳茜, 女, 硕士生 Tel: (0571)88208457 E-mail: liuqian_19890212@163.com

E-mail: liuqian_19890212@163.com

*通信作者: 周长新, 男, 博士, 副教授

Tel:

(0571)88208457 E-mail: zhouchx10@zju.edu.cn

Study on the Chemical Constituents from *Souliea Vaginata* (Maxim.) Franch

LIU Qian, ZHENG Danjun, MO Jianxia, GAN Lishe, ZHOU Changxin* (Institute of Modern Chinese Medicine, College of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study the chemical constituents of the ethanol extract from the plant *Souliea vaginata* (Maxim.) Franch. **METHODS** The chemical constituents were isolated by multi-chromatographic methods as silica gel, macroporous resin, MCI, Sephadex LH-20, C₁₈-reversed-phase chromatography. The structures were identified on the basis of chemical methods and spectroscopic evidence. **RESULTS** Six cycloartane triterpenoid compounds were isolated and identified as cimilactone A (1), 23-Epi-26-deoxyactein (2), soulieosides I (3), neocimicigenoside B (4), asiaticoside A (5), 25-O-acetylcimigenol-3-O-β-D-xylopyranoside (6). **CONCLUSION** Cycloartane triterpenoids existed as characteristic constituents in *Souliea vaginata* (Maxim.) Franch. Compound 1, 4 and 5 were separated from this species for the first time.

KEY WORDS: *Souliea vaginata* (Maxim.) Franch; chemical constituents; cycloartane triterpenoids

黄三七 [*Souliea vaginata* (Maxim.) Franch] 为毛茛科升麻族黄三七属多年生草本植物, 在我国分布于西藏东南部、云南西北部、四川西部、青海东部、甘肃南部、陕西南部。生长于海拔 2 800~4 000 米的山地林中、林缘或草坡中, 在缅甸北部、不丹、锡金也有分布。其根状茎可供入药, 主要用于治疗眼结膜炎、口腔炎、咽炎、肠炎、痢疾等症^[1]。文献报道从黄三七中已分离出三萜皂苷、生物碱、有机酸等多种成分^[2-3]。现代药理研究表明, 其中的环菠萝蜜烷型三萜皂苷具有广泛的药理学活性, 其活性涉及到解热、镇痛、抗炎、抗风湿、抗肿瘤、抑制核苷转运、抗骨质疏松、心血管和免疫学等领域^[4]。为了充分利用和合理开发资源, 本研究对黄三七全草进行了化学成分的研究, 从其乙醇提取物乙酸乙酯部位中分离得到了 6 个化合物, 均为特征性的环菠萝蜜烷型三萜类, 其中化合物 1、4 和 5 为首次从该属植物中分离得到, 结构式见图 1。

1 仪器与试剂

EX-1600 型高效液相色谱仪(上海伍丰科学仪器有限公司); amaZon speed ETD 离子阱质谱仪(德国 BRUKER 公司); AVANCE III 500 MHz 核磁共振仪(德国 BRUKER 公司); EYELAN-1000 型旋转蒸发仪(日本 EYELA 公司); DZF-6050 真空干燥箱(上海精宏); BSZ-100 自动部分收集器(上海沪西分析仪器厂有限公司); FA2004 电子天平(上海衡平仪器仪表厂)。

黄三七全草于 2010 年 8 月采自陕西太白山, 由浙江大学药学院莫建霞高级实验师鉴定。硅胶填料(100~200 目、200~300 目、300~400 目, 青岛海洋化工厂); RP-18 反相硅胶填料(FUJI YSIA CHEMICAL LTD); GF₂₅₄ 高效薄层层析板(青岛海

洋化工厂); Sephadex LH-20 凝胶填料(法玛希亚公司); D101 大孔树脂填料(安徽三星树脂科技有限公司); 甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷、石油醚、环己烷等常用柱色谱试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 提取和分离

黄三七干燥全草 5 kg, 粉碎后用 70% 的乙醇于室温浸泡提取 3 次, 每次 7 d, 合并 3 次提取液, 减压回收溶剂得到浸膏 585 g。将浸膏用水混悬, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 得到石油醚部分 35 g、乙酸乙酯部分 300 g、正丁醇部分 200 g。用大孔树脂柱对乙酸乙酯萃取部位进行初步分离, 以 10%~95% 乙醇梯度洗脱, 以硅胶薄层色谱检测, 合并相同或相近的流分, 得到 A~H 8 个流分。其中 A 流分 19.1 g, 经硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷: 甲醇梯度洗脱, 得到 A1~A4 4 个流分。A1 流分 102.8 mg 经 HPLC 分离, 以 65% 甲醇为流动相, 分离得到化合物 1(19.5 mg) 和化合物 2(42.1 mg)。A2 流分 6.2 g, 经硅胶柱色谱分离, 以环己烷-丙酮梯度洗脱, 得到的流分再经过 RP-18 反相硅胶柱色谱, 以 60% 甲醇洗脱得到化合物 3(120.2 mg)。A3 流分 521.1 mg 经硅胶柱色谱分离, 以环己烷-丙酮梯度洗脱得到化合物 4(90.4 mg)。A4 流分 497.3 mg 先经 Sephadex LH-20 柱色谱, 再经硅胶柱色谱分离, 以环己烷-丙酮梯度洗脱, 得到的流分再经 RP-18 反相硅胶柱色谱, 以 60% 甲醇为流动相, 分离得到化合物 5(22.1 mg) 和化合物 6(24.8 mg)。

2.2 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末, 分子式 C₃₃H₅₀O₉, ESI-MS(+) *m/z*: 613.58[M+Na]⁺, 591.17[M+H]⁺, 确定其分子量为 590。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N)

δ : 5.07(1H, dd, $J=8.9, 3.5$ Hz, H-12), 4.86(1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'), 4.81(1H, dd, $J=13.6, 6.9$ Hz, H-16), 4.58(1H, dd, $J=11.2, 5.2$ Hz, H-5'b), 4.25(1H, m, H-4'), 4.18(1H, t, $J=8.2$ Hz, H-3'), 4.05(1H, t, $J=8.2$ Hz, H-2'), 3.75(1H, t, $J=11.2$ Hz, H-5'a), 3.47(1H, dd, $J=4.2, 11.7$ Hz, H-3), 2.11(3H, s, -OAc), 1.32(3H, s, 29-Me), 1.25(3H, s, 18-Me), 1.02(3H, s, 30-Me), 0.97(3H, d, $J=6.3$ Hz, 21-Me), 0.85(3H, s, 28-Me), 0.56(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19), 0.20(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 32.4(C-1), 30.4(C-2), 88.5(C-3), 41.7(C-4), 47.4(C-5), 20.6(C-6), 26.1(C-7), 46.4(C-8), 20.1(C-9), 27.3(C-10), 36.9(C-11), 77.1(C-12), 49.0(C-13), 48.7(C-14), 44.2(C-15), 80.9(C-16), 54.1(C-17), 13.7(C-18), 30.1(C-19), 27.3(C-20), 22.4(C-21), 39.0(C-22), 174.2(C-23), 20.0(C-28), 26.1(C-29), 15.8(C-30), 108.0(C-1'), 76.1(C-2'), 79.1(C-3'), 71.7(C-4'), 67.6(C-5') 171.1(Ac, -C=O), 21.9(Ac, Me)。以上波谱数据与文献[5]报道基本一致, 故鉴定化合物 **1** 为 12 β -acetoxy-3 β -O-D-xylopyranosyloxy-24,25,26,27-tetranor-9,19-cyclolanost-16,23-lactone, 即为 cimilactone A。

化合物 **2**: 白色粉末, 分子式 $\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{O}_{10}$, ESI-MS(+) m/z : 683.94[M+Na] $^+$; ESI-MS(-) m/z : 695.33[M+Cl] $^-$, 确定其分子量为 660。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.11(1H, dd, $J=8.8, 3.6$ Hz, H-12), 4.85(1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'), 4.38(1H, dd, $J=10.7, 5.1$ Hz, H-5'b), 4.24(1H, m, H-4'), 4.23(1H, br.d, $J=6.7$ Hz, H-16), 4.18(1H, t, $J=8.7$ Hz, H-3'), 4.06(1H, d, 10.3 Hz, H-26a), 4.04(1H, t, $J=8.0$ Hz, H-2'), 3.75(1H, t, $J=10.7$ Hz, H-5'a), 3.68(1H, s, H-24), 3.63(1H, d, $J=10.3$ Hz, H-26b), 3.45(1H, dd, $J=11.6, 4.2$ Hz, H-3), 2.14(3H, s, -OAc), 1.47(3H, s, 27-Me), 1.42(3H, s, 18-Me), 1.31(3H, s, 29-Me), 1.01(3H, d, $J=6.6$ Hz, 21-Me), 0.99(3H, s, 30-Me), 0.84(3H, s, 28-Me), 0.18(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19a), 0.51(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 32.4(C-1), 30.4(C-2), 88.5(C-3), 41.7(C-4), 47.4(C-5), 20.8(C-6), 26.1(C-7), 46.1(C-8), 20.6(C-9), 27.2(C-10), 37.1(C-11), 77.5(C-12), 49.2(C-13), 48.3(C-14), 45.0(C-15), 75.0(C-16), 57.0(C-17),

14.0(C-18), 29.9(C-19), 23.7(C-20), 22.1(C-21), 38.0(C-22), 106.4(C-23), 63.0(C-24), 62.7(C-25), 68.6(C-26), 14.7(C-27), 20.1(C-28), 26.1(C-29), 15.8(C-30), 108.1(C-1'), 76.1(C-2'), 79.1(C-3'), 71.7(C-4'), 67.6(C-5'), 171.0(Ac, -C=O), 21.1(Ac, -Me)。以上波谱数据与文献[6]报道基本一致, 故鉴定化合物 **2** 为 23-Epi-26-deoxyactein。

化合物 **3**: 白色粉末, 分子式 $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{O}_9$, ESI-MS(+) m/z : 619.48[M+H] $^+$; ESI-MS(-) m/z : 653.46[M+Cl] $^-$, 确定其分子量为 618。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 4.88(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 4.45(1H, d, $J=5.2$ Hz, H-15), 4.39(1H, dd, $J=11.3, 5.2$ Hz, H-5'b), 4.26(1H, m, H-4'), 4.21(1H, dd, $J=11.5, 4.0$ Hz, H-16), 4.18(1H, t, $J=8.0$ Hz, H-3'), 4.06(1H, t, $J=8.0$ Hz, H-2'), 4.05(1H, d, $J=10.3$ Hz, H-26b), 3.76(1H, t, $J=11.3$ Hz, H-5'a), 3.60(1H, d, $J=10.3$ Hz, H-26a), 3.54(1H, s, H-24), 3.52(1H, dd, $J=11.7, 4.3$ Hz, H-3), 1.44(3H, s, 27-Me), 1.32(3H, s, 29-Me), 1.31(3H, s, 18-Me), 1.27(3H, s, 28-Me), 1.05(3H, s, 30-Me), 0.98(3H, d, $J=6.5$ Hz, 21-Me), 0.50(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19b), 0.26(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19a)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 33.0(C-1), 30.7(C-2), 88.9(C-3), 41.8(C-4), 47.9(C-5), 21.5(C-6), 26.6(C-7), 49.4(C-8), 21.2(C-9), 27.0(C-10), 26.8(C-11), 34.5(C-12), 45.0(C-13), 48.4(C-14), 84.7(C-15), 84.3(C-16), 55.3(C-17), 21.4(C-18), 31.1(C-19), 24.0(C-20), 20.7(C-21), 38.1(C-22), 106.8(C-23), 62.9(C-24), 62.5(C-25), 68.4(C-26), 14.7(C-27), 13.2(C-28), 26.2(C-29), 15.9(C-30), 108.1(C-1'), 76.1(C-2'), 79.1(C-3'), 71.7(C-4'), 67.6(C-5')。以上波谱数据与文献[7]报道的基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为 12-deacetyloxy-15-hydroxy-23-epi-26-deoxyactein, 命名为 soulieosides I, 即黄三七皂苷 I。

化合物 **4**: 白色针晶, 分子式 $\text{C}_{37}\text{H}_{58}\text{O}_{10}$, ESI-MS(+) m/z : 1347.53 [2M+Na] $^+$; ESI-MS(-) m/z : 707.28[M+COOH] $^-$, 确定其分子量为 662。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.19(1H, t, $J=7.7$ Hz, H-24), 4.89(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 4.57(1H, q, $J=8.5$ Hz, H-23), 4.38(1H, dd, $J=11.2, 5.2$ Hz, H-5'a), 4.25(1H, m, H-4'), 4.18(1H, t, $J=8.7$ Hz, H-3'), 4.06(1H, t, $J=8.2$ Hz, H-2'), 3.75(1H, t, $J=10.7$ Hz, H-5'a), 3.54(1H, dd, $J=11.7, 4.3$ Hz, H-3), 2.11(3H,

s, -OAC), 1.78(3H, s, 27-Me), 1.40(3H, s, 26-Me), 1.33(3H, s, 29-Me), 1.20(3H, s, 18-Me), 1.14(3H, s, 28-Me), 1.08(3H, s, 30-Me), 0.99(3H, d, $J=6.3$ Hz, 21-Me), 0.54(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19a), 0.30(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 32.9(C-1), 30.7(C-2), 89.0(C-3), 41.8(C-4), 48.1(C-5), 21.6(C-6), 26.9(C-7), 49.5(C-8), 20.5(C-9), 27.1(C-10), 26.9(C-11), 34.6(C-12), 41.3(C-13), 47.3(C-14), 83.4(C-15), 106.7(C-16), 62.3(C-17), 20.5(C-18), 31.5(C-19), 26.7(C-20), 21.1(C-21), 30.4(C-22), 68.1(C-23), 75.5(C-24), 75.7(C-25), 27.1(C-26), 34.4(C-27), 12.4(C-28), 26.2(C-29), 15.9(C-30), 108.1(C-1'), 76.1(C-2'), 79.1(C-3'), 71.7(C-4'), 67.6(C-5'), 171.0(Ac, -C=O), 21.1(Ac, -Me)。以上的波谱数据与文献[8]报道的基本一致, 故鉴定化合物 4 为 neocimicigenoside B。

化合物 5: 白色无定型粉末, 分子式 $\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{O}_9$, ESI-MS(+) m/z : 667.64[M+Na] $^+$; ESI-MS(-) m/z : 679.97[M+Cl] $^-$, 确定其分子量为 644。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 4.87(1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'), 4.37(1H, dd, $J=11.2, 5.1$ Hz, H-5'a), 4.27(1H, m, H-16), 4.24(1H, m, H-4'), 4.18(1H, t, $J=8.7$ Hz, H-3'), 4.05(1H, t, $J=8.2$ Hz, H-2'), 3.76(1H, t, $J=10.7$ Hz, H-5'b), 3.49(1H, dd, $J=11.7, 4.3$ Hz, H-3), 2.18(3H, s, -OAC), 1.32(3H, s, 29-Me), 1.24(3H, s, 18-Me), 1.16(3H, d, $J=6.4$ Hz, 21-Me), 1.15(3H, d, $J=6.8$ Hz, 26-Me), 1.14(3H, d, $J=6.8$ Hz, 27-Me), 1.04(3H, s, 30-Me), 0.90(3H, s, 28-Me), 0.62(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19), 0.21(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 32.5(C-1), 30.4(C-2), 88.5(C-3), 41.7(C-4), 47.5(C-5), 21.0(C-6), 26.2(C-7), 47.0(C-8), 21.3(C-9), 27.6(C-10), 36.9(C-11), 77.3(C-12), 49.4(C-13), 48.5(C-14), 46.1(C-15), 76.1(C-16), 52.3(C-17), 13.2(C-18), 30.6(C-19), 26.0(C-20), 24.9(C-21), 116.6(C-22), 150.6(C-23), 200.9(C-24), 35.4(C-25), 19.0(C-26), 19.0(C-27), 21.7(C-28), 26.3(C-29), 15.8(C-30), 108.1(C-1'), 76.1(C-2'), 79.1(C-3'), 71.7(C-4'), 67.6(C-5'), 171.2(Ac, -C=O), 20.8(Ac, -Me)。其波谱数据与文献[9]报道的化合物基本一致, 故鉴定化合物 5 为 16 β -23-epoxy-12 β -acetoxo-22,23-didehydro-24-one-25-

hydro-9,19-cyclolanostane, 即为 asiaticoside A。

化合物 6: 白色针晶, 分子式 $\text{C}_{37}\text{H}_{58}\text{O}_{10}$, ESI-MS(+) m/z : 685.56[M+Na] $^+$, 确定其分子量为 662。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 4.89(1H, d, $J=7.6$ Hz, H-1'), 4.61(1H, d, $J=9.0$ Hz, H-23), 4.39(1H, dd, $J=10.8, 5.2$ Hz, H-5'a), 4.27(1H, s, H-15), 4.25(1H, m, H-4'), 4.19(1H, t, $J=8.7$ Hz, H-3'), 4.13(1H, s, H-24), 4.06(1H, t, $J=8.0$ Hz, H-2'), 3.76(1H, t, $J=10.8$ Hz, H-5'b), 3.54(1H, dd, $J=11.7, 4.3$ Hz, H-3), 1.97(3H, s, Me-OAC), 1.68(3H, s, 26-Me), 1.70(3H, s, 27-Me), 1.34(3H, s, 29-Me), 1.20(3H, s, 28-Me), 1.15(3H, s, 18-Me), 1.08(3H, s, 30-Me), 0.85(3H, d, $J=6.5$ Hz, 21-Me), 0.53(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19a), 0.29(1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 32.9(C-1), 30.6(C-2), 88.9(C-3), 41.8(C-4), 47.8(C-5), 21.5(C-6), 26.8(C-7), 49.1(C-8), 20.5(C-9), 26.9(C-10), 27.1(C-11), 34.5(C-12), 42.3(C-13), 48.0(C-14), 80.4(C-15), 112.8(C-16), 59.9(C-17), 20.0(C-18), 31.4(C-19), 24.4(C-20), 20.0(C-21), 38.4(C-22), 72.1(C-23), 87.1(C-24), 83.6(C-25), 21.9(C-26), 23.9(C-27), 12.2(C-28), 26.2(C-29), 15.9(C-30), 108.0(C-1'), 76.1(C-2'), 79.0(C-3'), 71.7(C-4'), 67.7(C-5'), 170.6(Ac, -C=O), 22.8(Ac, -Me)。以上的波谱数据与文献[10]报道的基本一致, 故鉴定化合物 6 为 25-O-acetylcimigenol-3-O- β -D-xylopyranoside, 即 25-O-乙酰升麻醇木糖苷。

3 讨论

本文对黄三七的化学成分进行了较深入的研究, 其主要化学成分为环菠萝蜜烷型三萜皂苷。已有研究证明该类成分也是黄芪^[11]、升麻^[12]等中药的主要成分, 具有良好的保肝作用。本研究首次从该植物中发现一个 16,23, 16,25 双氧环型环菠萝蜜烷型三萜皂苷(化合物 4), 属于 neocimicigenoside 亚型, 自然界中该母核结构的化合物非常罕见, 仅在总状升麻(*Cimicifuga romose*)和类叶升麻(*Actaea asiatica*)中有报道^[13]。化合物 1 和化合物 5 也为首次从该植物中分离得到, 它们曾分别从类叶升麻属(*Actaea*)和升麻属(*Cimicifuga*)植物中被分离鉴定^[5,9], 本研究结果从植物化学分类学上说明黄三七属(*Souliea*)植物与类叶升麻(*Actaea*)属及升麻属(*Cimicifuga*)植物在升麻族下可能存在较近的亲缘关系。

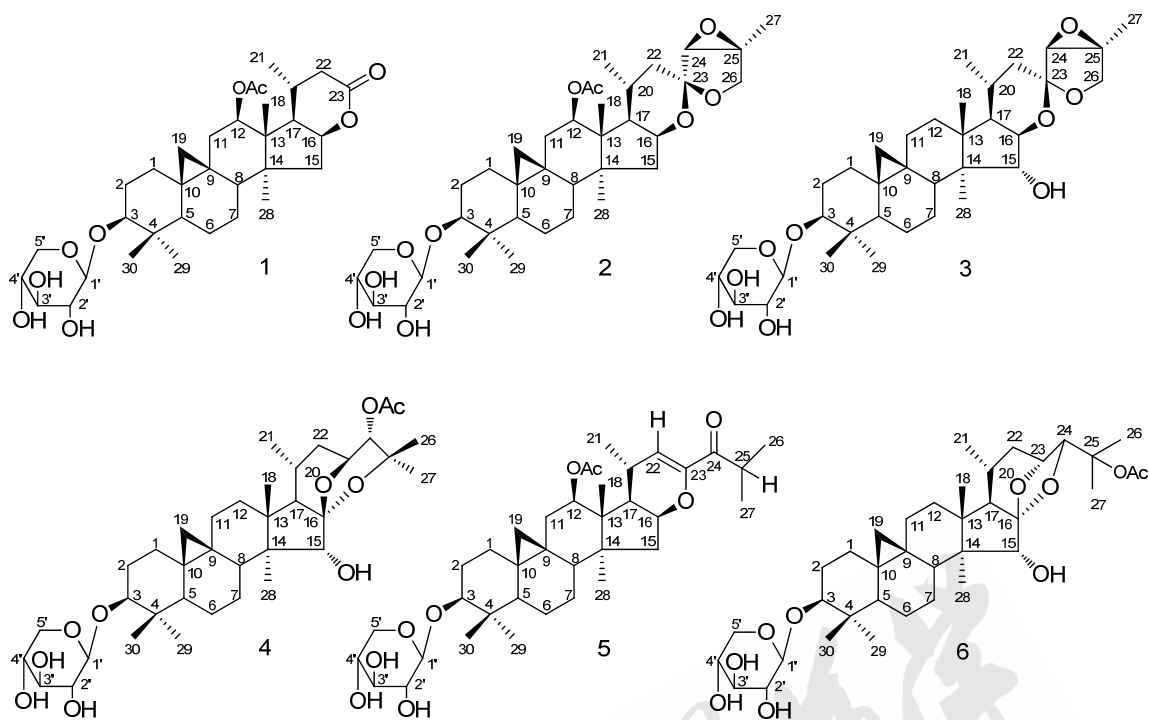


图 1 化合物的结构

Fig. 1 Structures of isolated compounds

环菠萝蜜烷型三萜类化合物在抗肝损伤方面表现出明显的构效关系^[14]。由于其侧链可以本身或与 D 环取代基衍生、缩合成多种类型衍生物，母核上往往有多个含氧取代基，立体化学多变，化学结构类型丰富，因此，对该类化合物进行持续深入的研究具有重要的科学意义。

REFERENCES

- [1] 中国植物志[S]. 1979: 91-93.
- [2] ZHOU L, YANG J S, TU G Z. Study on identification of saponins from *Souliea vaginata* [J]. Chin Pharm J(中国药学杂志), 2005, 40(18): 1375-1377.
- [3] ZHOU L. Studies on the chemical constituents and bioactivities of medicinal plant *Souliea vaginata* and *Piper Hancei* [D]. Peking: Union Medical College(中国协和医科大学), 2004.
- [4] 刘勇, 陈迪华, 陈雪松. 升麻属植物的化学、药理与临床研究进展[J]. 国外医药·植物药分册, 2001, 16(1): 55-58.
- [5] LIU Y, CHEN D, SI J, et al. Two new cyclolanostanol xylosides from the aerial parts of *Cimicifuga dahurica* [J]. J Nat Prod, 2002, 65(10): 1486-1488.
- [6] CHEN S N, LI W, FABRICANT D S, et al. Isolation, structure elucidation, and absolute configuration of 26-deoxyactein from *Cimicifuga racemosa* and clarification of nomenclature associated with 27-deoxyactein [J]. J Nat Prod, 2002, 65(4): 601-605.
- [7] ZHOU L, YANG J S, TU G Z, et al. Cyclolanostane triterpene glycosides from *Souliea vaginata* [J]. Chem Pharm Bull, 2006, 54(6): 823-826.
- [8] MIMAKI Y, NADAOKA I, YASUE M, et al. Neocimicigenosides A and B, cycloartane glycosides from the rhizomes of *Cimicifuga racemosa* and their effects on CRF-stimulated ACTH secretion from AtT-20 cells [J]. J Nat Prod, 2006, 69(5): 829-832.
- [9] GAO J, HUANG F, ZHANG J, et al. Cytotoxic cycloartane triterpene saponins from *Actaea asiatica* [J]. J Nat Prod, 2006, 69(10): 1500-1502.
- [10] KUSANO A, SHIBANO M, KITAGAWA S, et al. Studies on the constituents of *Cimicifuga* species. XV. Two new diglycosides from the aerial parts of *Cimicifuga simplex* Wormsk. [J]. Chem Pharm Bull, 1994, 42(9): 1940-1943.
- [11] SUN W Y, WEI W, GUI S Y, et al. Protective effect of extract from *Paeonia lactiflora* and *Astragalus membranaceus* against liver injury induced by bacillus calmette-guérin and lipopolysaccharide in mice [J]. Basic Clin Pharmacol Toxicol, 2008, 103(2): 143-149.
- [12] TIAN Z, XIAO P G, WEN J, et al. Review of bioactivities of natural cycloartane triterpenoids [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2006, 31(8): 625-629.
- [13] 高璟春. 类叶升麻的药用亲缘学意义研究[D]. 北京: 中国协和医科大学, 2007.
- [14] BANSKOTA A H, TEZUKA Y, ADNYANA I K, et al. Hepatoprotective effect of *Combretum quadrangulare* and its constituents [J]. Biol Pharm Bull, 2000, 23(4): 456-460.

收稿日期: 2015-03-31