

因素^[9-10], 实验结果表明凝血酶体外诱导人血小板活化过程中 P_s表达增高 ($P < 0.05$), 而 LK 高剂量组能够显著抑制人血小板 P_s表达 ($P < 0.01$), LK 中剂量组也能抑制人血小板 P_s表达 ($P < 0.05$)。

综上所述, 在凝血酶体外诱导大鼠和人血小板活化过程中, 大鼠血小板胞浆游离钙离子、JNK1 以及人血小板 P_s均参与了血小板的活化, 并且 LK 高、中剂量组能够明显抑制三者的表达, 但 LK 对大鼠血小板胞浆游离 $[Ca^{2+}]_i$ 、JNK 的磷酸化以及对人血小板 P_s表达抑制作用的各个环节还需要进一步深入研究。

REFERENCES

[1] NESBITT W S, GIULIANO S, KULKARNI S, *et al*. Intercellular calcium communication regulates platelet aggregation and thrombus growth [J]. *J Cell Biol*, 2003, 160(7): 1151-1161.
[2] ADAM F, KAUSKOT A, NURDEN P, *et al*. Platelet JNK1 is involved in secretion and thrombus formation [J]. *Blood*, 2010, 115(20): 4083-4092.
[3] GOTO S, TAMURA N, LIM, *et al*. Different effects of various anti-GP IIb-IIIa agents on shear-induced platelet activation and expression of procoagulant activity [J]. *J Thromb Haemost*, 2003, 1(9): 2022-2030.

[4] SUN H L, JIAO J D, PAN Z W, *et al*. The cardioprotective effect and mechanism of umbrokinase [J]. *Acta Pharm Sin* (药理学学报), 2006, 41(3): 247-251.
[5] TANG Y, ZHANG J P. Crystallization and preliminary X-ray analysis of earthworm fibrinolytic enzyme component A from Eisenia [J]. *Acta Crystallographica Section D-Biological crystallography*, 2000, 56(12): 1659-1661.
[6] ROBERTS M, KATSUKI M, TAKAYUKI M, *et al*. P3 receptor blockade fails to prevent intracellular Ca^{2+} release by ET-1 and ar-thrombin [J]. *Am J Physiol Cell Physiol*, 1998, 274(6Pt1): 1456-1465.
[7] SAMER S, YATIN P, ASHIA S, *et al*. Distinct localization and function of 1, 4, 5IP₃ receptor subtype and the 1, 3, 4, 5IP₄ receptor GAP1P4BP in highly purified human platelet membranes [J]. *Blood*, 2000, 95(11): 3412-3422.
[8] ALEXANDRE K, FREDERIC A, ALEXANDRE M, *et al*. Involvement of the MAP kinase JNK1 in thrombus formation [J]. *Blood*, 2007, 20(12): 1450-1459.
[9] WEYRICH A S, MA X, LEFER D J, *et al*. In vivo neutralization of P-selectin protects feline heart and endothelium in myocardial ischemia and reperfusion injury [J]. *J Clin Invest*, 1993, 91(6): 2620-2629.
[10] HAN W, LI W, MIN Y W, *et al*. Relationship among thrombosis, plasma level of nitric oxide and the expression of P-selectin on platelet in patients with atrial fibrillation [J]. *Chin J Cardiac Arrhythmias* (中华心律失常学杂志), 2003, 7(6): 359-362.
(收稿日期: 2010-10-09)

胭脂花化学成分的研究 III

曲功霖¹, 张海鸣², 邓志威³, 孔德云⁴, 耿珠峰³, 杜树山^{2*} (1. 中国中医科学院西苑医院, 北京 100091; 2. 北京师范大学资源学院教育部资源药物工程研究中心, 北京 100875; 3. 北京师范大学分析测试中心, 北京 100875; 4. 上海医药工业研究院中药室, 上海 200040)

摘要: 目的 研究报春花科报春花属植物胭脂花 (*Prinula maximowiczii* Regel) 的化学成分。方法 运用多种色谱方法, 从胭脂花全草中分离得到 9 个化合物, 通过理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 分离得到的化合物结构为: 2-櫻草糖基-5-甲氧基-苯乙酮 (1), 芍药交酯 (2), 4-羟基-苯乙酮 (3), 云杉素 (4), 2-O-β-D-葡萄糖基-4-甲氧基-苯甲酸甲酯 (5), 4-櫻草糖基-苯乙酮 (6), 山柰酚 3-O-(2-O-α-L-鼠李糖基-6-O-β-D-木糖基)-β-D-葡萄糖苷 (7), 山柰酚 3-O-新橘皮糖苷 (8), 槲皮素 3-O-龙胆双糖苷 (9)。结论 化合物 1 为新化合物, 化合物 2~6 9 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 7 8 为首次从胭脂花中分离得到。

关键词: 胭脂花; 2-櫻草糖基-5-甲氧基-苯乙酮; 芳香酸酯苷; 黄酮醇苷

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 1001-2494(2011)02-0093-05

Study on Chemical Constituents of *Prinula maximowiczii* Regel: Part III

QU Gong-lin¹, ZHANG Hai-ming², DENG Zhi-wei³, KONG De-yun⁴, GENG Zhu-feng³, DU Shu-shan^{2*} (1. *Xiyuan Hospital, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100091, China*; 2. *College of Resources Science & Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*; 3. *Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*; 4. *Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai 200040, China*)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study the chemical constituents of *Prinula maximowiczii* Regel. **METHODS** Nine compounds

作者简介: 曲功霖, 男, 博士后 研究方向: 天然药物有效物质基础研究 * 通讯作者: 杜树山, 男, 副教授 研究方向: 中药活性成分研究、中药质量控制及中药新药的研发 Tel: (010) 62208032 E-mail: dushushan@ires.cn

from the aerial part of *P. maximowiczii* were obtained by column chromatography. Their structures were elucidated by spectroscopic data and physicochemical properties. **RESULTS** Nine compounds were isolated and identified as 2-prieverosyl-5-methoxyacetophenone (1), peonolide (2), 4-hydroxyacetophenone (3), picein (4), 2-O-β-D-glucopyranosyl-4-methoxymethylbenzoate (5), 4-prieverosylacetophenone (6), kaempferol 3-O-(2-O-α-L-rhamnopyranosyl-6-O-β-D-xylopyranosyl)-β-D-glucopyranoside (7), kaempferol 3-O-neohesperidoside (8) and quercetin 3-O-gentibioside (9). **CONCLUSION** Compound 1 is a new one. Compound 2-6 and 9 are isolated for the first time from *Primula*. Compound 7 and 8 are obtained from *Primula maximowiczii* Regel for the first time. **KEY WORDS** *Primula maximowiczii* Regel, 2-prieverosyl-5-methoxyacetophenone, aromatic acid ester glycoside, flavonol glycoside

蒙药胭脂花(又名段报春、胭脂报春)为报春花科报春花属植物胭脂花(*Primula maximowiczii* Regel)的全草,生于亚高山草甸上或山地林下、林缘及潮湿腐殖质丰富的地方。在我国分布于东北、内蒙古、河北、山西、陕西、甘肃、青海等地。胭脂花全草作蒙药用(蒙药名:萨都克纳克福),能止痛、祛风,主治癫痫、头痛等症^[1-2]。有关胭脂花化学成分的研究,前文^[3-4]已经报道19个化合物,其中包括16个黄酮醇类化合物和1个芳香酸酯苷。本实验继续报道6个芳香酸酯苷类化合物和3个黄酮醇苷类化合物,其中化合物1为新化合物,化合物2~6、9为首次从该属植物中分离得到,化合物7、8为首次从胭脂花中分离得到。

1 仪器与材料

1.1 仪器

2996 DAD 紫外检测器(Waters公司); Q-TOF micro 质谱仪(BIFLEX III型 MALDI TOF); Avance 500(Bruker A.G.)核磁共振仪(Bruker ¹H-NMR: 500 MHz ¹³C-NMR: 125 MHz)。Waters 1525/2487 高效液相色谱仪(Waters公司)。

1.2 材料

大孔吸附树脂 SP800(日本三菱公司); 柱色谱用硅胶(160~200目)、薄层色谱硅胶板(青岛海洋化工厂); 柱色谱用聚酰胺、聚酰胺薄膜(浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂); Sephadex IH-20(Pharmacia公司); D-无水葡萄糖对照品(批号110833-200503), D-木糖对照品(批号111508-200404), L-鼠李糖对照品(批号11683-200401), 山柰酚对照品(批号110861-200606), 均购自中国药品生物制品检定所; Agilent半制备柱 Zorbax eclipse XDB-C₁₈(9.4 mm × 250 mm, 5 μm)。

除药材提取用工业乙醇外,其余试剂均为分析纯。实验用药材采自河北省张家口市,经中国药品生物制品检定所戴忠博士鉴定为报春花科报春花属植物胭脂花(*Primula maximowiczii* Regel)的全草,标本

保存于北京师范大学教育部资源药物工程研究中心。

2 提取与分离

取干燥胭脂花全草 5.5 kg 粉碎,用体积分数 75% 乙醇回流提取 4 次,合并提取液,滤过,滤液减压浓缩至无醇味。乙醇浓缩液用大孔树脂吸附,依次用蒸馏水及体积分数 10%、30%、50%、95% 乙醇洗脱至基本无色,得到水部分 580 g 体积分数 10% 乙醇部分 106 g 体积分数 30% 乙醇部分 131 g 体积分数 50% 乙醇部分 131 g 体积分数 95% 乙醇部分 80 g。取体积分数 30% 乙醇部分约 120 g 通过常压硅胶柱色谱分离,流动相为乙酸乙酯-甲醇梯度洗脱(1:0 → 10:1 → 7:3 → 5:3 → 1:1 → 0:1),等份接样,薄层检测,合并相同流分,得到 4 个部分。经反复聚酰胺柱、硅胶柱、Sephadex IH-20 和 HPLC 半制备柱色谱,从第 2 部分中得到化合物 1(6 mg)、2(19 mg)、4(6 mg)、6(2 mg); 从第 3 部分中得到化合物 7(7 mg)、8(17 mg)、9(18 mg); 从第 4 部分中得到化合物 3(15 mg)、5(5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 棕黄色粉末, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}}$ nm: 221, 259。HRESIMS 给出分子式 C₂₀H₂₈O₁₂Na(实测值 483.1480 计算值 483.1478), 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据,确定其相对分子质量为 460 分子式为 C₂₀H₂₈O₁₂, 说明该化合物有 7 个不饱和度。

¹H-NMR 数据提示,此化合物结构中存在 1 个由 2 个单糖组成的糖链结构,端基氢: δ 4.83(1H, d, J = 7.0 Hz, H-1'), 4.19(1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'') 表明 2 个单糖均为 β 构型; 以及 1 个甲氧基 δ 3.74(3H, s, H-9), 1 个甲基 δ 2.62(3H, s, H-8)。

¹H-NMR 数据表明,此化合物结构中存在 ABX 偶合系统: δ 7.32(1H, d, J = 9.0 Hz, H-3), 7.12(1H, dd, J = 9.0, 3.0 Hz, H-4), 7.08(1H, d, J = 3.0 Hz, H-6)。

在 HMBIC 谱中观察到 δ 7.32(1H, d, J = 9.0 Hz, H-3) 与 C-1(δ 129.3), C-5(δ 154.3); δ 7.12(1H, dd

$J = 9.0$ 3.0 Hz H-4) 与 C-2 (δ 151.2), C-6 (δ 113.1); δ 7.08 (1H, d $J = 3.0$ Hz H-6) 与 C-2 (δ 151.2), C-4 (δ 120.6), C-7 (δ 199.4) 有相关点。

在 HMQC 谱中观察到 δ 7.08 (1H, d $J = 3.0$ Hz H-6) 与 δ 113.1 (C-6); δ 7.12 (1H, dd $J = 9.0$ 3.0 Hz H-4) 与 δ 120.6 (C-4); δ 7.32 (1H, d $J = 9.0$ Hz H-3) 与 δ 118.5 (C-3) 有相关点。

综合分析 HMBC 和 HMQC 谱, 确定化合物 1 的苯环的 ^1H , ^{13}C 信号归属。

在 HMBC 谱中可以找到 H-1'' (δ 4.19) 与 C-6' (δ 68.7) 有相关点, 并且, 将化合物 1 糖链结构的 ^{13}C -NMR 数据与文献^[4]报道的樱草苷进行比较, 两者一致, 因此推测糖链结构为: *D*-木糖 (1 \rightarrow 6)*D*-葡萄糖, 即樱草糖。

通过 HMBC 和 HMQC 谱推测, 樱草糖连接在苯环的 2 位或者 4 位。

NOESY 谱显示 δ 3.74 (3H, s H-9) 与 δ 7.12 (1H, dd $J = 9.0$ 3.0 Hz H-4) 有相关点, 表明甲氧基连接在 δ 7.12 质子的邻侧, 并且, 在 HMBC 谱中, H-1' (δ 4.38) 与 C-2 (δ 151.2) 有相关点, 因此, 确定樱草糖连接在 C-2。

HMBC 谱显示 H-9 (δ 3.74) 与 C-5 (δ 154.3) 有相关点, 说明甲氧基连接在 C-5。

^{13}C -NMR 数据显示有 20 个碳的信号, 包括 1 个酮基碳 [δ 199.4 (C-7)], 1 个甲氧基碳 [δ 56.0 (C-9)], 1 个甲基碳 [δ 32.5 (C-8)]; 以及 1 个 *D*-木糖和 1 个 *D*-葡萄糖。

单糖的种类通过其水解产物的 TLC 以及水解产物衍生化后的 GC 分析得到证实。

综合以上数据并通过 2D-NMR 对 ^1H , ^{13}C 信号进行归属 (表 1), 确定此化合物的结构为 2-樱草糖基-5-甲氧基-苯乙酮, 为一新化合物。化合物 1 的结构及 HMBC 连接方式见图 1。

化合物 2 棕黄色粉末, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}}$ nm: 224 262, ^1H -NMR (DMSO- d_6) δ 6.78 (1H, d $J = 2.0$ Hz H-3), 6.66 (1H, dd $J = 8.5$ 2.0 Hz H-5), 7.65 (1H, d $J = 8.5$ Hz H-6), 2.57 (3H, s H-8), 3.83 (3H, s H-9), 2-*O*-*G*lucose 5.03 (1H, d $J = 7.5$ Hz H-1'), 3.39 (1H, m, H-2'), 3.35 (m, H-3', 4'), 3.73 (1H, m, H-5'), 3.67 (1H, m, H-6'), 3.96 (1H, d $J = 10.0$ Hz H-6'), 6'-*O*-Xylose 4.15 (1H, d $J = 7.5$ Hz H-1''), 3.08 (1H, t $J = 9.0$ Hz H-2''), 3.35 (m, H-3''), 3.18 (1H, t $J = 10.0$ Hz H-4''), 2.97 (1H, t $J = 10.0$ Hz H-5''), 3.68 (1H, m, H-5''). ^{13}C -NMR (DMSO- d_6)

δ 121.2 (C-1), 159.2 (C-2), 101.3 (C-3), 164.5 (C-4), 108.5 (C-5), 131.8 (C-6), 197.2 (C-7), 32.5 (C-8), 56.0 (C-9), 2-*O*-*G*lucose 100.9 (C-1'), 73.7¹⁾ (C-2'), 76.9²⁾ (C-3c), 701.1³⁾ (C24c), 7611 (C2 5c), 6913 (C26c), 6c*D*-Xylose 10416 (C21d), 7315²⁾ (C22d), 7619¹⁾ (C23d), 6919³⁾ (C24d), 6611 (C25d) [(注: ^{1), 2), 3)} 为可互换的信号]。NMR 数据与文献^[5]报道的化合物芍药花酯一致。

化合物 3: 白色粉末, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}}$ nm: 211, 260, ^1H -NMR (DMSO- d_6) δ 7.86 (2H, d $J = 8.1$ Hz H-2, 6), 6.87 (2H, d $J = 8.1$ Hz H-3, 5), 2.53 (3H, s H-2, 8), ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) δ 127.7 (C-2), 129.8 (C-2,

表 1 化合物 1 的核磁共振谱数据及 HMBC 连接点 (测试溶剂: 二甲基亚砜 d_6)

Tab11 NMR data and key correlations of compound 1 (D in DMSO- d_6)

	No.	δ_{C}	δ_{H}	HMBC
	1	129.3		
	2	151.2		
	3	118.5	7.32 (1H, d $J = 9.0$ Hz)	C2, 5
	4	120.6	7.12 (1H, dd $J = 9.0, 3.0$ Hz)	C2, 6
	5	154.3		
	6	113.1	7.08 (1H, d $J = 3.0$ Hz)	C2, 4, 7
	7	199.4		
	8	32.5	2.62 (3H, s)	C27
	9	56.0	3.74 (3H, s)	C25
D2Glcucose	1c	102.0	4.83 (1H, d $J = 7.0$ Hz)	C22
	2c	73.8 ²⁾	3.31 (1H, m)	
	3c	77.0 ¹⁾	3.55 (1H, m)	
	4c	70.1 ³⁾	3.15 (1H, m)	
	5c	76.8 ¹⁾	3.28 (1H, m)	
	6c	68.7	3.99 (1H, d $J = 10.2$ Hz)	3.55 (1H, m)
D2Xylose	1d	104.3	4.19 (1H, d $J = 7.5$ Hz)	C26c
	2d	73.7 ²⁾	3.06 (1H, t $J = 10.0$ Hz)	
	3d	76.5 ¹⁾	3.28 (1H, m)	
	4d	69.9 ³⁾	3.30 (1H, t $J = 10.2$ Hz)	
	5d	66.1	3.66 (1H, m)	
			2.98 (1H, t $J = 10.0$ Hz)	

注: 通过 2D2NMR 归属碳氢信号; 1), 2), 3) 为可互换的信号

Note: the assignment of these signals were done by 2D2NMR; 1), 2), 3) Assignments may be interchangeable

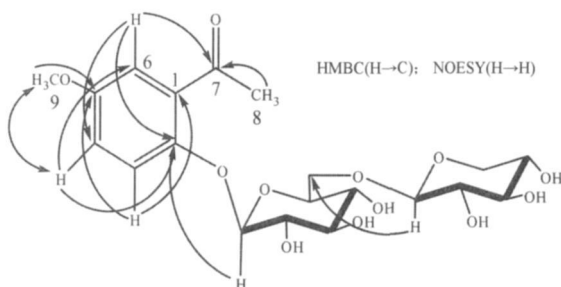


图 1 化合物 1 的结构及 HMBC 连接

Fig1 Key heteros of compound 1

6), 11411(C23 5), 16019(C24), 19512(C27), 2513 (C28)。NMR 数据与文献^[6]报道的化合物 4 羟基 2 苯乙酮一致。

化合物 4 淡黄色粉末, UV K_{\max}^{cOH} nm: 215 267。¹H NMR (DMSO d_6) δ 7192 (2H, d $J = 815$ Hz H 22 6), 7111 (2H, d $J = 910$ Hz H 23 5), 2153 (3H, s H 2 8), 420 X glucose 5101 (1H, d, $J = 715$ Hz H 21c), 2188~ 3178 (m, sugarH), 4119 (1H, d $J = 810$ Hz H 26c)。¹³C NMR (DMSO d_6) δ 13113 (C21), 13017 (C22 6), 11613 (C23 5), 16115 (C24), 19710 (C27), 2619 (C28), 420 X glucose 10012 (C21c), 7315 (C2 2c), 7715 (C23c), 7010 (C24c), 7618 (C2 5c), 6110 (C26c)。NMR 数据与文献^[7]报道的化合物云杉素 (picein) 一致。

化合物 5 淡黄色粉末, UV K_{\max}^{cOH} nm: 220 248。¹H NMR (DMSO d_6) δ 6183 (1H, d $J = 213$ Hz H 2 3), 6167 (1H, dd $J = 815$ 213 Hz H 25), 7168 (1H, d $J = 815$ Hz H 26), 3177 (3H, s H 28), 3181 (3H, s H 29), 220 X glucose 4191 (1H, d $J = 713$ Hz H 21c), 3117~ 4108 (m, sugarH)。¹³C NMR (DMSO d_6) δ 11312 (C21), 15913 (C22), 10210 (C23), 16411 (C2 4), 10814 (C25), 13312 (C26), 16614 (C27), 5214 (C2 8), 5518 (C29), 220 X glucose 10117 (C21c), 7317 (C2 2c), 7618 (C23c), 7012 (C24c), 7613 (C25c), 6111 (C2 6c)。综合以上数据, 推测此化合物结构为 2D 2D 2 葡萄糖基 24 甲氧基 苯甲酸甲酯。通过检索 CA, 仅有文献^[8]提到此结构, 但未报道其 NMR 数据。因此, 通过与前文^[4]报道的樱草苷的 NMR 数据进行比较, 对化合物 5 的 ¹H 和 ¹³C 信号进行了归属。

化合物 6 淡黄色粉末, UV K_{\max}^{cOH} nm: 209 264。¹H NMR (DMSO d_6) δ 7193 (2H, d $J = 910$ Hz H 22 6), 7115 (2H, d $J = 815$ Hz H 23 5), 2153 (3H, s H 2 8), 420 X glucose 4195 (1H, d, $J = 710$ Hz H 21c), 2191~ 3178 (m, sugarH), 3196 (1H, d $J = 1015$ Hz H 26c), 620 Xylose 4117 (1H, d $J = 715$ Hz H 21d), 2191~ 3178 (m, sugarH)。¹³C NMR (DMSO d_6) δ 13016 (C21), 12919 (C22 6), 11516 (C23 5), 16016 (C24), 19612 (C27), 2610 (C28), 420 X glucose 9915 (C21c), 7216 (C22c), 7519 (C23c), 6910 (C24c), 7516 (C25c), 6717 (C26c), 620 Xylose 10313 (C21d), 7218 (C22d), 7519 (C23d), 6910 (C24d), 6511 (C25d)。NMR 数据与文献^[9,10]报道的化合物 4 樱草糖基 苯乙酮一致。Li 等^[9]和 Shao 等^[10]分别将其作为新化合物命名为 bunge iside X, asterbatanoside A。按文章

发表顺序, 此化合物应命名为 bunge iside 2C。

化合物 7 黄色粉末, UV K_{\max}^{cOH} nm: 266 347。ESI MS m/z 72516 [M - H]⁻, 75013 [M + Na + H]⁺, 85116 [M + 2Na + 2K + H]⁺。结合 NMR 数据, 确定其相对分子质量为 726 分子式为 C₃₂H₃₈O₁₉。¹H NMR (DMSO d_6) δ 5196 (1H, s H 26), 6109 (1H, s H 28), 7196 (2H, d $J = 815$ Hz H 22c 6c), 6187 (2H, d $J = 815$ Hz H 23c 5c), 12152 (1H, br s OH), 320 X glucose 5152 (1H, d $J = 715$ Hz H 21d), 3142 (m, H 22d 5d), 3127 (2H, m, H 23d 6d), 3113 (1H, m, H 24d), 3176 (1H, m, H 26d), 220 X rhamnose 5104 (1H, s H 21), 3173 (1H, m, H 22), 3148 (1H, m, H 23), 3114 (1H, m, H 24), 3177 (1H, m, H 25), 0179 (3H, d $J = 612$ Hz H 26), 620 Xylose 3193 (1H, d $J = 616$ Hz H 21d), 3108 (1H, m, H 22d), 3142 (m, H 23d), 3174 (1H, m, H 24d), 2191 (1H, m, H 25d), 3150 (1H, m, H 25d)。¹³C NMR (DMSO d_6) δ 15619 (C22), 13218 (C23), 17617 (C24), 16119 (C2 5), 10017⁽¹⁾ (C26), 16514 (C27), 9419⁽¹⁾ (C28), 15712 (C29), 10213 (C210), 12117 (C21c), 13019 (C22c 6c), 11515 (C23c 5c), 16011 (C24c), 320 X glucose 9818 (C21d), 7717⁽²⁾ (C22d), 7619 (C23d), 7018⁽³⁾ (C2 4d), 7713⁽²⁾ (C25d), 6717 (C26d), 220 X rhamnose 10110 (C21), 7019⁽³⁾ (C22), 7110⁽³⁾ (C23), 7212 (C24), 6817 (C25), 1717 (C26), 620 Xylose 10311 (C21d), 7218 (C22d), 7713⁽²⁾ (C23d), 6716 (C24d), 6511 (C25d) [(通过 2D NMR 归属化合物 7 的碳氢信号; ¹) 宽峰; ², ³) 为可互换的信号]。NMR 数据与文献^[11]报道的化合物山柰酚 3D 2 (2D 2AL 2 鼠李糖基 2D 2D 木糖基) 2D 葡萄糖苷一致。单糖的种类通过化合物 7 水解产物的 TLC 得到证实。

化合物 8 黄色粉末, UV K_{\max}^{cOH} nm: 256 348。¹H NMR (DMSO d_6) δ 6116 (1H, s H 26), 6138 (1H, s H 28), 8102 (2H, d $J = 815$ Hz H 22c 6c), 6188 (2H, d $J = 815$ Hz H 23c 5c), 12163 (1H, br s OH), 320 X glucose 5166 (1H, d $J = 715$ Hz H 21d), 3108~ 3176 (m, sugarH), 220 X rhamnose 5107 (1H, s H 21), 3108~ 3176 (m, sugarH), 0176 (3H, d $J = 710$ Hz H 26)。¹³C NMR (DMSO d_6) δ 15613 (C22), 13311 (C23), 17716 (C24), 16116 (C25), 9817 (C26), 16518 (C27), 9413 (C28), 15619 (C29), 10410 (C210), 12114 (C21c), 13111 (C22c 6c), 11515 (C2 3c 5c), 16013 (C24c), 320 X glucose 9915 (C21d), 7810 (C22d), 7718⁽¹⁾ (C23d), 7016⁽²⁾ (C24c), 7716⁽¹⁾ (C2

5d), 6812 (C26d), 2dD Rhamnose 10110 (C21), 7110²⁾ (C22), 7019²⁾ (C23), 7212 (C24), 6817 (C25), 1717 (C26) (^{1), 2)} 为可互换的信号)。NMR 数据与文献^[12]报道的化合物山柰酚 3D 新橘皮糖苷一致。

化合物 9: 黄色粉末, UV K_{max}^{cOH} nm: 252, 340. ESI-MS m/z : 68819[M + Na + K + H]⁺, 结合 NMR 数据, 确定其相对分子质量为 626 分子式为 C₂₇H₃₀O₁₇。¹H NMR (DM SO₂d₆) δ: 6117 (1H, d, J = 11.5 Hz, H26), 6133 (1H, d, J = 11.5 Hz, H28), 7118 (1H, s, H2c), 6183 (1H, d, J = 7.15 Hz, H25c), 7155 (1H, d, J = 7.15 Hz, H26c), 12161 (1H, br s, 5OH), 3D G lucose: 5139 (1H, d, J = 6.10 Hz, H21d), 2171~5141 (m, sugarH), 6dD 2 G lucose: 4104 (1H, d, J = 6.15 Hz, H21), 2171~5141 (m, sugarH)。¹³C NMR (DM SO₂d₆) δ: 15614 (C22), 13314 (C23), 17714 (C24), 16113 (C25), 9817 (C26), 16412 (C27), 9317 (C28), 15614 (C29), 10411 (C210), 12112 (C21c), 11513 (C22c), 14418 (C23c), 14815 (C24c), 11613 (C25c), 12117 (C26c), 3D G lucose: 10110 (C21d), 7315 (C22d), 7616¹⁾ (C23d), 6918²⁾ (C24d), 7614¹⁾ (C25d), 6812 (C26d), 6dD 2 G lucose: 10312 (C21), 7411 (C22), 7615¹⁾ (C23), 6918²⁾ (C24), 7616¹⁾ (C25), 6018 (C26) (^{1), 2)} 为可互换的信号)。NMR 数据与文献^[12]报道的化合物槲皮素 3D 龙胆双糖苷一致。

致谢: 核磁共振谱由北京师范大学分析测试中心核磁室代测。

REFERENCES

- [1] The editorial board of Chinese material medium. *Chinese Materia Medica* (中华本草) [M]. Vol. 16. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1999. 1202121.
- [2] MA Y Q. *Flora Intramongolica* (内蒙古植物志) [M]. Tomus 5. Hohhot: Typis Intramongolicae Popularis, 1980. 27228.
- [3] QU G L, OUYANG J, KONG D Y, et al. Chemical constituents of *Prinula maximowiczii* Regel [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2007, 38(9): 13082130.
- [4] QU G L, OUYANG J, KONG D Y, et al. Studies on chemical constituents of *Prinula maximowiczii* Regel II [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2008, 43(17): 130021304.
- [5] KUWAJIMA H, SHIBANO N, BABA T, et al. An acetophenone glycoside from *Excoecaria affine* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(1): 2892292.
- [6] SREBOTNIK E, JENSEN K A, KAWA I S, et al. Evidence that ceriporiopsis subvermispora degrades nonphenolic lignin structures by a one-electron oxidation mechanism [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1997, 63(11): 443524440.
- [7] SCHRÖEDER C, LUTTERBACH R, STOECKERT J. Preparative biosynthesis of natural glucosides and fluorogenic substrates for β-glucosidases followed by *in vivo* ¹³C NMR with high density plant cell cultures [J]. *Tetrahedron*, 1996, 52(3): 9252934.
- [8] WAGNER G, KUHMSTEDT H. Phenol glycosides. XVIII. Preliminary hydrolysis of β-D-glucopyranosides of the resorcylic acid series [J]. *Arch Pharm*, 1960, 29(3): 4282441.
- [9] LI J, KADOTA S, KAWATA Y, et al. Constituents of the roots of *Cynanchum bungei* Deene. Isolation and structures of four new glucosides bungeiside A, B, C, and D [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(12): 31332137.
- [10] SHAO Y, LI Y L, ZHOU B N. Phenolic and triterpenoid glycosides from *Aster batangensis* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(6): 159321598.
- [11] FICO G, RODONDI G, FLAMINI G, et al. Comparative phytochemical and morphological analyses of three Italian *Prinula* species [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(12): 168321691.
- [12] KAZUMA K, NODA N, SUZUKI M. Malonylated flavonol glycosides from the petals of *Clitoria tematea* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(2): 2292237.

(收稿日期: 2010202209)

FDA 批准氯解磷定用于儿童有机磷类中毒的抢救

近日, 美国食品药品监督管理局 (FDA) 批准氯解磷定 (氯化派姆) 用于儿童有机磷类化学杀虫剂或化学试剂中毒的抢救治疗。该药物获准的给药方式为静脉注射或肌肉注射。FDA 批准的推荐儿童使用剂量为: 肌肉注射, 体重低于 40 kg 按 15 mg/kg 计, 体重大于 40 kg 者按成人用剂量计; 静脉注射, 按体重 20~50 mg/kg 计, 详细用法用量见该药品的说明书。

FDA 药品审评与研究中心专家表示: 这类药物在紧急状况下用于儿童中毒的抢救已有多年的历史, 此次批准后在该药物的说明书中增加适用于儿童的用量信息能够更好地为医护人员提供指导, 有助于医护人员安全有效地使用这种药物。同时, 对于儿童患者, 在紧急情况下使用静脉注射方式给药存在困难, 新增的肌肉注射的方法可能有助于医护人员更加及时准确地使用该药物。

该药用于成人和儿童的常见不良反应包括: 视力模糊、视物重影、头晕、头痛、困倦、反胃、呼吸困难、心率加快、血压增高。

(编译: 董江萍)