

参芪扶正注射液的化学成分研究

张声源¹, 范春林¹, 王磊¹, 刘学华², 孙学蔚², 叶文才^{1*}

(1. 暨南大学药学院中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632; 2. 丽珠集团利民制药厂, 广东 韶关 512028)

摘要:目的 研究参芪扶正注射液(党参、黄芪)的化学成分,为其质量控制提供物质基础。方法 整方水提液浓缩后利用大孔吸附树脂、硅胶柱色谱、反相键合硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶色谱分离纯化,通过物理化学性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从参芪扶正注射液原料药中分离得到14个化合物,分别鉴定为毛蕊异黄酮(I)、毛蕊异黄酮7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(II)、芒柄花素7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(III)、(6aR,11aR)-9,10-二甲氧基紫檀烷3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(IV)、丁香苷(V)、5-羟甲基糠醛(VI)、(3R)-(-)-2'-羟基-3',4'-二甲氧基异黄酮7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(VII)、(6aR,11aR)-vesticarpin(VIII)、丁香酸葡萄糖苷(IX)、(+)-丁香脂素4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(X)、(Z)-cinnamic acid 8-O-β-D-glucopyranoside(XI)、鸟苷(XII)、腺苷(XIII)和香草酸(XIV)。结论 化合物VII~XIV为首次从参芪扶正注射液中分离得到,化合物VIII、IX和XII在党参属和黄芪属植物中均为首次报道。

关键词: 参芪扶正注射液; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2011)10-1743-05

Chemical constituents of Shenqi Fuzheng Injection

ZHANG Sheng-yuan¹, FAN Chun-lin¹, WANG Lei¹, LIU Xue-hua², SUN Xue-wei², YE Wen-cai^{1*}

(1. Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Limin Pharmaceutical Factory, Lizon Pharmaceutical Group, Shaoguan 512028, China)

ABSTRACT: **AIM** To study the chemical constituents of Shenqi Fuzheng Injection(*Codonopsis Radix*, *Astragali Radix*), supplying chemical standards for its quality control. **METHODS** The water extract was separated and purified by macroporus resin, silica gel, ODS, and Sephadex LH-20 column chromatographies. The structures were elucidated by physicochemical properties and spectroscopic analysis. **RESULTS** Fourteen compounds were isolated, which were identified as calycosin (I), calycosin 7-O-β-D-glucopyranoside (II), formononetin 7-O-β-D-glucopyranoside (III), (6aR,11aR)-9,10-dimethoxypeterocarpan-3-O-β-D-glucopyranoside (IV), syringin(V), 5-hydroxymethyl-2-furfural (VI), (3R)-(-)-2'-hydroxyl-3',4'-dimethoxyisoflavan-7-O-β-D-glucopyranoside (VII), (6aR,11aR)-vesticarpin (VIII), glucosyringic acid (IX), (+)-syringaresinol 4-O-β-D-glucopyranoside (X), (Z)-cinnamic acid 8-O-β-D-glucopyranoside (XI), guanosine (XII), adenosine (XIII), and vanillic acid (XIV). **CONCLUSION** Compounds VII-XIV are isolated from Shenqi Fuzheng Injection for the first time. In addition, compounds VIII, IX, and XII are isolated from genera *Codonopsis* and *Astragalus* for the first time.

KEY WORDS: Shenqi Fuzheng Injection; chemical constituent; structure identification

参芪扶正注射液是以我国传统的扶正补气中药党参、黄芪为原料,经提取有效成分后配制而成的纯中药大输液。该药物由北京中医药大学东直门医院与丽珠集团利民制药厂于1986年开始联合研制,1996

年经卫生部批准试生产,1999年经国家药品监督管理局批准正式生产,主要用于肿瘤疾病的辅助治疗,为中药二类新药。2005年,参芪扶正注射液又获得了增加适应症的临床批件,用于治疗心脑血管疾

收稿日期: 2010-12-27

基金项目: 韶关市产学研合作专项项目(2009C/02)

作者简介: 张声源(1985—),男,硕士生,研究方向为中药活性成分。Tel: (020) 85225734, E-mail: jackyzsy@yeah.net

* 通信作者: 叶文才,教授,博士生导师。Tel: (020) 85228369, E-mail: chywe@yahoo.com.cn

病^[1]。该注射液自1996年上市以来,产生了良好的社会和经济效益。

近年来,中药注射剂的不良反应事件频繁发生,引起了社会对中药注射剂用药安全的广泛关注。这些事件与中药注射液自身的质量有着密切的联系,其中较为突出的问题是药效物质基础不够明确,质量标准有待完善。参芪扶正注射液作为我国首创的纯中药大输液,已在临床应用多年,其疗效确切,毒副作用低,但药效物质基础尚不十分明确^[2]。为阐明参芪扶正注射液的化学成分,同时为其质量控制研究提供物质基础,我们对参芪扶正注射液原料进行了化学成分研究。利用AB-8型大孔吸附树脂、硅胶柱色谱、Sephadex LH-20凝胶色谱和制备液相等方法进行分离纯化,得到了14个化合物,并根据物理化学性质和波谱数据鉴定了它们的结构,分别为毛蕊异黄酮(I)、毛蕊异黄酮7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(II)、芒柄花素7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(III)、(6aR,11aR)-9,10-二甲氧基紫檀烷3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(IV)、丁香苷(V)、5-羟甲基糠醛(VI)、(3R)-(-)-2'-羟基-3',4'-二甲氧基异黄酮7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(VII)、(6aR,11aR)-vesticarpin(VIII)、丁香酸葡萄糖苷(IX)、(+)-丁香脂素4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(X)、(Z)-cinnamic acid 8-O-β-D-glucopyranoside(XI)、鸟苷(XII)、腺苷(XIII)和香草酸(XIV)。化合物VII~XIV为首次从参芪扶正注射液中分离得到,化合物VIII、IX和XII在党参属和黄芪属植物中均为首次报道。

1 仪器与材料

X-5型显微熔点测定仪(未校正);Jasco V-550紫外/可见光谱仪;Jasco FT/IR-480 Plus傅里叶变换红外光谱仪(KBr压片);Jasco P-1020全自动旋光仪;Bruker AV 400超导核磁共振仪;Finnigan LCQ Advantage MAX质谱仪;Agilent 1200分析型高效液相色谱仪;Varian prostar制备型高效液相色谱仪。柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂);Sephadex LH-20柱层析凝胶(Pharmacia公司);硅胶GF₂₅₄薄层预制板(烟台化学工业研究所);RP-18 F₂₅₄薄层预制板和ODS RP-18柱层析材料(Merck公司);所用试剂均为分析纯。参芪扶正注射液原料药浸膏(丽珠集团利民制药厂,批号20090116)。

2 提取与分离

参芪扶正注射液原料药浸膏(1000g)经水分散溶解,上样于AB-8大孔吸附树脂,水-乙醇梯度洗脱,得水及40%、70%、95%乙醇洗脱部分。40%乙

醇洗脱部分(100g)经反复硅胶、Sephadex LH-20、ODS RP-18、制备型高效液相、重结晶等方法分离纯化,分别得到化合物I(10.1mg)、II(200.0mg)、III(100.8mg)、IV(50.2mg)、V(10.6mg)、VI(20.0mg)、VII(60.1mg)、VIII(5.7mg)、IX(8.2mg)、X(9.1mg)、XI(5.5mg)、XII(8.0mg)、XIII(12.3mg)及XIV(6.2mg)。

3 结构鉴定

化合物I:无色针晶(甲醇),mp 230~232℃,ESI-MS *m/z*: 285 [M + H]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 8.99 (1H, br s, 3'-OH), 7.97 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5), 7.05 (1H, br s, H-2'), 6.95 (2H, br s, H-5', H-6'), 6.93 (1H, dd, *J* = 8.8, 2.1 Hz, H-6), 6.86 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 3.79 (3H, s, OCH₃)。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ: 174.5 (C-4), 162.5 (C-7), 157.3 (C-9), 153.0 (C-2), 147.5 (C-4'), 146.0 (C-3'), 127.2 (C-5), 124.7 (C-1'), 123.3 (C-3), 119.6 (C-6'), 116.6 (C-10), 116.4 (C-2'), 115.1 (C-6), 111.9 (C-5'), 102.0 (C-8), 55.6 (OCH₃)。以上数据与文献[3]报道一致,故鉴定化合物I为毛蕊异黄酮。

化合物II:白色粉末(甲醇),mp 221~222℃,ESI-MS *m/z*: 469 [M + Na]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 9.00 (1H, br s, 3'-OH), 8.38 (1H, s, H-2), 8.05 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 7.23 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 7.14 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.2 Hz, H-6), 7.07 (1H, br s, H-2'), 6.95 (2H, br s, H-5', H-6'), 5.42 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, 2''-OH), 5.13 (1H, d, *J* = 4.6 Hz, 3''-OH), 5.10 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-1''), 5.06 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, 4''-OH), 4.60 (1H, t, *J* = 5.6 Hz, 6''-OH), 3.79 (3H, s, OCH₃), 3.71 (1H, dd, *J* = 13.6, 5.2 Hz, H-6''b), 3.50 (1H, m, H-6''a), 3.46 (1H, m, H-5''), 3.33 (1H, m, H-3''), 3.30 (1H, m, H-2''), 3.16 (1H, m, H-4'')。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ: 174.6 (C-4), 161.4 (C-7), 156.9 (C-9), 153.5 (C-2), 147.5 (C-4'), 146.0 (C-3'), 126.9 (C-5), 124.4 (C-3), 123.5 (C-1'), 119.7 (C-6'), 118.5 (C-10), 116.4 (C-2'), 115.6 (C-6), 112.0 (C-5'), 103.4 (C-8), 100.0 (C-1''), 77.2 (C-5''), 76.5 (C-3''), 73.1 (C-2''), 69.6 (C-4''), 60.6 (C-6''), 55.6 (OCH₃)。以上数据与文献[4]报道一致,故鉴定化合物II为毛蕊异

黄酮 7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物Ⅲ: 无色针晶(甲醇), mp 230 ~ 232 °C, Molish 反应呈阳性, ESI-MS m/z : 453 [M + Na]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 8.43 (1H, s, H-2), 8.06 (1H, d, *J* = 8.9 Hz, H-5), 7.54 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2', H-6'), 7.25 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 7.16 (1H, dd, *J* = 8.9, 2.2 Hz, H-6), 7.00 (2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3', H-5'), 5.42 (1H, d, *J* = 4.6 Hz, 2''-OH), 5.12 (1H, d, *J* = 4.6 Hz, 3''-OH), 5.10 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-1''), 5.06 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, 4''-OH), 4.60 (1H, t, *J* = 5.6 Hz, 6''-OH), 3.79 (3H, s, OCH₃), 3.72 (1H, m, H-6''b), 3.50 (1H, m, H-6''a), 3.46 (1H, m, H-5''), 3.34 (1H, m, H-3''), 3.30 (1H, m, H-2''), 3.19 (1H, m, H-4'')。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ: 174.6 (C-4), 161.4 (C-7), 159.0 (C-4'), 157.0 (C-9), 153.6 (C-2), 130.0 (C-2', C-6'), 126.9 (C-5), 124.0 (C-1'), 123.3 (C-3), 118.4 (C-10), 115.6 (C-6), 113.6 (C-3', C-5'), 103.4 (C-8), 100.0 (C-1''), 77.2 (C-5''), 76.5 (C-3''), 73.1 (C-2''), 69.6 (C-4''), 60.6 (C-6''), 55.8 (OCH₃)。以上数据与文献[5]报道一致, 故鉴定化合物Ⅲ为芒柄花素 7-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物Ⅳ: 无色针晶(甲醇), mp 206 ~ 208 °C, [α]_D²⁰ -106.5° (c 1.02, DMSO), ESI-MS m/z : 485 [M + Na]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 7.42 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-1), 7.00 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-7), 6.73 (1H, dd, *J* = 8.6, 2.4 Hz, H-2), 6.55 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-4), 6.53 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-8), 5.63 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, H-11a), 5.28 (1H, d, *J* = 4.9 Hz, 2'-OH), 5.05 (1H, d, *J* = 4.7 Hz, 3'-OH), 4.98 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, 4'-OH), 4.85 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-1'), 4.53 (1H, t, *J* = 5.7 Hz, 6'-OH), 4.28 (1H, dd, *J* = 9.8, 3.3 Hz, H-6α), 3.74 (3H, s, 9-OCH₃), 3.70 (3H, s, 10-OCH₃), 3.65-3.69 (3H, overlap, H-6a, H-6β, H-6'b), 3.45 (1H, m, H-6'a), 3.32 (1H, m, H-5'), 3.27 (1H, m, H-3'), 3.21 (1H, m, H-2'), 3.15 (1H, m, H-4')。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ: 158.5 (C-3), 156.1 (C-4a), 152.7 (C-9), 150.9 (C-11b), 133.4 (C-10), 131.9 (C-1), 121.6 (C-6b), 118.7 (C-7), 114.0 (C-1a), 110.4 (C-2), 105.1 (C-8), 104.0 (C-4), 100.3 (C-1'),

78.2 (C-11a), 77.0 (C-5'), 76.5 (C-3'), 73.1 (C-2'), 69.7 (C-4'), 65.7 (C-6), 60.6 (C-6'), 59.8 (9-OCH₃), 56.1 (10-OCH₃), 39.1 (C-6a)。以上数据与文献[4]报道一致, 故鉴定化合物Ⅳ为(6aR, 11aR)-9,10-二甲氧基紫檀烷-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物Ⅴ: 白色粉末(甲醇), mp 190 ~ 191 °C, ESI-MS m/z : 395 [M + Na]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ: 6.74 (2H, br s, H-3, H-5), 6.54 (1H, d, *J* = 15.9, H-α), 6.32 (1H, m, H-β), 4.86 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-1'), 4.21 (2H, dd, *J* = 5.6, 1.3 Hz, H-γ), 3.85 (6H, s, 2, 6-OCH₃), 3.78 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.4 Hz, H-6'b), 3.66 (1H, dd, *J* = 12.0, 5.2 Hz, H-6'a), 3.47 (1H, m, H-5'), 3.42 (1H, m, H-3'), 3.38 (1H, m, H-2'), 3.21 (1H, m, H-4')。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 154.4 (C-2, C-6), 135.9 (C-1), 135.3 (C-4), 131.3 (C-α), 130.1 (C-β), 105.5 (C-3, C-5), 105.4 (C-1'), 78.4 (C-5'), 77.8 (C-3'), 75.8 (C-2'), 71.4 (C-4'), 63.6 (C-γ), 62.6 (C-6'), 57.1 (2 β-OCH₃)。以上数据与文献[2]报道一致, 故鉴定化合物Ⅴ为丁香苷。

化合物Ⅵ: 黄褐色油状物, ESI-MS m/z : 127 [M + H]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 9.52 (1H, s, CHO), 7.19 (1H, d, *J* = 3.6 Hz, H-3), 6.48 (1H, d, *J* = 3.6 Hz, H-4), 4.67 (2H, s, H-α)。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 177.7 (CHO), 160.9 (C-5), 152.2 (C-2), 123.1 (C-3), 109.9 (C-4), 57.4 (C-α)。以上数据与文献[6]报道一致, 故鉴定化合物Ⅵ为5-羟甲基糠醛。

化合物Ⅶ: 无色针晶(甲醇), mp 147 ~ 149 °C, Molish 反应呈阳性, [α]_D²⁰ -14.8° (c 1.01, DMSO), ESI-MS m/z : 487 [M + Na]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 8.92 (br s, 2'-OH), 7.00 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.78 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-6'), 6.55 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, H-6), 6.47 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.46 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5'), 5.24 (1H, d, *J* = 5.0 Hz, 2''-OH), 5.03 (1H, d, *J* = 4.7 Hz, 3''-OH), 4.97 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, 4''-OH), 4.77 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1''), 4.20 (1H, m, H-2a), 3.97 (1H, dd, *J* = 10.0, 10.0 Hz, H-2b), 3.75 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.69 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.46 (1H, m, H-3), 3.37 (1H, m, H-6''b), 3.31 (1H, m, H-6''a), 3.25 (1H, m, H-

5") , 3.21 (1H , m , H-3") , 3.19 (1H , m , H-2") , 3.13 (1H , m , H-4") , 2.93 (1H , dd , J = 15.9 , 10.5 Hz , H-4 α) , 2.81 (1H , dd , J = 15.8 , 4.9 Hz , H-4 β) 。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆ , 100 MHz) δ : 156.7 (C-7) , 154.5 (C-8a) , 151.6 (C-4') , 148.1 (C-2') , 136.1 (C-3') , 130.0 (C-5) , 121.4 (C-6') , 120.8 (C-1') , 115.8 (C-4a) , 108.8 (C-6) , 103.9 (C-8) , 103.2 (C-5') , 100.7 (C-1") , 77.0 (C-5") , 76.6 (C-3") , 73.2 (C-2") , 69.7 (C-4") , 69.2 (C-2) , 60.7 (C-6") , 60.2 (3'-OCH₃) , 55.6 (4'-OCH₃) , 31.3 (C-3) , 29.7 (C-4) 。以上数据与文献[7]报道一致 ,故鉴定化合物VII为(3*R*)-(+) -2'-羟基-3'-*A'*-二甲氧基异黄酮 7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物VIII: 淡黄色粉末(甲醇) , $[\alpha]_D^{20}$ -76.4° (*c* 1.02 , DMSO) ,ESI-MS *m/z*: 309 [M + Na]⁺ 。¹H-NMR (DMSO-*d*₆ , 400 MHz) δ : 7.28 (1H , d , J = 8.4 Hz , H-1) , 6.73 (1H , d , J = 8.1 Hz , H-7) , 6.48 (2H , m , H-2 , H-8) , 6.27 (1H , d , J = 2.3 Hz , H-4) , 5.48 (1H , d , J = 6.0 Hz , H-11a) , 4.21 (1H , m , H-6 α) , 3.73 (3H , s , OCH₃) , 3.55 (2H , m , H-6 β , H-6a) 。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆ , 100 MHz) δ : 158.9 (C-3) , 156.2 (C-4a) , 149.1 (C-9) , 147.2 (C-10a) , 132.1 (C-1) , 131.1 (C-10) , 121.2 (C-6b) , 114.1 (C-7) , 111.1 (C-11b) , 109.6 (C-2) , 104.8 (C-8) , 102.8 (C-4) , 80.0 (C-11a) , 65.8 (C-6) , 56.2 (OCH₃) , 39.4 (C-6a) 。以上数据与文献[8]报道基本一致 ,并通过2D-NMR予以确证 ,故鉴定化合物VIII为(6*aR* , 11*aR*)-vesticarpin。

化合物IX: 无色针晶(甲醇) , mp 219 ~ 222 °C , Molish 反应呈阳性 ,ESI-MS *m/z*: 383 [M + Na]⁺ 。¹H-NMR (Pyridine-*d*₅ , 400 MHz) δ : 7.78 (2H , br s , H-2 , H-6) , 6.02 (1H , d , J = 7.2 Hz , H-1') , 4.42 (1H , dd , J = 11.8 , 2.6 Hz , H-6'b) , 4.37 (1H , dd , J = 12.0 , 3.5 Hz , H-6'a) , 4.35 (1H , m , H-5') , 4.33 (1H , m , H-3') , 4.30 (1H , m , H-2') , 3.98 (1H , m , H-4') , 3.77 (6H , s , 3 , 5-OCH₃) 。¹³C-NMR (Pyridine-*d*₅ , 100 MHz) δ : 168.7 (COOH) , 153.4 (C-3 , C-5) , 139.7 (C-4) , 127.7 (C-1) , 108.6 (C-2 , C-6) , 104.2 (C-1') , 79.0 (C-5') , 78.5 (C-3') , 76.0 (C-2') , 71.6 (C-4') , 62.6 (C-6') , 56.5 (3 , 5-OCH₃) 。以上数据与文献[9]报道一致 ,故鉴定化合物IX为丁香酸葡萄糖苷。

化合物X: 无色针晶(甲醇) , mp 214 ~ 216 °C , $[\alpha]_D^{20}$ -22.5° (*c* 0.61 , MeOH) ,ESI-MS *m/z*: 603 [M + Na]⁺ 。¹H-NMR (DMSO-*d*₆ , 400 MHz) δ : 8.22 (br s , 4'-OH) , 6.66 (2H , br s , H-2 , H-6) , 6.60 (2H , br s , H-2' , H-6') , 4.86 (1H , d , J = 7.7 Hz , H-1") , 4.67 (1H , d , J = 4.2 , H-7) , 4.62 (1H , d , J = 4.2 , H-7') , 4.19 (2H , m , H-9_{eq} , H-9'_{eq}) , 3.80 (2H , dd , J = 7.4 , 3.7 Hz , H-9_{ax} , H-9'_{ax}) , 3.77 (6H , s , 3' , 5'-OCH₃) , 3.76 (6H , s , 3 , 5-OCH₃) , 3.60 (1H , m , H-6"b) , 3.42 (1H , dd , J = 11.5 , 5.7 Hz , H-6"a) , 3.22 (1H , m , H-5") , 3.18 (1H , m , H-3") , 3.15 (1H , m , H-2") , 3.10 (2H , m , H-8 , H-8') , 3.05 (1H , m , H-4") 。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆ , 100 MHz) δ : 152.6 (C-3' , C-5') , 147.9 (C-3 , C-5) , 137.2 (C-4') , 134.9 (C-4) , 133.8 (C-1') , 131.4 (C-1) , 104.2 (C-2' , C-6') , 103.7 (C-2 , C-6) , 102.7 (C-1") , 85.3 (C-7') , 85.0 (C-7) , 77.1 (C-5") , 76.5 (C-3") , 74.1 (C-2") , 71.2 (C-9') , 71.1 (C-9) , 69.9 (C-4") , 60.9 (C-6") , 56.4 (3' , 5'-OCH₃) , 56.0 (3 , 5-OCH₃) , 53.6 (C-8') , 53.5 (C-8) 。以上数据与文献[4 , 10]报道基本一致 ,故鉴定化合物X为(+)-丁香脂素 4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物XI: 无色针晶(甲醇) ,ESI-MS *m/z*: 349 [M + Na]⁺ 。¹H-NMR (CD₃OD , 400 MHz) δ : 7.80 (2H , d , J = 7.4 Hz , H-2 , H-6) , 7.28 (2H , t , J = 7.5 Hz , H-3 , H-5) , 7.20 (1H , t , J = 7.3 Hz , H-4) , 6.76 (1H , s , H-7) , 5.01 (1H , d , J = 7.6 Hz , H-1') , 3.75 (1H , dd , J = 12.0 , 2.3 Hz , H-6'b) , 3.62 (1H , dd , J = 12.0 , 5.4 Hz , H-6'a) , 3.48 (1H , m , H-2') , 3.41 (1H , m , H-3') , 3.35 (1H , m , H-4') , 3.23 (1H , m , H-5') 。¹³C-NMR (CD₃OD , 100 MHz) δ : 171.8 (C-9) , 149.8 (C-8) , 136.0 (C-1) , 131.0 (C-2 , C-6) , 129.0 (C-3 , C-5) , 128.6 (C-4) , 120.1 (C-7) , 103.7 (C-1') , 78.6 (C-5') , 78.5 (C-3') , 75.7 (C-2') , 71.4 (C-4') , 62.7 (C-6') 。以上数据与文献[11]报道基本一致 ,并通过2D-NMR予以确证 ,故鉴定化合物XI为(*Z*)-cinnamic acid 8-*O*- β -*D*-glucopyranoside。

化合物XII: 白色粉末(甲醇) , mp 238 ~ 239 °C ,ESI-MS *m/z*: 284 [M + H]⁺ 。¹H-NMR (DMSO-*d*₆ , 400 MHz) δ : 10.62 (1H , br s , 1-NH) , 7.93 (1H , s , H-8) , 6.44 (2H , br s , 2-NH₂) , 5.69 (1H , d , J = 6.0 Hz , H-1') , 5.37 (1H , d , J = 6.0 Hz , 2'-

OH), 5.10 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, 3'-OH), 5.02 (1H, t, $J = 5.5$ Hz, 5'-OH), 4.39 (1H, dd, $J = 11.2, 5.8$ Hz, H-2'), 4.08 (1H, dd, $J = 8.4, 4.6$ Hz, H-3'), 3.87 (1H, dd, $J = 8.2, 3.8$ Hz, H-4'), 3.61 (1H, m, H-5'b), 3.52 (1H, m, H-5'a)。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 156.7 (C-6), 153.6 (C-2), 151.3 (C-4), 135.5 (C-8), 116.7 (C-5), 86.3 (C-1'), 85.2 (C-4'), 73.7 (C-3'), 70.3 (C-2'), 61.4 (C-5')。以上数据与文献[12]报道一致,故鉴定化合物XII为鸟苷。

化合物XIII: 黄色粉末(甲醇), mp 234 ~ 235 °C, ESI-MS m/z : 268 [M+H]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 8.34 (1H, s, H-8), 8.12 (1H, s, H-2), 7.31 (2H, br s, NH₂), 5.88 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-1'), 5.41 (1H, d, $J = 6.3$ Hz, 2'-OH), 5.39 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, 3'-OH), 5.15 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, 5'-OH), 4.61 (1H, dd, $J = 11.3, 6.1$ Hz, H-2'), 4.14 (1H, dd, $J = 7.8, 4.7$ Hz, H-3'), 3.96 (1H, dd, $J = 8.0, 3.4$ Hz, H-4'), 3.67 (1H, m, H-5'b), 3.55 (1H, m, H-5'a)。¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 156.1 (C-6), 152.3 (C-2), 149.0 (C-4), 139.8 (C-8), 119.3 (C-5), 87.9 (C-1'), 85.8 (C-4'), 73.4 (C-3'), 70.6 (C-2'), 61.6 (C-5')。以上数据与文献[13]报道一致,故鉴定化合物XIII为腺苷。

化合物XIV: 白色粉末(甲醇), mp 208 ~ 209 °C, ESI-MS m/z : 167 [M-H]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ : 7.55 (2H, m, H-2, H-6), 6.83 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5), 3.88 (3H, s, OCH₃)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ : 170.0 (COOH), 152.7 (C-4), 148.6 (C-3), 125.3 (C-6), 123.1 (C-1), 115.8 (C-5), 113.8 (C-2), 56.4 (OCH₃)。以上数据与文献[14]报道一致,故鉴定化合物XIV为香草酸。

4 结果与讨论

通过查阅文献,可以判断上述14个化合物中来源于党参的有: 化合物V、VI、XI和XIV。来源于黄

芪的有: 化合物I、II、III、IV、VII和X。化合物VIII、IX和XII在党参属和黄芪属植物中均未见报道,根据这些化合物的结构类型和生源合成途径,推测化合物IX来源于党参,而化合物VIII来源于黄芪。以上研究结果为参芪扶正注射液的质量标准制定和药效学研究提供了物质基础。

参考文献:

- [1] 李乃卿,陶德胜,刘东来,等. 参芪扶正注射液的新药研究[J]. 中国中西医结合杂志, 2007, 27(2): 190.
- [2] 吴迪,李行诺,吴立军,等. 参芪扶正注射液的药效成分[J]. 中国现代中药, 2009, 11(8): 19-22.
- [3] 孙精伟,赵明波,屠鹏飞,等. 保元汤中黄酮类成分的分离和结构鉴定[J]. 中草药, 2010, 41(5): 696-700.
- [4] Lee E J, Yean M H, Jung H S, et al. Phytochemical Studies on Astragalus Root (2)-Flavonoids and a Lignan [J]. *Nat Prod Sci*, 2008, 14(2): 131-137.
- [5] Cui Baoliang, Nakamura M, Kinjo J, et al. Chemical constituents of *Astragali semen* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41(1): 178-182.
- [6] Pyo M K, Jin Jingling, Koo Y K, et al. Phenolic and furan type compounds isolated from *Gastrodia elata* and their anti-platelet effects [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(4): 381-385.
- [7] He Zhengquan, Findlay J A. Constituents of *Astragalus membranaceus* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(3): 810-815.
- [8] Kurosawa K, Ollis W D, Redman B T, et al. Vestitol and vesticarpan, isoflavonoids from *Machaerium Vestitum* [J]. *Phytochemistry*, 1978, 17(8): 1413-1415.
- [9] 来国防,王先友,曹建新,等. 水青树茎干中化学成分提取与分离[J]. 河南大学学报, 2010, 40(2): 141-146.
- [10] 冯锋,朱明晓,谢宁. 毛冬青化学成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2008, 43(10): 732-736.
- [11] Lu Yinrong, Sun Yan, Molan A L, et al. Phenolic glycosides of forage legume *Onobrychis viciifolia* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(1): 67-75.
- [12] 李清艳,梁鸿,王邵,等. 苦菜的化学成分研究[J]. 药学报, 2009, 44(9): 1014-1018.
- [13] 吴斌,林文辉. 昙花化学成分的研究[J]. 中国药理学杂志, 2010, 45(7): 496-499.
- [14] Sakushima A, Coskun M, Maoka T. Hydroxybenzoic acids from *Boreava orientalis* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(1): 257-261.