

· 实验研究 ·

维药鹰嘴豆的化学成分研究

李晓静¹, 阿吉艾克拜尔·艾萨², 程 珍², 阿不力米提·艾力², 王玉芹^{3*}

(1. 哈药集团制药六厂, 黑龙江 哈尔滨 150056; 2. 中科院新疆理化技术研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011;

3. 上海中药创新研究中心, 上海 201203)

摘要:目的 研究鹰嘴豆 *Cicer arietinum* 的化学成分。方法 采用多种色谱技术进行分离精制, 通过理化性质和波谱分析进行结构鉴定。结果 从鹰嘴豆中共分离得到 4 个化合物, 其结构鉴定为: 大豆精醇 A (soyasapoginol A, I)、 β -香树脂醇 (II)、 β -谷甾醇 (III) 和大豆皂苷 Bb (soyasaponin Bb, IV)。结论 化合物 I ~ IV 均为首次从鹰嘴豆中分离得到。

关键词: 鹰嘴豆; 皂苷类; 大豆精醇 A; β -香树脂醇

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1674-5515(2010)03-0188-03

Chemical constituents from *Cicer arietinum*LI Xiao-jing¹, A Ji², CHENG Zhen², A Bu², WANG Yu-qin³

(1. The Sixth Factory of Harbin Pharmaceutical Group, Harbin 150056, China; 2. The Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, CAS, Urumqi 830011, China; 3. Shanghai Innovative Research Center of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in *Cicer arietinum* L. **Methods** Various chromatographic techniques were adopted for separation and purification of the constituents, and their structures were identified through analysis of physico-chemical properties and various spectral data. **Results** Four constituents were obtained from *C. arietinum* L. Their structures were determined as soyasapoginol A (I), β -amyrin (II), β -sitosterol (III), and soyasaponin Bb (IV). **Conclusion** The four constituents are isolated from *C. arietinum* L. for the first time.

Key words: *Cicer arietinum* L.; saponins; soyasapoginol A; β -amyrin

鹰嘴豆 *Cicer arietinum* L. 为豆科鹰嘴豆属一年生栽培植物, 别名鸡头豆, 维吾尔语称其为诺胡提 (音译), 其干燥种子既可食用, 又可入药。鹰嘴豆具有很高的营养价值, 是维吾尔族人民喜爱的食品, 同时也是维吾尔族习用药材, 国内外均有报道^[1-3]。鹰嘴豆具有降低胆固醇、降血脂和降血糖作用, 并发现分离的鹰嘴豆皂苷具有降胆固醇作用^[4], 但对鹰嘴豆的化学成分研究未见报道。本实验从鹰嘴豆种子中分得 7 个单体化合物, 经物理常数和光谱数据分

析, 鉴定了其中 4 个化合物的结构, 分别为大豆精醇 A (soyasapoginol A, I)、 β -香树脂醇 (β -amyrin, II)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, III) 和大豆皂苷 Bb (soyasaponin Bb, IV)。这 4 个化合物为首次从鹰嘴豆中分离得到。

1 仪器与材料

Varian—300 核磁共振谱仪 (TMS 内标) (美国 Varian 公司), Agilent 6890—5973 GC/MS 联用仪 (美国 Agilent 公司)。Finnigen LCQ advantage

基金项目 国家科技攻关计划-西部开发项目 (2005BA901A22); 上海市科学技术委员会科研计划国内合作计划 (055458034)

*** 通讯作者** 王玉芹 (1971—), 女, 博士, 高级工程师。研究方向: 中药及天然药物的研究与开发。

Tel: 021-5080717-204, E-mail: yuqinw1230@yahoo.com.cn

LC/MS(美国热电公司)。薄层色谱硅胶 G 和柱色谱硅胶(100~200 目)(青岛海洋化工厂);HPD100 大孔吸附树脂(沧州宝恩化工有限公司)。其他化学试剂均为分析纯。植物样品由新疆理化研究所提供,经新疆理化研究所阿吉艾克拜尔·艾萨老师鉴定为鹰嘴豆 *Cicer arietinum* L. 的干燥种子。

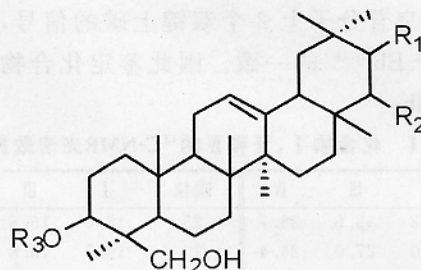
2 提取与分离

鹰嘴豆用打粉机打成 0.5 mm 粗粉,取粗粉 2 kg,以 4 000 mL 80%乙醇回流提取 3 次,每次 2 h,滤过,合并滤液,浓缩得浸膏。浸膏以石油醚萃取后,再以醋酸乙酯萃取,合并石油醚和醋酸乙酯部分,进行硅胶柱色谱,石油醚-丙酮梯度洗脱,得化合物 I、II 和 III。醋酸乙酯萃取后的水层上大孔树脂柱,分别以水及 50%乙醇洗脱,水洗脱部分用正丁醇萃取。正丁醇部分上硅胶柱,以氯仿-甲醇-水(下层)梯度洗脱,得化合物 IV。

3 结构鉴定

化合物 I:白色针晶,Libermann-Burchard 反应呈阳性,Molish 反应阴性,UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm:203,示为皂苷类化合物中的苷元。Shiraiwa 等^[5]的研究表明,豆科植物中天然存在的皂苷类化合物的苷元有以下几种,即大豆精醇 A、B 和 E,结构见图 1。化合物 I ESI⁺-MS m/z : 477 [M+3H]⁺, 459 [M-OH+H]⁺, 441 [M-H₂O+H]⁺, 425 [M-H₂O-OH+H]⁺, 975 [2M+Na]⁺。大豆精醇 A 的分子式为 C₃₀H₅₀O₄,计算平均相对分子质量为 474,与此质谱特征相吻合。推测化合物 I 为大豆精醇 A。化合物 I 的¹³C-NMR 谱中,880.3, 74.5, 79.6 和 64.8 的峰分别归属于 C-3、C-21、C-22 和 C-24,表明在 C-21、C-22 均有羟基取代,与大豆精醇 A 相符^[6]。化合物 I 的¹³C-NMR 数据(表 1)与大豆精醇 A 一致,因此鉴定为大豆精醇 A。

化合物 II:白色针晶, C₃₀H₅₀O, mp 196~198 °C。EI-MS m/z (%): 426 (M, 10), 411 (4), 218 (100), 203 (28), 189 (9), 175 (7), 135 (10), 109 (8), 93 (17), 81 (16), 69 (33), 57 (39)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.18 (1H, t, J = 6.8 Hz), 3.22 (1H, dd, J: 5.6, 3.4 Hz), 1.13 (3H, s), 0.99 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.93 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.87 (3H, s), 0.83 (3H, s), 0.79 (3H, s)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献^[7]报道的 β -香树脂醇一致,GC-MS 符合率 100%,因此鉴定化合物 II 为 β -



大豆精醇 A $R_1=R_2=\text{OH}, R_3=\text{H}$

大豆精醇 B $R_1=R_3=\text{H}, R_2=\text{OH}$

大豆精醇 E $R_1=R_3=\text{H}, R_2=\text{O}$

大豆皂苷 Bb $R_1=\text{H}, R_2=\text{OH}, R_3=\text{GluUA-Gal-Rha}$

图 1 大豆皂苷的苷元及大豆皂苷 Bb 的结构

香树脂醇。

化合物 III:白色粉末, EI-MS m/z : 414 [M]⁺, 396, 329, 303, 273, 255, 213, 145, 81, 55, 43 (100%); ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献^[8]报道的 β -谷甾醇的数据一致。GC-MS 符合率 99%, 因此鉴定化合物 III 为 β -谷甾醇。

化合物 IV:白色无定形粉末, mp 224~226 °C, Libermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应阳性, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 203, 示为皂苷类化合物。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 350 宽带 (-OH), 2 950 (C-H), 1 730 (C=O), 1 640 (C=C), 1 250, 1 040 (C-O)。ESI-MS 仅产生 m/z 942.3 的基峰;是皂苷分子失去一个氢原子的准分子离子峰, m/z 965.5 是分子捕获一个钠离子形成的,表明此分子的相对分子质量为 943.2。大豆皂苷 Bb 的分子式为 C₄₈H₇₈O₁₈, 计算平均相对分子质量为 943.2, 与此质谱特征相吻合^[9], 推测化合物 IV 为大豆皂苷 Bb。化合物 IV 的 ESI-MS 提供了糖链的断裂信息, m/z 797.3 是大豆皂苷 Bb 的分子失去 C-3 位糖链末端的 Rha (146.1) 形成的, 它再失去相邻的 Gal (162.1) 后形成 m/z 636.3; m/z 441.5 是分子失去 C-3 位的 Rh-Gal-GlcUA 糖链和一个 OH 基形成的, 失去的 Rh-Gal-GlcUA 糖链结合钠离子形成 m/z 507.2 离子。化合物 IV 的结构可以从它的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 得到确证: ¹H-NMR (Pyridine-d₅) δ : 0.67 (3H, s, H-28), 0.92 (3H, s, H-30), 0.97 (3H, s, H-23), 1.20 (3H, s, H-26), 1.27 (6H, s, H-25 和 H-29), 1.42 (3H, s, H-27), 1.77 (3H, d, J = 6.0 Hz, RhaC6...-3H); 化合物 IV 的¹³C-NMR (表 1) 中特征信号为 3 个糖基的异头碳信号 δ 105.6, 102.5 和 107.7, 葡萄糖醛酸上的羧基碳信号出现在最低场 δ 172.8; δ 122.4 和

144.7 是皂苷分子上 2 个双键上碳的信号,这些与大豆皂苷 Bb^[5,10] 的一致。因此鉴定化合物 IV 为大豆皂苷 Bb。

表 1 化合物 I、Ⅲ和 IV 的¹³C-NMR 光谱数据

碳位	I	Ⅲ	IV	碳位	I	Ⅲ	IV
1	39.2	38.5	38.7	25	15.0	15.5	16.1
2	26.0	27.0	26.4	26	16.7	16.8	16.9
3	80.3	79.1	91.5	27	26.5	26.0	25.5
4	43.4	38.7	44.8	28	22.6	27.3	28.4
5	55.5	55.1	56.2	29	31.7	33.3	33.3
6	18.2	18.3	18.3	30	18.3	23.6	21.3
7	32.2	32.6	33.2	GlcA-1			107.6
8	40.5	39.6	40.8	2			78.6
9	47.9	47.6	48.4	3			76.8
10	36.1	37.0	36.1	4			74.2
11	24.2	23.4	24.3	5			77.3
12	122.7	121.7	122.4	6			172.8
13	144.5	145.2	144.7	Gal-1			105.6
14	42.2	41.7	42.8	2			78.4
15	26.8	28.4	27.4	3			73.2
16	27.4	26.2	28.5	4			71.8
17	38.5	32.5	38.0	5			77.0
18	43.1	47.2	45.3	6			61.9
19	47.3	46.8	47.0	Rha-1			102.5
20	36.0	31.1	31.5	2			72.3
21	74.5	34.7	42.8	3			73.0
22	79.6	37.2	75.6	4			73.5
23	32.8	28.1	23.0	5			69.0
24	64.8	15.5	63.4	6			19.1

参考文献

- [1] 肖 辉, 张月明, 张文清. 豆粉对糖尿病大鼠血糖血脂的调节作用[J]. 中国临床康复, 2005, 9(27): 99.

- [2] Nestel P, Cehun M, Chronopoulos A. Effects of long-term consumption and single meals of chickpeas on plasma glucose, insulin, and triacylglycerol concentrations [J]. Am J Clin Nutr, 2004, 79: 390.
- [3] Johnson S K, Thomas S J, Hall R S. Palatability and glucose, insulin and satiety responses of chickpea flour and extruded chickpea flour bread eaten as part of a breakfast [J]. Eur J Clin Nut, 2005, 59(2): 169-176.
- [4] Oakenfull D G, Sidhu G S. Prevention of dietary hypercholesterolaemia by chickpea sponins and navy beans [J]. Proc Nutr Soc, 1984, 9: 104.
- [5] Shiraiwa M, Harada K, Okubo K. Composition and structure of group B saponin in soybean seed [J]. Agric Biol Chem, 1991, 55(4): 911-917.
- [6] Shiraiwa M, Kudo S, Shimoyamada M. Composition and structure of group A saponin in soybean seed [J]. Agric Biol Chem, 1991, 55(2): 315-322.
- [7] Seo S, Textuta Y, Tori K, et al. ¹³C-NMR spectra of urs 12-enes and application to structural assignments of components of *Isodon japonicus*: Hara tissue cultures [J]. Tetrahedron Lett, 1975, 93(1): 7-10.
- [8] Kojima H, Sato N, Hatona A, et al. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(7): 2351.
- [9] 谷利伟, 谷文英, 陶冠军. 大豆胚芽中大豆皂苷 B 的分离与鉴定 [J]. 中国粮油学报, 2001, 16(2): 37.
- [10] Sakamoto S, Kuroyanagi M, Ueno A, et al. Triterpenoid saponins from *Sophora subprostrata* [J]. Phytochemistry, 1992, 31(4): 1339-1342.

(收稿日期 2009-12-15)

· 会议报道 ·

天津中草药杂志社负责人参加“中国药学会主办期刊第十六次审读会”

2010年5月12日—14日,“中国药学会主办期刊第十六次审读会”在杭州市召开,天津中草药杂志社出版的《现代药物与临床》、《中草药》、《药物评价研究》3 本期刊负责人出席了会议。中国药学会副理事长、编辑出版工作委员会主任委员袁锡,药学会副秘书长、编辑出版工作委员会副主任委员陈兵,编辑出版工作委员会副主任委员韩凤,学会 20 个主办期刊的主编、编辑部主任、编辑人员及《儿科药》杂志编辑部、《药学服务与研究》杂志编辑部特邀代表共 38 人参加了会议。同时还召开了编辑出版工作委员会扩大会议。

袁锡副理事长作了中国药学会编辑出版工作委员会工作报告。对第十五届审读会被审读期刊进行了促改交流:分别由《药物分析杂志》、《中国新药杂志》、《中国新药与临床杂志》、《现代药物与临床》、《今日药学》5 个编辑部的负责人介绍了接受审读后的促改工作,被审读期刊都按照审读意见进行了改进,并以此为契机建立了内部质量控制的监督、处罚机制。尤其是《现代药物与临床》杂志是审读后变化最大的,设计了刊标与新的封面、国际流行的版式,装帧印刷、载文数量与质量大幅度提高,给人焕然一新的感觉,得到了领导与同行的赞许。在明确了学会主办期刊常用标准、规范及审读重点内容的基础上,审读了《药学学报》、《中国中药杂志》、《中国海洋药物》、《中国药物化学杂志》、《药物评价研究》5 种期刊。由于本次会议采用了审读意见由指定编辑部在会前集中、归纳的方式,所以提高了审读效率,大家就有关问题进行了热烈的讨论,还交流了办刊经验。

在编辑出版工作委员会扩大会议上,与会代表就新闻出版体制改革、期刊网络化、编辑出版工作等方面内容听取了汇报并进行了研讨。最后,袁锡副理事长总结发言,并强调以下几点:1)要认真学习国家关于新闻出版、科技期刊的有关精神,积极适应国家经济发展和文化体制改革的要求,建立有效的管理运行机制,努力打造中国药学会药学期刊的联合舰队。2)积极进行数字化建设,积极参与“科技期刊体制改革与数字化建设试点”课题项目,加快打造中国药学期刊网的平台建设。3)要坚持以社会效益为前提,努力提高经济效益。要积极组织高质量稿源,创办特色栏目,提高编校质量,组织高水平学术活动。4)要加强人才队伍培养,加强懂专业、善经营、会管理的复合型人才队伍建设。

(李红珠)