

刺人参叶中配糖体的化学研究(VI)[△]

白求恩医科大学(长春 130021)

王广树* 徐景达

深圳海王生物工程有限公司长春分公司

张 利

摘 要 继续对刺人参叶的化学成分进行研究又分出一种新皂甙,命名为刺人参甙 S(cirensenoside S)。通过测定理化常数、光谱数据等,鉴定其结构为 3-O-β-D-吡喃葡萄糖基 3β-羟基齐墩果-9(11),12-二烯-28-酸-28-O-α-L-吡喃鼠李糖基(1→4)-β-D-吡喃葡萄糖基(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖甙。

关键词 刺人参 五加科 刺人参甙 三萜皂甙

刺人参 *Oplopanax elatus* Nakai 系五加科植物,前文^[1~3]曾报道了该植物叶中新皂甙的分离与结构鉴定。我们继续研究,又分离出一种新皂甙,命名为刺人参甙 S(cirensenoside S)(简称甙 S)。本文将报道该新化合物的分离和结构鉴定。

刺人参甙 S,白色粉末,Liebermann-Burchard 反应阳性,红外光谱示有羟基(3 420 cm⁻¹)、酯键(1 730 cm⁻¹)和双键(1 630 cm⁻¹)。紫外光谱在 280 nm 处有最大吸收峰,表明有环内共轭双键。酸水解给出葡萄糖、鼠李糖和甙元。甙元为白色针状结晶,分子式为 C₃₀H₄₆O₃,氢谱示有 7 个角甲基,紫外光谱表明有环内共轭双键,碳谱分析表明有 7 个甲基,9 个亚甲基,2 个次甲基,2 个 C=C,1 个羟基和 1 个羧基。所有这些数据表明甙元为含有环内共轭双键的齐墩果烷型五环三萜类化合物。通过与文献报道数据^[3,4]比较分析,该甙元的结构确定为 3β-羟基齐墩果-9(11),12-二烯-28-酸。碳谱比较分析表明刺人参甙 S 为甙元的 C₃、C₂₈双糖链甙。质谱分析表明甙 S 有 3 个葡萄糖和 1 个鼠李糖。选择性酯键裂解甙 S 给出次级甙和甲基-α-L-吡喃鼠李糖基(1→4)-β-D-吡喃葡萄糖基

(1→6)-(α,β)-D-吡喃葡萄糖甙。次级甙酸水解给出甙元和葡萄糖,经碳谱和氢谱数据分析,其结构确定甙元-3-氧-β-D-吡喃葡萄糖甙。偶合常数表明葡萄糖均为 β-构型,鼠李糖为 α-构型。综上所述,刺人参甙 S 的结构确定为 3-氧-β-D-吡喃葡萄糖基 3β-羟基齐墩果-9(11),12-二烯-28-酸-28-氧-α-L-吡喃鼠李糖基(1→4)-β-D-吡喃葡萄糖基(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖甙。

1 仪器与试剂

Kofler 显微熔点测定仪,WZZ 自动指示旋光仪,5DX-FI 红外光谱仪,VG-7070E 双聚焦磁谱仪,Unity-400 核磁共振仪,1106 型元素分析仪,D4020 树脂(南开大学附属化工厂)。硅胶 H,硅胶 G(10~40 μ)(青岛海洋化工厂)。试剂均为分析纯。

2 提取与分离

刺人参(采自吉林省境内)干燥叶(2.5 kg)以甲醇提取,甲醇提取液减压蒸干,得甲醇提取物。此提取物悬浮于水中,用乙醚脱脂,水层通过多孔树脂(D4020)柱层析,用水、70%甲醇、甲醇依次洗脱,得甲醇洗脱物(15.5 g)。此洗脱物经硅胶柱层析(洗脱剂:CHCl₃-MeOH-H₂O,7:3:0.5,v/v)得 5 组

* Address: Wang Guangshu, Berhune Medical University, Changchun

王广树 1963 年生,男,1984 年毕业于黑龙江中医学院中药系,同年考入白求恩医科大学,1987 年取得硕士学位。1991 年考取笹川医学奖学金,赴日留学一年。副教授。专业为天然药物化学,研究方向为三萜皂甙的研究。获国家自然科学基金一项,国家九五攻关计划重大项目一项。近几年主要从事长白山地区五加科植物有效成分的研究,自刺人参、刺楸、无梗五加等植物中分离和鉴定了近 30 种新三萜皂甙,同时还进行三萜皂甙的结构改造,半合成的研究。

△ 国家自然科学基金资助项目

分,再 HPLC 柱层析分离和纯化。从组分 2 (溶剂为 62%MeOH) 得刺人参甙 S (120 mg)。

3 鉴定

甙 S: 白色粉末, mp224℃~226℃, $[\alpha]_D^{25} + 78.6^\circ (c, 0.5, \text{MeOH})$ 。UV λ_{max} nm 280 ($\epsilon = 10,000$)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm $^{-1}$: 3 420 (OH), 1 730 (COOR), 1 630 (C=C)。元素分析 C $_{54}$ H $_{86}$ O $_{22}$ · 3H $_2$ O, 计算值(%): C, 56.84; H, 7.54。实验值(%): C, 56.79; H, 7.58。FAB-MS m/z: 1 085 (M-H) $^-$, 939 (M-methylpentosyl-H) $^-$, 925 (M-hexosyl-H) $^-$, 777 (M-hexosyl-methylpentosyl-H) $^-$, 615 (M-2hexosyl-methylpentosyl-H) $^-$, 453 (M-3hexosyl-methylpentosyl-H) $^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD $_3$ OD) δ : 0.65 (3 H $\times$ 2, s), 0.83, 0.96, 0.98, 1.14, 1.20 (每 3 H, s), 1.52 (3 H, d, J=6 Hz, Me of Rha), 4.50 (1 H, s, anomeric H of Rha), 4.73 (1 H, d, J=7.6, anomeric H of Glc), 5.50 (1 H, d, J=8.2, anomeric H of Glc), 5.49 (1 H, br, C $_{12}$ -H), 5.70 (1 H, br, C $_{11}$ -H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 见表 1。

3.1 酸水解: 甙 S 50 mg 溶于 5% H $_2$ SO $_4$ 溶液中, 水浴 (90℃) 加热 3 h。反应产物用水稀释, 氯仿萃取, 水洗, 干燥 (无水 Na $_2$ SO $_4$), 蒸干, 残渣硅胶柱层析 (氯仿-丙酮, 7:1, v/v) 得甙元, 甲醇水重结晶得白色针状结晶 10 mg, mp290℃~292℃, UV λ_{max} nm: 279 ($\epsilon = 10,000$)。元素分析 C $_{30}$ H $_{46}$ O $_3$, 计算值(%): C, 79.30; H, 10.13。实验值(%): C, 79.23; H, 10.15。EI-MS m/z: 454, 436, 409 等。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$) δ : 0.67, 0.69, 0.78, 0.91, 0.95, 1.12, 1.20 (每 3 H, s), 5.36 (1 H, d, J=5.6 Hz), 5.50 (1 H, d, J=5.6 Hz)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 见表 1。

3.2 选择性酯甙键裂解: 甙 S 40 mg 与适量的无水 LiI、2,6-二甲基吡啶和无水甲醇混合, 通 N $_2$ 气回流 24 h。冷却后, 反应产物用 50% 甲醇稀释, 然后用 Amberlite MB-3 树脂

表 1 刺人参甙 S 及其甙元的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据表

C 位	甙 S (C $_5$ D $_5$ N)	甙元 (CDCl $_3$)	糖部分 C $_{28}$ Glc(inner)
1	37.0	38.0	1 95.2
2	27.1	27.1	2 73.5
3	88.2	78.7	3 78.2
4	38.4	38.3	4 70.4
5	51.5	51.0	5 77.5
6	18.0	18.3	6 68.7
7	32.1	32.6	Glc(outer)
8	39.2	39.4	1 104.3
9	154.9	154.5	2 74.8
10	40.8	40.5	3 76.6
11	115.3	115.0	4 77.7
12	120.0	120.1	5 76.0
13	145.0	144.6	6 60.8
14	42.6	42.3	Rha(terminal)
15	26.7	26.3	1 102.3
16	23.5	23.4	2 72.1
17	45.9	45.6	3 72.3
18	39.6	39.3	4 73.4
19	45.7	45.5	5 69.8
20	30.2	30.0	6 18.0
21	33.4	33.2	C $_3$
22	31.8	31.5	Glc
23	27.9	27.5	1 106.3
24	16.4	16.0	2 75.3
25	20.0	19.8	3 78.3
26	20.4	20.2	4 71.3
27	24.9	24.7	5 77.8
28	176.1	178.8	6 62.5
29	32.4	32.1	
30	23.1	23.0	

脱离子, 最后蒸干。残渣经硅胶柱层析 (洗脱剂, 氯仿-甲醇-水, 6:4:1, v/v) 得次级甙和甲基糖甙。通过与标准品的 $^{13}\text{C-NMR}$ 比较分析, 甲基糖甙鉴定为甲基- α -L-吡喃鼠李糖基 (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 6)-(α , β)-D-吡喃葡萄糖甙。次级甙继续酸水解, 操作同上。结果得到葡萄糖和相同的甙元。

参 考 文 献

1 Wang G S, et al. Chemical Research in Chinese Universities, 1994, 10(3): 185
2 Wang G S, et al. Chemical Research in Chinese Universities, 1994, 10(4): 285
3 Wang G S, et al. Chinese Science Bulletin, 1969, 39 (23): 1969

Chemical Studies on the Glycosides in the Leaves of Tall Oplopanax (*Oplopanax elatus*) (VI)

Wang Guangshu, Zhang Li, et al

Further investigation of the chemical constituents in the leaves of *Oplopanax elatus* Nakai resulted in the isolation of a new triterpenoid saponin which was named as cirensenoside S by physico-chemical constants and spectral studies. Its structure was elucidated as 3-O- β -D-glucopyranosyl 3 β -hydroxy-olean-9(11), 12-diene-28-oic acid 28-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-D-glucopyranoside.

川西翠雀花的化学成分研究

浙江大学化学系(310027) 何 兰* 陈耀祖

中国科学院成都生物研究所 丁立生 李伯刚

摘 要 从川西翠雀花中首次分得 5 个二萜生物碱: yunnalephinne, nominine, lycoctonine, hetisine 和 delelatine。通过波谱方法确定了它们的结构。

关键词 川西翠雀花 hetisine lycoctonine nominine yunnalephinne delelatine

川西翠雀花 *Delphinium tongolense* F. 为毛茛科翠雀属植物。该属在我国约 113 种, 是民间及祖国藏医药中常用药物, 全草入药, 具有局麻、镇痛、强心、解热等功效^[1], 其作用近似乌头。本植物的化学成分未见报道。近年来, 随着人们对镇痛药的非成瘾性要求, 对含有具有非成瘾性镇痛作用的二萜生物碱类

植物, 特别是翠雀属植物的研究也愈来愈引起了国内外学者的重视。有鉴于此我们对川西翠雀花进行了研究, 从中首次分离得到 5 个化合物, 经光谱分析确定为 yunnalephinne (I), nominine (II), lycoctonine (III), hetisine (IV) 和 delelatine (V)。化合物 I ~ V 的化学结构式见图 1。

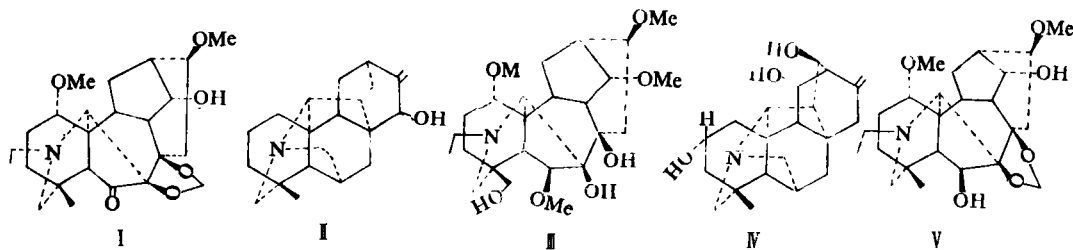


图 1 化合物 I ~ V 的化学结构式

1 材料和仪器

熔点: 温度计未校正。核磁共振 (Bruker,

Ac-300); ^1H : 300MHz, ^{13}C : 75MHz, TMS 内标。HR-EIMS (ZadspecE): 70eV. FAB-MS

* Address: He Lan, Dept. of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou

何 兰 女 1983-07 毕业于兰州医学院药学系本科, 1993-07 在兰州大学化学系国家有机化学重点实验室获硕士学位, 1996-07 在该室获博士学位, 现在浙江大学化学系有机化学研究所做博士后, 研究方向天然有机化学, 先后发表论文 15 篇。