薏知子的化学成分研究

Ⅰ.白木通种子中的3位单糖链皂甙化合物

中国药品生物制品检定所（北京100050） 马双成* 陈德昌 赵淑杰

摘要 薏知子为木通科木通属植物木通、三叶木通、白木通的种子。自白木通*Akebia trifoliata*（Thunb.）Koidz.var.*australis*(Diels)Rehd.的种子中首次分出2种3位单糖链皂甙化合物，经^{1}HNMR、^{13}CNMR、2DNMR、结合水解等方法鉴定了它们的结构。Ⅰ为常春藤皂甙元3-O-β-D-吡喃木糖-（1→2）-α-L-吡喃阿拉伯糖甙（即saponin B）；Ⅱ为常春藤皂甙元-3-O-β-D-吡喃葡萄糖-（1→2）-α-L-吡喃阿拉伯糖甙（即saponin C）。

关键词 薏知子 白木通 三萜皂甙 saponin B saponin C

薏知子为木通科木通属植物木通*Akabia quinata*（Thunb.）Decne、三叶木通*A.trifoliata*（Thunb.）Koidz.、白木通*A.trifoliata*（Thunb.）Koidz.var.*australis*（Diels）Rehd.的种子。药用历史悠久，历代本草均有记载，是临床上治疗各种癌症的常用配伍药之一。其主要成分为三萜皂甙。我们从白木通种子中首次分出2种3位单糖链皂甙化合物，经光谱及化学方法鉴定了它们的化学结构。

Ⅰ：白色颗粒状结晶，溶于甲醇、吡啶，无紫外吸收，泡沫、Liebermann-Burchard和Molish反应均呈阳性。酸水解得甙元I_b，根据EIMS、^{1}HNMR、^{13}CNMR鉴定为常春藤皂甙元，糖鉴定为阿拉伯糖和葡萄糖。^{13}CNMR中90～110ppm区间有δ106、74、104、38ppm2个峰，表明Ⅰ含有2个糖单元。同常春藤皂甙元的^{13}CNMR谱数据比较，C_{28}位羰基碳信号未变，证明C_{28}位未成酯甙；C_3位碳信号由δ73.35ppm移至81.97ppm，而其C_{23}位碳信号则由δ67.86ppm移至63.58ppm的高场，提示其C_3位含有糖链。由FAB-MS测定Ⅰ分子量为736，进一步证明Ⅰ含有一个阿拉伯糖和一个木糖。利用在高效薄层板上的控制酸水解条件，Ⅰ水解生成一个次级甙和木糖，然后再水解次级甙，得甙元和阿拉伯糖，说明糖链顺序为木糖→阿拉伯糖。Ⅰ的^{13}CNMR谱数据与文献[5]中quinatoside C的^{13}CNMR谱数据比较可知，末端木糖连在阿拉伯糖的C_2位上。由^{1}HNMR可明确归属各糖端基质子的共振信号：δ5.07ppm（1H，d，J=9.60Hz，ara-C_1-H），5.09ppm（1H，d，J=6.8Hz，xyl-C_1-H），由偶合常数J值与糖端基碳化学位移均表明：阿拉伯糖为α-构型，木糖为β-构型。

综上所述，Ⅰ结构为：常春藤皂甙元3-O-β-D-吡喃木糖-（1→2）-α-L-吡喃阿拉伯糖甙，即文献报道的saponin B[6]。

Ⅱ：白色颗粒状或片状结晶，溶于甲醇、吡啶，无紫外吸收，泡沫、Liebermann-Burchard和Molish反应均呈阳性。酸水解得甙元，鉴定为常春藤皂甙元，糖鉴定为葡萄糖和阿拉伯糖。^{13}CNMR中90～110ppm区间有δ105.93ppm、103.88ppm 2个峰，表明Ⅰ含有2个糖单元。同常春藤皂甙元的^{13}CNMR谱数据比较，C_{28}位羰基碳信号未变，证明C_{28}位未成酯甙；C_3位碳信号由δ73.35ppm移至δ81.35ppm，而其C_{23}位碳信号则由δ67.86ppm移至δ64.81ppm的高场，提示其C_3位含有糖链。由FAB-MS测得Ⅱ分子量为766，进而可知Ⅱ含有一个阿拉伯糖和一个葡萄糖。利用在高效薄层板上的控制酸水解条件Ⅱ水解生成一个次级

*Address: Ma Shuangcheng, National Institute for the Control of Pharmaceutical and Biological products, Beijing

甙与Ⅰ的次级甙相同，说明糖链顺序为葡萄糖→阿拉伯糖。Ⅱ的^{13}CNMR谱数据与Ⅰ的^{13}CNMR数据比较，并结合文献[5, 7]，可知末端葡萄糖连在阿拉伯糖的C_2位上。由^{1}HNMR可明确归属各糖端基质子的共振信号：δ4.45 ppm（1H, d, J=9.21Hz, ara-C_1-H），5.17ppm（1H, d, J=7.43Hz, glc-C_1-H），由偶合常数J值和糖端基碳化学位移均表明：阿拉伯糖为α-构型，葡萄糖为β-构型。

综上所述，Ⅱ的结构为：常春藤皂甙元3-O-β-D-吡喃葡萄糖-(1→2)-α-L-吡喃阿拉伯糖甙，即文献报道的saponin C[6]。

Ⅰ、Ⅱ的化学结构见图。

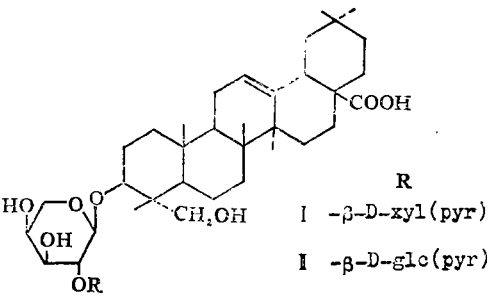

图 Ⅰ和Ⅱ的化学结构式

1 试剂与仪器

熔点用Kofler显微熔点测定仪测定；紫外光谱用Perkin-Elmer（PE）-544型紫外分光光度仪测定；核磁共振谱(^{1}H和^{13}CNMR)用JNM-GX400型核磁共振谱仪测定；EI-MS和FAB-MS用JEOL DX-300型质谱仪测定。大孔吸附树脂D-101型（天津农药总厂生产）；柱层析用粗孔硅胶（160～200目）及硅胶H（10～40μ）均为青岛海洋化工厂产品；高效薄层层析板为美国E.merck公司产的HPTLC Kieselgel 60G；溶剂系统：氯仿-甲醇-水（80∶2.5∶0.5，下层）、（6.5∶3.5∶1.0，下层）、（3.0∶12∶4，用时取下层9ml加冰醋酸1ml混匀）；显色剂为50%硫酸甲醇液（皂甙），α-萘酚-浓硫酸(糖)。药材采于安徽金寨县，经鉴定为木通科木通属白木通的果实 *A. trifoliata*(Thunb.) Koidz.var.*australis* (Diels) Reha.。

提取和分离

2 种子干燥粉末（过20目筛）1300g，经石油醚脱脂后，用80%乙醇回流提取，提取液减压浓缩，放置后从浓缩液析出94g黄白色固体物（得率7.2%），用乙酸乙酯回流提取，得乙酸乙酯回流提取部分P_1；母液部分加水，顺序用乙酸乙酯、水饱和正丁醇萃取，减压回收正丁醇，得粗总皂甙部分$P_3$500g（得率38.5%）。

P_1部分，用常压硅胶柱分离，以甲醇结晶，得化合物Ⅰ；P_3部分，经D-101大孔吸附树脂除糖后，用常压硅胶柱，氯仿-甲醇-水系统分离，甲醇反复结晶，得皂甙单体Ⅰ、Ⅱ。

3 鉴定

Ⅰ：白色颗粒状结晶，mp249.5～250.5°C（dec），溶于甲醇、吡啶，无紫外吸收。FAB-MS（m/z）：775（M^++K），737（M^++H），585（M^+-132-H-18），437（甙元-18-17）。^{1}HNMR（400MHz, C_5D_5N, TMS内标）：0.90（3H, s, CH_3），0.93（3H, s, CH_3），0.97（3H, s, CH_3），1.01（3H, s, CH_3），1.07（3H, s, CH_3），1.21（3H, s, CH_3），3.27（1H, dd, J=13.0、4.0Hz, C_{18}-H）3.70（1H, d, J=9.9Hz, C_{23}-H），4.36（1H, d, J=10.9Hz, C_{23}-H），4.51（1H, t, C_3-H），5.07（1H, d, J=9.6Hz, ara-C_1-H），5.09（1H, d, J=6.8Hz, xyl-C_1-H），5.45（1H, s, br., C_{12}-H）。^{13}CMNR谱数据见表1，2。

I_b：IR（KBr）cm^{-1}：3454（OH），3300（OH），2944，2940（C-H），1697（C=O），1465，1385，1267，1206，1037。EI-MS(m/z)：472(M^+)，456（M^+-CH_3-H），454（M^+-H_2O），438（M^+-CH_3-H-H_2O），436（M^+-2H_2O），395，248（RDA），

203(a-COOH)，189(a-CH_2COOH)。^{1}HNMRδ(ppm)(TMS内标，C_5D_5N)：0.91(3H, s, CH_3)，0.95(3H, s, CH_3)，0.98(3H, s, CH_3,)，1.03(3H, s, CH_3)，1.04(3H, s, CH_3)，1.21(3H, s, CH_3)，3.28(1H, dd, J=9.8，4.0 Hz, C_{18}-H)，3.70(1H, dd, J=11.7, 9.7Hz, C_{23}-H)，4.17(1H, dd, J=11.7, 9.7Hz, C_{23}-H)，4.20(1H, d, J=5.3Hz, C_3-H)，5.48(1H, s, br, C_{12}-H)^{13}C-NMR谱数据见表1，2。

Ⅱ：白色颗粒状或片状结晶，溶于甲醇、吡啶，无紫外吸收，mp248～250°C(dec)。FAB-MS(m/z)：807(M^++K+2H)，608(M^++K−162−18−17)。^{1}HNMR(δppm, C_5D_5N, TMS内标)：0.90(6H, s, 2×CH_3)，0.97(3H, s, CH_3)，1.00(6H, s, 2×CH_3)，1.19(3H, s, CH_3)，3.27(1H, dd, J=10.3, 4.0, C_{18}-H)，4.56,(1H, t, C_3-H)，4.98(1H, d, J=9.2Hz, ara-C, -H)，5.17(1H, d, J=7.4Hz, glc-C_1-H)，5.45(1H, s, br, C_{12}-H)。^{13}CNMR谱数据见表1，2。

表1　甙元部分的^{13}CNMR化学位移(δppm, C_5D_5N, TMS内标)

碳位	Ⅰ	Ⅰb	Ⅱ
1	38.77	38.71	38.66
2	26.20	27.62	26.06
3	81.97	73.35	81.35
4	43.59	42.82	43.46
5	48.11	48.55	48.06
6	18.03	18.53	18.14
7	32.79	32.91	32.81
8	39.70	39.71	39.68
9	47.25	48.09	47.58
10	36.81	37.16	36.85
11	23.78	23.78	23.79
12	122.53	122.53	122.49
13	144.72	144.77	144.74
14	42.08	42.11	42.07
15	28.26	28.27	28.27
16	23.61	23.63	23.61
17	46.56	46.58	46.57
18	41.89	41.94	41.90
19	46.33	46.39	46.35
20	30.87	30.89	30.88
21	34.13	34.15	34.19
22	33.17	33.18	33.17
23	63.58	67.86	64.81
24	13.14	13.07	13.38
25	16.00	15.91	15.99
26	17.36	17.41	17.38
27	26.08	26.11	25.89
28	180.09	180.11	180.10
29	33.17	33.18	33.17
30	23.69	23.71	23.70

表2　糖部分的^{13}CNMR化学位移(δppm, C_5D_5N, TMS内标)

碳位	Ⅰ	Ⅱ
C-3-O-Sugar		
ara-1	104.38	103.88
2	81.26	82.12
3	73.91	73.60
4	68.72	68.23
5	65.88	64.94
2-xyl		
1'	106.74	
2'	76.11	
3'	78.29	
4'	70.95	
5'	67.39	
2-glc		
1'		105.93
2'		76.21
3'		78.24
4'		71.31
5'		78.17
6'		62.45

4 皂甙的水解

酸水解：各皂甙单体50mg溶于4ml 1mol/L H_2SO_4 50%乙醇液中，在沸水浴上回流3h冷却加水稀释，过滤，沉淀重结晶。

HPTLC 板上盐酸蒸汽水解[8]：按文献所述方法分析各皂甙所含糖的种类，展开剂为氯仿-甲醇-水(30∶12∶4，下层，取下层9ml加1ml冰醋酸混匀使用)。

雷公藤叶挥发油成分的研究

南京军区南京总医院（210002）　李汉保　吴晴斋　王玉玺　翟守道

雷公藤叶系卫矛科雷公藤属植物雷公藤*Tripterygium wilfordii* HOOK.f.的干燥叶。研究证明，叶中含有毒性极大而活性很强的二萜内酯类成分[1]，含有生物碱类成分[2]，因这些成分具有很强的免疫抑制活性，用于类风湿性关节炎等免疫性疾病的治疗。此外还从叶中分得刺激性很强的挥发油，经初步药理试验证明，也具有明显的免疫抑制活性[3]，为便于开发利用，对其所含的化学成分，采用气-质联用技术取得了较满意的结果。

1　挥发油的提取

雷公藤叶采自浙江永康，取新采晒干的叶，经常法水蒸汽蒸馏，得淡黄色油状液体，含量0.1%左右。折光率n_D^{20}1.4480。

2　薄层层析

点挥发油5μl于硅胶G CMCNa薄层板上，用石油醚-乙酸乙酯(8：2)展开，晾干后用5%香荚醛浓硫酸显色，至少可见13个紫色或黄色的斑点。

3　仪器分析

3.1　GC-MS分析：仪器VG ZAB-HS，OV101毛细管柱25m，氦气作载气，30ml/min，程序升温，40°C维持2min，4°C/min升温至200°C，维持5min，进样量0.5μl，分流比10：1，MS：EI源，收集电流200μA，倍增电压2.2kV，离子源温度220°C。

3.2　GC条件：SE-30毛细管柱25m，氮气作载气40ml/min，进样口温度250°C，柱温40°C，维持4min，8°C/min，升温至200°C，维持5min，进样1μl，分流比为50：1。将GC-MS分析结果与标准图谱比较所得的化合物及其相对含量如下：2,7-二甲基-1-辛醇(0.6%)、戊已醚(5.0%)、甲苯（3.4%）、2,6-二甲基-5-庚烯醛（3.4%）、1，2-二甲苯（0.25%）、苯甲醛（5.0%），6-甲基-5-庚烯-2-酮（10.0%）、6-甲基-5-庚烯-2-醇（2.9%）、6-甲基庚醇（9.8%）、α，α，5-三甲基-5-乙烯基-2-四氢呋喃甲醇（9.4%），6-甲基-3，5-庚二烯-2-酮（2.9%），1-氯癸烷(2.5%)、1，7，7-三甲基,双环〔2,2,1〕-2-庚醇(16.0%)，2-羟基苯甲酸甲酯（4.4%）、α，α,4-三甲基-3-环已烯-1-甲醇（1.3%），4，5-二甲基八氢-2-奈酮（1.6%）、1，1，2-三甲基-3，5-双（1-甲基，乙烯基）环已烷（1.3%）、4，4，7-三甲基-5，6，7，7a-四氢呋喃-2-酮（1.3%）。

4　讨论

4.1　从雷公藤叶挥发油中已初步分离鉴定了18个成分，有萜类衍生物，有烃类的醇、醛、酮、酯类化合物，其中那几个化合物具有较强的免疫抑制活性，有待进一步研究。

4.2　由于雷公藤叶挥发油具有极强的刺激性作为内服制剂，必须作为杂质彻底除去，以免造成对胃肠道的刺激反应，但该挥发油可考虑作为外用制剂的局部刺激剂或穴位刺激剂加以利用。

参考文献

1　夏志林，等．中药通报，1988，13（10）：36
2　夏志林，等．中国药学杂志，1990，25（5）：266
3　姚　建，等．中国实验临床免疫杂志，1991，3（6）：33

（1992-11-03收稿）

2D-HPTLC板上盐酸蒸汽水解[9]：按文献所述方法分析各皂甙及各次级甙所含糖的种类，展开剂为氯仿-甲醇-水（30：12：4，下层，取下层9ml加1ml冰醋酸混匀使用）。

致谢：本所仪器室王维、孙会敏老师代测质谱。核磁谱由军事医学科学院测试中心测定，安徽六安地区药检所和六安地区金寨县药材公司协助采药。原植物由北京中医学院阎文玫教授鉴定。

参考文献

1　CA 1974，80：143056k
2　Ryuichi H，et al．Chem Pharm Bull，1972，20（9）：1935；1972，20（10）：2143
3　CA 1976，85：71921c
4　CA 1990，112：73812g
5　Zkuta A，et al．Phytochem，1989，28（10）：2664
6　CA1972，77：152505w
7　陈德昌．碳谱及其在中草药化学中的应用．北京：人民卫生出版社，1991．
8　赵萍萍，等．药学学报，1987，22（1）：70
9　王新启，等．中草药，1980，20（4）：11

（1992-10-12收稿）

ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

Studies on the Chemical Components of Chinese Drug Yuzhizi I. Hederagenin 3-O-Glycosides of the seeds of Austral Akebia (*Akebia trifoliata* var. *australis*)

Ma Shuangcheng, Chen Dechang and Zhao Shujie

Yuzhizi is the seed of *Akebia quinata* (Thunb.), *A. trifoliata* (Thunb.) Koidz. and *A. trifoliata* (Thunb.) Koidz. var. *australis* (Diels) Rehd.. Two triterpenoid saponins of hederagenin 3-O-glycosides have been isolated from the seeds of *A. trifoliata* (Thunb.) Koidz. var. *australis* (Diels) Rehd. for the first time. They were identified by spectroscopic (EI-MS, FAB-MS, ^{1}H, ^{13}CNMR and 2DNMR) and chemical methods (acid/base hydrolysis) as I: 3-O-β-D-xylo-pyranosyl-(1→2)-α-L-arabinopyranoside hederagenin (saponin B); II: hederagenin 3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→2)-α-L-arabinopyranoside (saponin C).

(Original article on page 171)

Studils on the Liposoluble Components from the Rhizomes of Fortune's Drynaria (*Drynaria fortunei*)

Zhou Tongshui and Zhou Ronghan

Fifteen liposoluble compounds were isolated and identified from the rhizomes of *Drynaria fortunei* (Kunze) J. Sm.. They are: diploptene (I); hop-21-ene (II); diplopterol (III); fern-9(11)-ene (IV); cyclolaudenol (V); cyclomargenol (VI); cyclolaudenone (VII); n-dotriacontanic acid (VIII); β-sitosterol (IX); 25-en-cycloartenol (X); 25-en-cycloartenone (XI); 24-en-cycloartenol (XII); 24-en-cycloartenone (XIII); 5-stigmasten-3-ol (XIV); 5-stigmasten-3-one (XV). Apart from I, IV and IX, the rest had not been found in this fern since.

(Original article on page 175)

Studies on the Chemical Constituents of Leaves of Sweet potato (*Ipomoea batatas*) Introduced from Brazil

Xiang Rende, Ding Jianxin, Han Ying, et al

Seven compounds were isolated from the alcohol extract of leaves of *Ipomoea batatas* Lam, by column chromatography on silica gel. They were identified by physical and chemical methods as quercetin-3-glucoside (I), kaempferol-4′, 7-dimethyl ether (II), ombuin (III), quercetin (IV), quercetin-3′, 4′, 7-trimethyl ether (V), β-sitosterol (VI) and sucrose (VII). All of them were isolated from this plant for the first time.

(Original article on page 179)

Pharmaceutical Study on "901" Anti-Influenza Complex Granule

Tang Minghui, Shao Lizheng, Xie Yanjun, et al

The manufacturing process, quality Control and Stability test of "901" anti-influenza complex granule were presented. The granule tallied with requirements of Chinese Pharmacopiea (1990th edition). It s main components (*Scutellaria baicallensis* Georgi. and *Bupleurum chinese* DC.) were identified with TLC. First derivative spectrometry was used to determine