

蒺藜子的化学成分研究

II、白木通种子中的3, 28位双糖链皂甙化合物

中国药品生物制品检定所中药室(北京100050)

马双成 陈德昌 赵淑杰

蒺藜子为木通科木通属植物木通 *Akebia 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。

其主要成分为三萜皂甙。文献^[1]报道从木通种子中分出7个三萜皂甙类化合物(saponin A、B、C、D、E、F、G), 均用化学方法确定了结构。迄今为止, 国内外未见白木通种子的化学成分研究报道。为阐明该药的有效成分, 开展了研究。

1 提取和分离

将种子干燥粉末(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, 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, 得粗总皂甙部份P, 500g(得率38.5%)。

P₁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-乙醚反复纯化, 得皂甙单体I、I₁。

2 鉴定

I: 白色粉末, 溶于甲醇、吡啶, 无紫外吸收, 泡沫、Liebemann和Molish反应均呈阳性, 亦示皂甙。利用1mol/L H₂SO₄ 50%乙醇水解得甙元, 鉴定为常春藤皂甙元(hederagenin)。糖经高效薄层上酸蒸气水解^[2]鉴定出阿拉伯糖和葡萄糖。mp_{211~214}°C。FAB-MS(M/z): 1129(M⁺+K), 967(M⁺+K-162), 817(M⁺+K-162-132-18)。¹H NMR(400MHz, C₅D₅N, TMS内标)δppm: 0.83(3H, s, CH₃), 0.84(3H, s, CH₃), 0.95(3H, s, CH₃), 1.01(3H, s, CH₃), 1.10(3H, s, CH₃), 1.13(3H, s, CH₃), 3.15(1H, dd, J=12.0, 4.0Hz, C₁₇-H), 4.97(1H, d, J=6.4Hz, glc-C₁-H), 5.01(1H, d, J=7.8Hz, ara-C₁-H), 5.17(1H, d, J=7.8Hz, glc-C₁-H), 5.39(1H, s, br., C₁₁-H), 6.2⁴

(1H, d, J=8.2Hz, glc-C₁-H)。¹³C NMR(400MHz, C₅D₅N)δppm: 38.71(C₁), 25.99(C₂), 81.27(C₃), 43.44(C₄), 48.06(C₅), 18.18(C₆), 32.50(C₇), 39.84(C₈), 47.83(C₉), 36.86(C₁₀), 23.79(C₁₁), 122.83(C₁₂), 144.09(C₁₃), 42.06(C₁₄), 28.26(C₁₅), 23.31(C₁₆), 46.97(C₁₇), 41.61(C₁₈), 46.14(C₁₉), 30.68(C₂₀), 33.10(C₂₁), 32.73(C₂₂), 64.90(C₂₃), 13.38(C₂₄), 16.14(C₂₅), 17.51(C₂₆), 25.88(C₂₇), 176.48(C₂₈), 33.04(C₂₉), 23.62(C₃₀), C-28-O-Sugar: glc: 95.60(C₁), 73.84(C₂), 78.68(C₃), 70.86(C₄), 77.92(C₅), 69.33(C₆), 105.23(C_{1'}), 75.11(C_{2'}), 78.33(C_{3'}), 71.46(C_{4'}), 78.41(C_{5'}), 62.58(C_{6'}); C-3-O-Sugar, ara: 103.82(C₁), 82.14(C₂), 73.58(C₃), 68.21(C₄), 64.90(C₅); glc: 105.88(C_{1'}), 76.19(C_{2'}), 78.24(C_{3'}), 71.32(C_{4'}), 78.17(C_{5'}), 62.45(C_{6'})。以上数据加上5% KOH水溶液水解及次级甙高效薄层板上的控制酸水解条件水解, 证明为3-O-β-D-吡喃葡萄糖-(1→2)-α-L-吡喃阿拉伯糖常春藤皂甙元 28-O-β-D-吡喃葡萄糖-(1→6)-吡喃葡萄糖酯甙, 即文献报道的saponin F^[1]。

I₁: 白色粉末, 溶于甲醇、吡啶, 无紫外吸收, mp_{198~200}°C, 泡沫, Liebemann和Molish反应均呈阳性, 示为皂甙。利用1mol/L H₂-SO₄ 50%乙醇液水解得甙元, 鉴定为常春藤皂甙元(hederagenin), 糖经高效薄层上酸蒸气水解^[2]检出阿拉伯糖、葡萄糖和鼠李糖。FAB-MS(m/z): 1422(M⁺+K+H)。¹H NMR(C₅-D₅N, TMS内标)δppm: 0.84(3H, s, CH₃), 0.85(3H, s, CH₃), 0.95(3H, s, CH₃), 1.07(3H, s, CH₃), 1.10(3H, s, CH₃), 1.15(3H, s, CH₃), 1.64(3H, d, J=6.2Hz, ha-C₆-CH₃), 1.68(3H, d, J=6.2Hz,

(下转第616页)

Results of a comparative histological micro-structure characteristic and TLC identification of Yangchunsha (fructus of *Amomum villosum*), luksha (fructus of *A. villosum* var. *xanthioides*), Hainansha (fructus of *A. longiligulare*), Shuasha (fructus of *A. xanthioides*) and its confusing fakes Doukou (fructus of *A. kravanh*), Yizhi (fructus of *Alpinia oxyphylla*), Caodoukou (fructus of *A. katsumadeai*) were reported. The results may form a basis for the differentiation of Sharen from its confusing fakes.

(Original article on page 595)

(上接第613页)

rha-C₆-CH₃), 4.97 (2H, d, J=7.5 Hz, ara-C₁-H, glc-C₁-H), 5.09 (1H, d, J=8.2 Hz, glc-C₁-H), 5.38 (1H, s, br., C₁₂-H), 5.83 (1H, s, br., rha-C₁-H), 6.23 (1H, d, J=10.9 Hz, glc-C₁-H), 6.24 (1H, s, br., rha-C₁-H)。¹³CNMR (400 Hz, C₆-D₆N) δ ppm: 38.99 (C₁), 26.25 (C₂), 80.95 (C₃), 43.45 (C₄), 48.13 (C₅), 18.11 (C₆), 32.50 (C₇), 39.85 (C₈), 47.72 (C₉), 36.83 (C₁₀), 23.79 (C₁₁), 122.89 (C₁₂), 144.05 (C₁₃), 42.10 (C₁₄), 28.25 (C₁₅), 23.32 (C₁₆), 46.98 (C₁₇), 41.42 (C₁₈), 46.13 (C₁₉), 30.67 (C₂₀), 13.93 (C₂₁), 32.75 (C₂₂), 63.85 (C₂₃), 33.96 (C₂₄), 16.14 (C₂₅), 17.52 (C₂₆), 25.99 (C₂₇), 176.50 (C₂₈), 33.04 (C₂₉), 23.64 (C₃₀)。C-28-O-Sugar: glc, 95.59 (C₁), 73.83 (C₂), 78.74 (C₃), 70.80 (C₄),

77.99 (C₅), 69.15 (C₆), 104.31 (C_{1'}), 74.90 (C_{1'}), 78.21 (C_{3'}), 77.10 (C_{4'}), 76.46 (C_{5'}), 61.24 (C_{6'}); rha, 102.67 (C_{1''}), 72.42 (C_{2''}), 72.72 (C_{3''}), 74.05 (C_{4''}), 70.26 (C_{5''}), 18.57 (C_{6''}); C-8-O-Sugar: ara, 104.80 (C₁), 80.31 (C₂), 75.44 (C₃), 75.29 (C₄), 65.32 (C₅); glc, 106.67 (C_{1'}), 76.18 (C_{2'}), 78.49 (C_{3'}), 71.19 (C_{4'}), 78.66 (C_{5'}), 62.45 (C_{6'}); rha, 101.59 (C_{1''}), 72.20 (C_{2''}), 72.52 (C_{3''}), 73.93 (C_{4''}), 69.61 (C_{5''}), 18.47 (C_{6''})。以上数据, 结合0.5 mol/L KOH水溶液水解, 次级甙高效薄层板上控制酸水解条件[3]水解证明为: 8-O-β-D-吡喃葡萄糖-(1→2)-[α-L-吡喃鼠李糖-(1→4)]-α-L-吡喃阿拉伯糖常春藤皂甙元-28-O-α-L-吡喃鼠李糖-(1→4)-β-D-吡喃葡萄糖-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖甙(即saponin G[1])。

参 考 文 献

- 1 CA 1972, 77: 142505.
- 2 赵 萍, 等. 药学学报, 1987, 22(1): 70
- 3 王升启, 等. 中草药, 1980, 20(4): 11

(1993-04-20收稿)

1995年《中草药》杂志征订启事

《中草药》杂志由国家医药管理局中草药情报中心站主办, 国家医药管理局天津药物研究院出版。本刊为药科学技术学术性期刊, 1992年荣获国家科委、中共中央宣传部、新闻出版署组织的全国优秀科技期刊评比一等奖; 1993年荣获天津市第二届优秀期刊奖; 1994年最新公布本刊为1992~1993年中国自然科学核心期刊, 并位居300种核心期刊之24位, 列中药学期刊之首位。本刊主要报道中草药化学成分; 药剂工艺、生药炮制和产品质量检验方法; 药理实验和临床观察; 药用动植物饲养、栽培、鉴别和资源调查等方面的研究论文, 辟有综述、研究简报、学术动态、信息、译文等栏目。并报道新药及新产品。

本刊为月刊, 每月25日出版, 国内外公开发行。国内邮发代号: 6-77, 国外代号: M221, 每期定价3.80元, 请向当地邮局办理订阅手续。