

# 辽东槲木叶中甙类成分的化学研究

东北制药总厂研究院(沈阳 110026) 杨国宏\*

吉林省药专辉南制药厂

周建

白求恩医科大学

宋长春 马兴元 魏俊杰

**摘要** 从辽东槲木 *Aralia elata* 叶中分得6个化合物, 经理化鉴别和波谱分析 鉴定其结构为: I: 常春藤皂甙元-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃半乳糖甙; II: 常春藤皂甙元-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖-28-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖酯甙; III: 齐墩果酸-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-28-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖酯甙; IV: 槲皮素-3-O- $\beta$ -L-吡喃鼠李糖甙; V: 齐墩果酸-3-O- $\beta$ -D-吡喃半乳糖-28-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖酯甙; VI: 齐墩果酸-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙, 其中 I, VI 为首次从该植物叶中得到。

**关键词** 辽东槲木 常春藤皂甙元 齐墩果酸 槲皮素

辽东槲木 *Aralia elata* (Miq.) Seem. 主要分布于我国东北, 资源丰富, 药用其根皮和茎皮, 用于治疗风湿性关节炎、胃及十二指肠溃疡, 糖尿病等<sup>[1]</sup>。为扩大药源, 对其叶的化学成分进行研究, 从中分出6个单体, 经理化鉴定和光谱分析确定其结构为: I: 常春藤皂甙元-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃半乳糖甙; II: 常春藤皂甙元-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖-28-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖酯甙; III: 齐墩果酸-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-28-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖酯甙; IV: 槲皮素-3-O- $\beta$ -L-吡喃鼠李糖甙; V: 齐墩果酸-3-O- $\beta$ -D-吡喃半乳糖-28-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖酯甙; VI: 齐墩果酸-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙。其中, I、IV 为首次从该植物叶中得到。

I 为白色针状结晶(丙酮), mp 266~268℃, L-B 反应阳性, 示为三萜类化合物, 质谱测定其分子式为  $C_{42}H_{80}O_{14}$  ( $[M+1+Na]^+ m/z$  820), 酸水解后, 氯仿层中甙元的  $^{13}C$ -NMR 谱与常春藤皂甙元的  $^{13}C$ -NMR 谱完全一致<sup>[2]</sup>, 且  $m/z$  225 (100), 189, 133 为常春藤皂甙元 RDA 重排产生的碎片离子峰及  $m/z$  473 所示常春藤皂甙元的 ( $M+1$ ) 峰, 证明皂甙元为常春藤皂甙元, 酸水解的水层部分, Molish 反应显紫色, 经 PC 鉴定有半乳糖和葡萄糖, 碱水解后的水层部分, 经 PC 鉴定无糖, 说明此皂甙为单糖链甙。I 的  $^{13}C$ -NMR 谱与常春藤皂甙元的  $^{13}C$ -NMR 谱对照, 可知糖链连在 3 位; 糖的构型和 2 个糖的连接顺序通过 I 的  $^{13}C$ -NMR 与单糖对照品的  $^{13}C$ -NMR 谱对照而确定<sup>[3]</sup>。IR  $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$ : 示有羧基 (1706), 羟基 (3300), 甲基 (2942, 2880), 亚甲基 (2906), 双键 (1659, 690), 碳氧键 (1079, 1038);  $^1H$ -NMR 谱在  $\delta$  0.80~1.25 之间有 6 个甲基峰, 且 5.47 (1H, s,  $C_{12}-H$ ), 5.02 (1H, d, 半乳糖的  $C_1-H$ ), 5.17 (1H, d, 葡萄糖的  $C_1-H$ ), 所以, I 为常春藤皂甙元-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃半乳糖甙。其结构式及其质谱解析见图 1。化合物 II, III, V 和 VI 的化学结构式见图 2。

## 1 仪器与试剂

熔点用 X<sub>4</sub> 型显微熔点仪, 温度未校正。红外光谱用 FTS7 型付立叶变换仪, 溴化钾压

\*Address: Yang Guohong. Institute of North East General Pharmaceutical Factory, Shenyang

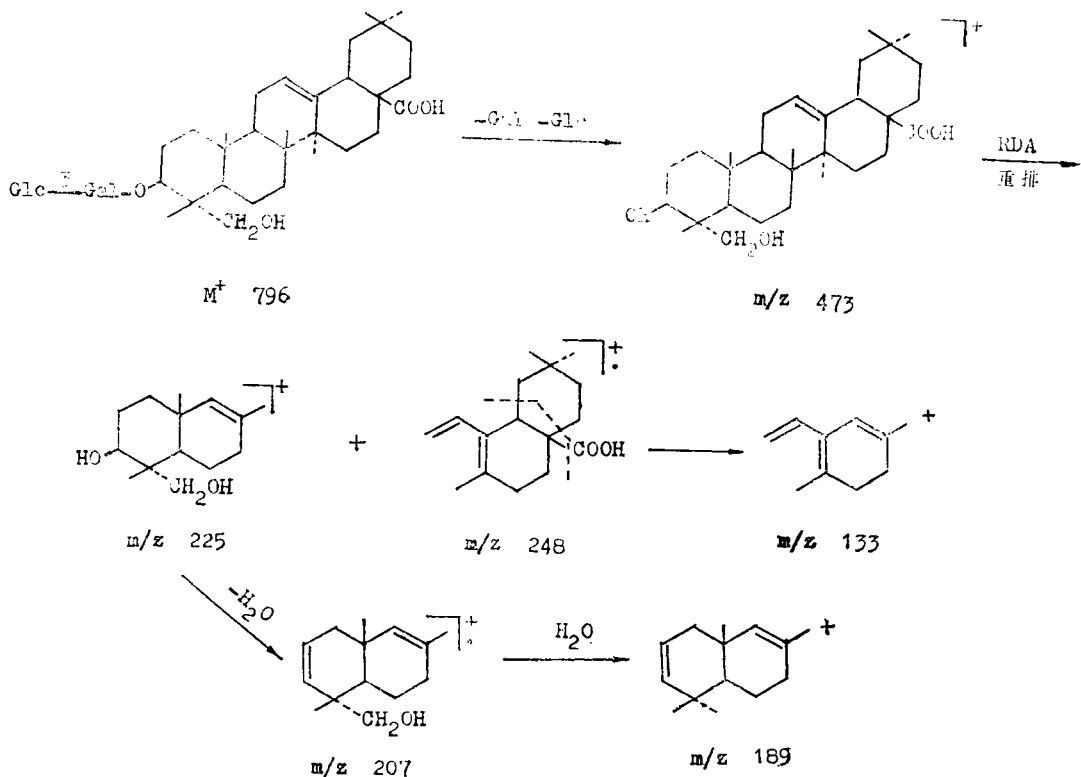


图1 化合物 I 的化学结构式及质谱解析

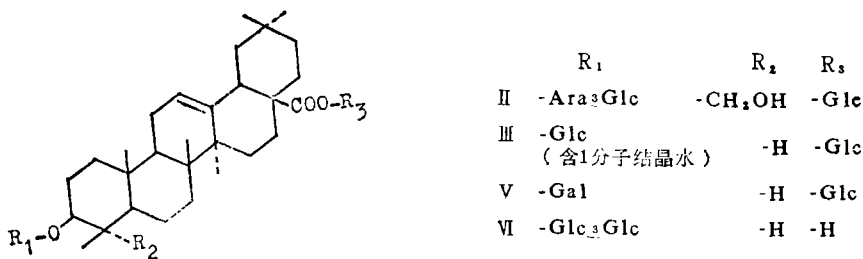


图2 化合物 I, II, V 和 VI 的化学结构式

片。核磁共振用 UNIPY-400 型。质谱用英国 VG-Quattro 型, 旋光度测定用 W22 型自动指示旋光仪。元素分析用 P-E240C 型元素分析仪。柱层析和薄层层析用的硅胶 H 为青岛海洋化工厂产品, 颗粒度 10-40 $\mu$ 。生药采于吉林省辉南县。

## 2 提取与分离

辽东柃木叶 2.3 kg, 用甲醇水浴回流提取, 乙醚脱脂后, 再用乙酸乙酯萃取, 得到乙酸乙酯提取物 21 g, 水溶液经过大孔树脂 (天津 D<sub>4020</sub>), 乙醇洗脱, 得乙醇洗脱物 89 g。

乙酸乙酯提取物 15 g, 通过硅胶 H 柱 (7 cm  $\times$   $\phi$  5 cm) 用 CHCl<sub>3</sub>-MeOH-EtOAc-H<sub>2</sub>O (2:2:4:1 下层) 洗脱, TLC 识, 得 IV 单体 84.2 mg。

乙醇洗脱物 15 g 通过硅胶 H 柱 (70 cm  $\times$   $\phi$  5 cm), 用 CHCl<sub>3</sub>-MeOH-EtOAc-H<sub>2</sub>O (2:

4:1下层)洗脱,得3组分,第1组5g,第2组3g分别用n-BuOH-EtOAc-H<sub>2</sub>O(4:1:2上层)洗脱,得V 10.9mg,Ⅲ 30mg和Ⅱ 74.7mg,Ⅳ 35.6mg,第3组1g用CHCl<sub>3</sub>-MeOH-EtOAc-H<sub>2</sub>O(2:2:4:1下层)洗脱,得I 42.3mg。

### 3 部分单体的水解

3.1 稀硫酸水解:取单体20mg溶于5ml 7% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、50% EtOH溶液中,水浴加热回流4h后,以氯仿萃取,回收氯仿,得氯仿萃取物,TLC检识,与对照品对照确定甙元,或测<sup>13</sup>C-NMR与标准谱对照。TLC条件:硅胶H板,展开剂:n-BuOH-EtOAc-H<sub>2</sub>O(4:1:2上层)。C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO(3:1)、Et<sub>2</sub>O-CHCl<sub>3</sub>(1:1)。显色剂:10%硫酸乙醇液,喷雾显色。水层以PC检识与糖对照品对照,确定糖的种类。PC条件:新华慢速滤纸,展开剂:n-BuOH-AcOH-H<sub>2</sub>O(4:1:5上层)、n-BuOH-EtOH-H<sub>2</sub>O(4:1:5上层)、水饱和苯酚。显色:2%邻苯二甲酸苯胺的70%乙醇液喷雾加热显色。

3.2 碱水解:取5mg单体溶于5ml 5% NaOH水溶液中,加热回流1h,加水稀释,正丁醇萃取,水层以PC检识糖,条件同酸水解(葡萄糖、半乳糖显棕色,阿拉伯显红色,鼠李糖显黄棕色)。

### 4 鉴定

I:白色针状结晶(丙酮),mp 266~268℃, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>-9:45°(c, 0.42, MeOH),元素分析(%):计算值:C:63.3, H:8.6, 实测值:C:63.1, H:8.50 IR(KBr)cm<sup>-1</sup>:3300, 2942, 2906, 2880, 1659, 690, 1079, 1038。FAB-MS m/z: 820(M+1+Na), 473, 225, 248, 207, 189, 133。<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, TMS内标)δppm: 0.873, 0.932, 1.007, 1.049, 1.064, 1.241(各3H, s, 6×CH<sub>3</sub>), 5.47(1H, s, C<sub>12</sub>-H), 5.02(1H, d, 半乳糖的C<sub>1</sub>-H), 5.17(1H, d, 葡萄糖的C<sub>1</sub>-H), <sup>13</sup>C-NMR见表。

Ⅱ为白色针状结晶(乙酸乙酯),mp 249~251℃, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>+3.14(c, 0.40, MeOH),元素分析(%):计算值:C:60.8, H:8.1 实测值:C:60.5, H:8.3。L-B反应显紫红色,IR(KBr)cm<sup>-1</sup>:3300, 2943, 2912, 2862, 1740, 1663, 1077, 1033, 678。FAB-MS m/z: 951(M+Na), 473, 225, 248, 207, 190, 133, <sup>1</sup>H-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, TMS内标)δppm: 0.877, 0.887, 0.90, 1.073, 1.120, 1.195(各3H, s, 6×CH<sub>3</sub>), 4.93(1H, d, 阿拉伯糖的C<sub>1</sub>-H), 5.27(1H, d, 葡萄糖的C<sub>1</sub>-H), 6.34(1H, d, C<sub>28</sub>位葡萄糖的C<sub>1</sub>-H), 5.47(1H, s, C<sub>12</sub>-H); <sup>13</sup>C-NMR见表。

Ⅲ为白色粉末, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>-10.9(c, 0.30, MeOH), L-B反应显深红色,元素分析(%):计算值C:63.2, H:8.5, 实测值C:63.5, H:8.3, IR(KBr)cm<sup>-1</sup>:3300, 2949, 2906, 2850, 1700, 1632, 675, 1077, 1034, <sup>1</sup>H-NMR δppm: 0.854, 1.008, 1.050, 1.082, 1.129, 1.232, 1.248(各3H, s, 7×CH<sub>3</sub>), 5.32(1H, s, C<sub>12</sub>-H), 5.16(1H, d, 葡萄糖的C<sub>1</sub>-H), 6.34(1H, d, C<sub>28</sub>位葡萄糖的C<sub>1</sub>-H); FAB-MS m/z: 821(M+Na), 457, 248, 207, 190; <sup>13</sup>C-NMR见表。

Ⅳ为黄色粉末, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>-8.8°(c, 0.39, MeOH),元素分析(%):计算值C:56.3 H:4.4, 实测值C:56.3, H:4.3。盐酸-锌粉反应显深红色。其IR、MS与文献<sup>[2]</sup>值比较,确定其甙元为槲皮素,酸水解后,水层部分经PC检识,表明只有鼠李糖,故Ⅳ为槲皮素-3-O-β-L-吡喃鼠李糖。

V为白色粉末, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup>-12.3(c, 0.10, MeOH), L-B反应显深红色,元素分析

表 单体 I, II, III, V, VI 的  $^{13}\text{C}$ NMR 数据 ( $\text{C}_6\text{D}_6\text{N}$ , ppm, TMS 内标)

| C 位 | I     | II    | III   | V     | VI    | C 位                    | I     | II    | III   | V     | VI    |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1   | 38.6  | 38.7  | 38.8  | 38.7  | 38.6  | 糖部分 ( $\text{C}_3$ -糖) |       |       |       |       |       |
| 2   | 26.2  | 26.1  | 26.5  | 26.7  | 26.7  | Gal-1                  | 104.1 |       |       | 105.8 |       |
| 3   | 82.9  | 82.9  | 89.3  | 88.8  | 89.0  | 2                      | 72.2  |       |       | 71.1  |       |
| 4   | 43.5  | 43.6  | 39.5  | 39.5  | 39.7  | 3                      | 87.7  |       |       | 72.8  |       |
| 5   | 47.9  | 47.8  | 55.8  | 55.9  | 55.8  | 4                      | 69.6  |       |       | 68.7  |       |
| 6   | 18.2  | 18.2  | 18.5  | 18.5  | 18.5  | 5                      | 76.4  |       |       | 75.8  |       |
| 7   | 32.9  | 32.8  | 33.2  | 33.1  | 33.3  | 6                      | 62.4  |       |       | 61.7  |       |
| 8   | 40.0  | 39.9  | 40.0  | 39.9  | 39.7  | Glc-1                  | 105.2 |       | 104.8 |       | 103.8 |
| 9   | 48.1  | 48.1  | 47.2  | 48.1  | 48.1  | 2                      | 75.1  |       | 76.4  |       | 76.8  |
| 10  | 36.9  | 36.8  | 36.9  | 36.9  | 36.9  | 3                      | 78.6  |       | 78.4  |       | 84.1  |
| 11  | 23.8  | 23.7  | 23.8  | 23.6  | 23.8  | 4                      | 71.5  |       | 71.0  |       | 71.3  |
| 12  | 123.0 | 123.5 | 122.7 | 122.7 | 122.5 | 5                      | 78.5  |       | 77.7  |       | 78.0  |
| 13  | 144.9 | 144.2 | 144.4 | 144.2 | 144.9 | 6                      | 62.4  |       | 62.3  |       | 62.5  |
| 14  | 42.2  | 42.1  | 42.1  | 42.1  | 42.2  | Glc-1' (末端糖)           | 105.2 |       |       |       | 106.0 |
| 15  | 28.4  | 28.2  | 28.0  | 28.3  | 28.3  | 2'                     |       | 75.2  |       |       | 76.6  |
| 16  | 23.8  | 23.4  | 23.8  | 23.8  | 23.8  | 3'                     |       | 78.5  |       |       | 78.2  |
| 17  | 47.9  | 47.0  | 47.1  | 47.0  | 46.7  | 4'                     |       | 71.5  |       |       | 71.2  |
| 18  | 41.9  | 41.7  | 41.3  | 41.7  | 42.1  | 5'                     |       | 78.9  |       |       | 76.8  |
| 19  | 46.4  | 46.2  | 47.0  | 46.2  | 46.6  | 6'                     |       | 62.4  |       |       | 62.7  |
| 20  | 30.9  | 30.8  | 30.8  | 30.7  | 31.0  | Ara-1                  |       | 105.2 |       |       |       |
| 21  | 34.2  | 34.0  | 33.6  | 34.0  | 34.2  | 2                      |       | 71.5  |       |       |       |
| 22  | 33.3  | 33.1  | 33.2  | 33.5  | 33.3  | 3                      |       | 83.0  |       |       |       |
| 23  | 64.8  | 64.7  | 28.0  | 28.3  | 28.1  | 4                      |       | 69.9  |       |       |       |
| 24  | 13.4  | 13.6  | 16.8  | 17.0  | 17.0  | 5                      |       | 69.9  |       |       |       |
| 25  | 16.0  | 16.1  | 15.6  | 15.7  | 15.5  | $\text{C}_{28}$ -Glc-1 |       | 95.7  | 95.8  | 95.8  |       |
| 26  | 17.5  | 17.6  | 17.5  | 17.5  | 17.5  | 2                      |       | 74.1  | 74.1  | 74.2  |       |
| 27  | 26.0  | 26.0  | 26.4  | 26.1  | 26.2  | 3                      |       | 79.2  | 78.8  | 78.9  |       |
| 28  | 180.2 | 176.4 | 176.0 | 176.4 | 180.2 | 4                      |       | 71.1  | 71.1  | 71.6  |       |
| 29  | 33.0  | 33.1  | 33.2  | 33.1  | 33.3  | 5                      |       | 78.7  | 79.3  | 79.3  |       |
| 30  | 23.8  | 23.4  | 24.5  | 23.6  | 23.7  | 6                      |       | 62.2  | 62.2  | 62.2  |       |

(%)，计算值：C : 63.2, H : 8.5, 实测值 C : 63.4, H : 8.4,  $\text{IR cm}^{-1}$ : 3320, 2944, 2911, 2850, 1750, 1611, 1075, 1030, 680, FAB-MS  $m/z$ : 821 ( $\text{M} + \text{Na}$ ), 475, 207, 248, 189,  $^1\text{H-NMR}$   $\delta\text{ppm}$ : 0.883, 0.901, 0.991, 1.014, 1.140, 1.150, 1.280 (各 3H, s,  $7 \times \text{CH}_3$ ), 5.14 (1H, d, 半乳糖的  $\text{C}_1\text{-H}$ ), 6.34 (1H, d,  $\text{C}_{28}$  位葡萄糖的  $\text{C}_1\text{-H}$ ), 5.33 (1H, s,  $\text{C}_{12}\text{-H}$ ),  $^{13}\text{C-NMR}$  见表。

VI 为白色粉末,  $[\alpha]_D^{15} + 20.7$  (c, 0.24, MeOH), L-B 反应显深红色, 元素分析 (%)：计算值：C : 63.2, H : 8.5, 实测值：C : 63.5, H : 8.6,  $\text{IR cm}^{-1}$ : 3306, 2932, 2877, 2912, 1700, 1633, 1076, 1036, 690, FAB-MS  $m/z$ : 821 ( $\text{M} + \text{Na}$ ), 457, 248, 190, 751,  $^1\text{HNMR}$   $\delta\text{ppm}$ : 0.881, 0.900, 0.933, 1.000, 1.019, 1.104, 1.242 (各 3H, s,  $7 \times \text{CH}_3$ ), 5.11 (1H, d, 葡萄糖的  $\text{C}_1\text{-H}$ ), 5.39 (1H, d, 葡萄糖的  $\text{C}_1\text{-H}$ ), 4.50 (1H, d,  $\text{C}_3\beta\text{-H}$ )。  $^{13}\text{C-NMR}$  见表。

## 参 考 文 献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上海: 上海人民出版社, 1977. 2583
- 2 陈德昌. 碳谱及其在中草药化学中的应用. 北京: 人民教育出版社, 1991. 320, 273  
(1994-06-23 收稿)