

两头尖的化学成分研究

黑龙江中医学院(哈尔滨 150040)

匡海学* 田振坤 张 宁

摘 要 从两头尖(多被银莲花 *Anemone raddeana* 的根茎)中分出 4 种皂甙,经鉴定分别为五加甙 K(I)、竹节香附素 A(II)、常春藤皂甙 B(III)和竹节香附皂甙 R_8 (IV),其中 I 和 III 均为首次从本植物中分得。

关键词 两头尖 皂甙 五加甙 K 竹节香附素 A 常春藤皂甙 B 竹节香附皂甙 R_8

两头尖为毛茛科植物多被银莲花 *Anemone raddeana* Regel 的根茎,其味辛性温,具有祛风湿,消痈肿之功效,可用于治疗风寒湿痹、痈肿及金疮等^[1]。吴凤镔等研究证明本品具有较好的抗肿瘤活性,并从中分离出 9 种皂甙^[2]。本品在黑龙江省有着丰富的天然资源,为了进一步开发该资源,我们对采自黑龙江省的新鲜的两头尖进行了成分检索,结果从中分离出 4 种皂甙(皂甙 I ~ IV)。根据它们的理化常数、酸水解结果及¹H-NMR 谱和¹³C-NMR 谱数据(见表)等,鉴定皂甙 I 和 IV 分别为竹节香附素 A(raddeanin A)和竹节香附皂甙 R_8 (raddeanoside R_8);皂甙 II 为 3-O- α -L-鼠李吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-阿拉伯吡喃糖基齐墩果酸;皂甙 III 为 3-O- α -L-鼠李吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-阿拉伯吡喃糖基齐墩果酸-28-O- α -L-鼠李吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-葡萄糖吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡

萄吡喃糖酯,亦即常春藤皂甙 B(hedera-saponin B)。化学结构式见图。

其中皂甙 I 和 III 在本植物中的分离与鉴定尚属首次报道。

1 材料和仪器

本实验所用原料采自黑龙江省宾县二龙山地区,经鉴定为多被银莲花 *A. raddeana* Regel 的根茎。

熔点用柳本微量熔点测定仪测定(未校正)。旋光度用 WZZ 自动指示旋光仪测定。¹H-NMR 谱和¹³C-NMR 谱用 JEOL GX-400 核磁共振波谱仪测定,以 C_5D_5N 为溶剂, TMS 作为内标物质。柱层析用吸附剂为 Kieselgel 60(Merck, 70~230 目)。

皂甙的酸水解及水解生成的单糖的鉴定皆依照文献报道方法^[3]进行。

2 提取和分离

取新鲜的两头尖 100g,研磨粉碎后用甲醇(70℃)回流提取两次。甲醇提取液回收溶剂至浓膏状,加水 50ml,以氯仿萃取两次,继之用水饱和和正丁醇萃取 3 次。合并正丁醇萃取液,减压回收正丁醇至干。得正丁醇提取物 1.0g。

将正丁醇提取物进行硅胶柱层析,以 $CHCl_3$ -MeOH- H_2O (6:1:0.1, 3:1:0.1, 3:2:0.5)为溶剂进行洗脱,得到 4 种单体皂甙(I ~ IV),其收率(相当于鲜生药)依次分别 0.025%、0.041%、0.035%和 0.076%。

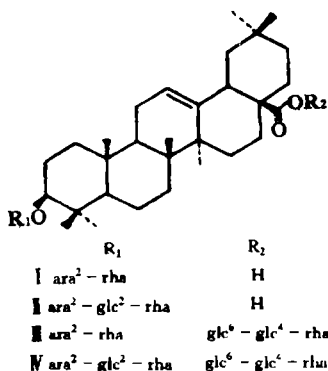


图 化合物 I ~ IV 的化学结构式

* Address: Kuang Haixue, Heilongjing College of Traditional Chinese Medicine, Harbin

3 鉴定

皂甙 I : 白色粉末 (MeOH), mp221~223℃。[α]_D²⁰+10.5(c, 0.5, MeOH)。酸水解后用气相色谱鉴定生成糖为阿拉伯糖 (R_t: 6.95min 和 7.90min) 和鼠李糖 (R_t: 7.42min 和 10.07min)。¹H-NMR 谱 δ: 0.85 (3H, s, CH₃), 0.98 (3H, s, CH₃), 1.01 (6H, s, 2×CH₃), 1.06 (3H, s, CH₃), 1.19 (3H, s, CH₃), 1.30 (3H, s, CH₃), 1.64 (3H, d, J=6.5Hz, 鼠李糖的 CH₃), 4.90 (1H, d, J=6.0Hz, 阿拉伯

糖端基 H), 5.50 (1H, brs, C₁₂-H), 5.80 (1H, d, J=1.5Hz, 鼠李糖端基 H)。¹³C-NMR 谱数据如表所示, 与从刺五加叶中分离出的五加甙 K (eleutheroside K) 的 ¹³C-NMR 谱数据^[4] 比较, 两者基本相同。故鉴定皂甙 I 为五加甙 K。

皂甙 II : 白色粉末 (MeOH), mp236~238℃, [α]_D²⁰-8.2(c, 0.60, MeOH)。酸水解后用气相色谱鉴定生成糖为阿拉伯糖 (R_t: 6.98min 和 7.92min)、鼠李糖 (R_t: 7.43min 和

表 皂甙 I ~ IV 的 ¹³C-NMR 谱数据

甙元部分					糖部分				
	I	II	III	IV		I	II	III	IV
1	38.8	39.0	38.9	39.0	3-O-糖链 ara 1	104.8	104.9	104.8	104.8
2	26.5	26.2	26.1	26.6	(内)2	75.9	76.4	75.8	76.4
3	88.8	88.8	88.8	88.7	3	73.8	72.5	73.9	72.5
4	39.5	39.5	39.5	39.5	4	68.7	69.8	68.6	70.3
5	55.9	56.0	55.9	56.0	5	64.7	64.5	64.8	64.3
6	18.6	18.7	18.7	18.6	glc 1		106.3		106.2
7	33.2	33.3	33.1	33.1	2		79.6		78.7
8	39.7	39.8	39.9	39.9	3		75.4		75.3
9	48.0	48.1	48.1	48.1	4		71.4		71.3
10	37.0	37.0	37.0	37.0	5		78.6		78.5
11	23.8	23.8	23.7	23.4	6		62.5		62.6
12	122.5	122.6	122.6	122.9	rha 1	101.7	101.8	101.7	101.8
13	144.8	145.0	144.1	144.1	(末)2	72.4	72.5	72.5	72.5
14	42.2	42.2	42.1	42.2	3	72.5	72.1	72.5	72.2
15	28.3	28.3	28.3	28.3	4	74.1	74.0	73.9	74.0
16	23.8	23.8	23.7	23.8	5	69.9	69.8	69.1	69.8
17	46.7	46.7	47.0	47.1	6	18.6	18.7	18.5	18.6
18	42.0	42.2	41.7	41.7	28-O-糖链 glc 1			95.6	95.6
19	46.5	46.7	47.0	46.3	(内)2			73.9	73.9
20	30.9	31.0	30.8	30.8	3			78.2	78.4
21	34.2	34.2	34.1	34.0	4			70.8	70.9
22	33.2	33.3	33.1	32.6	5			78.2	78.0
23	28.0	28.1	28.1	28.1	6			69.8	69.2
24	17.0	17.1	17.0	17.0	glc 1			104.8	104.8
25	15.5	15.5	15.6	15.7	2			75.3	75.4
26	17.4	17.4	17.5	17.5	3			76.4	76.5
27	26.1	26.2	26.1	26.1	4			78.6	79.3
28	180.2	180.2	176.5	176.5	5			77.1	77.1
29	33.2	33.3	33.1	33.1	6			61.3	61.3
30	23.8	23.8	23.7	23.7	rha 1			102.6	102.7
					(末)2			72.5	72.7
					3			72.5	72.5
					4			73.9	73.9
					5			70.3	70.3
					6			18.5	18.5

10.07min)和葡萄糖(R_t : 27.93min 和 49.72min)。 $^1\text{H-NMR}$ 谱 δ : 0.85(3H, s, CH_3), 1.32(3H, s, CH_3), 1.67(3H, d, $J=6.5\text{Hz}$, 鼠李糖的 CH_3), 4.82(1H, d, $J=6.0\text{Hz}$ 阿拉伯糖端基 H), 5.20(1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, 葡萄糖端基 H), 5.48(1H, t, $J=3.40\text{Hz}$, $\text{C}_{12}\text{-H}$), 6.16(1H, brs, 鼠李糖端基 H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据见表, 与文献报道的竹节香附素 A (raddeanin A) 一致^[5], 故鉴定皂甙 I 为竹节香附素 A。

皂甙 II: 白色粉末 (MeOH), $[\alpha]_D^{20}$ -20.8° (c, 0.70 MeOH)。酸水解后以气相色谱鉴定其生成糖为阿拉伯糖(R_t : 6.97 和 7.92min)、鼠李糖(R_t : 7.44 和 10.11min)和葡萄糖(R_t : 27.94 和 49.47min)。 $^1\text{H-NMR}$ 谱 δ : 0.87, 0.90, 0.93 (各 3H, s, CH_3), 1.10 (6H, s, $2 \times \text{CH}_3$), 1.20(3H, s, CH_3), 1.29(3H, s, CH_3), 1.64, 1.70 (各 3H, d, $J=6.0\text{Hz}$, 鼠李糖的 CH_3), 4.90(1H, d, $J=7.0\text{Hz}$ 端基 H), 4.98(1H, d, $J=6.2\text{Hz}$, 端基 H), 5.46(1H, brs, $\text{C}_{12}\text{-H}$), 5.86, 6.18 (各 1H, brs, 鼠李糖的端基 H), 6.22(1H, d, $J=7.0\text{Hz}$, 端基 H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据见表与从刺五加叶中分离出的

皂甙 9 (即常春藤皂甙 B, hederasaponin B) 一致^[4], 故鉴定皂甙 II 为常春藤皂甙 B。

皂甙 N: 白色粉末 (MeOH), $[\alpha]_D^{20}$ -2.70 (c, 0.8, MeOH)。酸水解后用气相色谱鉴定生成糖为阿拉伯糖(R_t : 6.96 和 7.90min)、鼠李糖(R_t : 7.41 和 10.06min)和葡萄糖(R_t : 27.86 和 49.33min)。 $^1\text{H-NMR}$ 谱 δ : 0.89, 0.90, 0.91, 1.10, 1.12, 1.18, 1.25 (各 3H, s, CH_3), 1.66, 1.71 (各 1H, d, $J=6.2\text{Hz}$, 鼠李糖的 CH_3), 4.78(1H, d, $J=5.8\text{Hz}$, 阿拉伯糖的端基 H), 5.00, 5.15 (各 1H, d, $J=7.8\text{Hz}$ 葡萄糖的端基 H), 5.42(1H, brs, $\text{C}_{12}\text{-H}$), 5.87, 6.18 (各 1H, brs, 鼠李糖的端基 H), 6.25(1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, 葡萄糖的端基 H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据见表。与文献报道的竹节香附皂甙 R_8 (raddeanoside R_8) 一致^[2], 故鉴定皂甙 N 为竹节香附皂甙 R_8 。

参 考 文 献

- 1 中华人民共和国药典. 一部, 1990. 142
- 2 Wu F E, et al. Chem Pharm Bull, 1989, 37(9): 2245
- 3 Mizutani K, et al. Planta Medica, 1984, 327
- 4 Shao C J, et al. Chem Pharm Bull, 1988, 36(2): 601
- 5 吴凤镔等. 化学学报, 1984, 42(3): 253

(1994-12-27 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Rhizoma of Radde Anemone (*Anemone raddeana*)

Kuang Haixue, Tian Zhenkun, Zhang Ning

Four saponins were isolated from fresh Rhizoma of *Anemone raddeana* Regel. They were identified as eleutheroside K (I), raddeanin A (II), hederasaponin B (III) and raddeanoside R_8 (IV). This was the first time that I and III were obtained from *A. raddeana*.

征购天然纯品化合物

香港国威国际贸易有限公司南京联络处受公司委托, 在国内向植物化学专业研究人员征购天然纯品化合物。我公司是一家专门从事天然产品业务的国际性贸易公司, 有着广泛的世界渠道和雄厚经济实力。多年来, 一直为世界各地的几百家制药企业和研究部门提供天然来源的化学样品和标准品。为促进中国与世界医药领域的广泛交流和扩大本公司的业务, 特成立南京联络处, 在国内向有关研究人员广泛征购天然纯品化合物 (包括天然化合物的合成品), 其纯度要求 $\geq 95\%$, 请提供化合物的中、英文名称、结构式、可供数量、价格等资料, 以便我公司从中选购, 若暂无现货, 而有能力进行加工的, 请将产品资料按上述方式列出。

通讯地址: 南京市中央门外黄家圩 41-1 号 邮政编码: 210037

电话: 025-3226635 传真: 025-3226635

联系人: 刘建寨