

中药三棱水溶性成分的研究

第二军医大学药学院(上海 200433) 张卫东* 秦路平

第二军医大学长海医院 王永红

摘 要 从中药三棱的正丁醇提取物中分得 2 个水溶性成分,经理化常数和波谱分析鉴定了它们的结构,分别为 Δ^5 -胆酸甲酯-3-O- β -D-葡萄糖醛酸-(1 $\rightarrow$ 4)- α -L-鼠李糖甙(I); Δ^5 -胆酸甲酯-3-O- β -D-葡萄糖甙(II)。I 和 II 为 2 个新化合物。

关键词 三棱 胆酸甲酯甙

中药三棱为黑三棱科植物黑三棱 *Sparganium stoloniferum* Buch. -Ham. 的块茎。其性味苦、平,入肝、脾经,破血行气,消积止痛,是活血化瘀的常用中药^[1]。但目前对其成分研究较少。作者前报曾从中分离得到一个新的化合物三棱酸^[2]。目前国内外对其中的活血化瘀成分没有更进一步的研究报道。为了阐明其活血化瘀的机理及寻找有效成分,并为三棱药材的质量控制提供依据,我们又从其水溶性部分得到 2 个新化合物,经波谱分析和化学方法分别鉴定为 Δ^5 -胆酸甲酯-3-O- β -D-葡萄糖醛酸-(1 $\rightarrow$ 4)- α -L-鼠李糖甙(I); Δ^5 -胆酸甲酯-3-O- β -D-葡萄糖甙(II)。I, II 为 2 个新的化合物。

化合物 I 为白色无定形粉末,溶于甲醇,mp215~219℃。Liebermann-Burchard 反应阳性,Molish 反应阳性,说明为一甙类化合物,可能为三萜或甾体皂甙。经薄层酸水解检出含有鼠李糖和葡萄糖醛酸。IR 谱显示羟基(3450cm⁻¹),羰基(1725,1745cm⁻¹),共 2 个羰基峰。还有不饱和双键(1645cm⁻¹),甾键(1050cm⁻¹)。FAB-MS m/z 749(M+K)⁺,显示分子量为 710,故 I 为一双糖甙。结合元素分析确定其分子式为 C₃₇H₅₈O₁₃。在¹H-NMR 中显示了两个糖端基氢信号(H,4.87,d;J=7.8Hz GluA-H;H,4.28,d,J=2Hz,

rha-H)。进一步证明为一双糖甙。这样去掉一个葡萄糖醛酸及一个鼠李糖的碳信号,在¹³C-NMR 谱中还有 25 个碳的信号,即甙元。通过 DEPT 谱进行了归属。可以看出其中的 2 个羰基碳信号(174.8ppm, GluA-COOH 176.2ppm)。一个甲氧基信号(52.6ppm)。还有 4 个甲基信号(12.3ppm, 23.2ppm, 17.2ppm, 鼠李糖甲基 17.9ppm)。2 个不饱和碳信号(144.6ppm, 124.7ppm);2 个糖端基碳信号(103.1ppm, 106.7ppm);EI-MS m/z 371(甙元);与不饱和胆甾甲酯一致;为了证实胆甾酸被甲酯化,我们通过彻底酸水解,分离得到甙元,通过甙元的¹³C-NMR 谱与 I 对照,发现两者完全一致,都具有甲酯,故甲氧基位于胆甾酸的羧基上。将 I 的¹³C-NMR 数据与胆甾酸对照确定甙元为胆酸类^[3]。在¹³C-NMR 中,C₃ δ =83.7ppm,说明甾键位于 3 位。这样就确定了甙元为 Δ^5 -胆酸甲酯。根据甙化位移规律^[4]并归属糖的碳信号,通过质谱和甙的水解,推断两个糖分别为 α -L-鼠李糖和 β -D-葡萄糖醛酸。由¹H-NMR 中糖端基信号及偶合常数也证实了这种糖的构型。I 经醋酸薄层部分酸水解可检出鼠李糖,则表明了鼠李糖位于末端,葡萄糖醛酸与甙元直接相连。葡萄糖醛酸的 C₄ δ =78.9ppm 比未接糖前向低场位移 6ppm,可

* Address: Zhang Weidong, Department of Phytochemistry, College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai

知鼠李糖连于葡萄糖醛酸的C₄位上。综上所述,推知 I 的结构为 Δ^5 -胆酸甲酯-3-O- β -D-葡萄糖醛酸-(1 $\rightarrow$ 4)- α -L-鼠李糖甙。¹³C-NMR 数据见表 1,2。结构式见图。

化合物 II 为白色片状结晶,溶于甲醇,mp201~205℃。Liebermann-Burchard 反应阳性。Molish 反应阳性。也说明为一皂甙。经薄层酸水解,只检出葡萄糖。IR 谱与 I 相似。将甙 II 彻底酸水解后,经硅胶低压柱层析分离得到甙元,其¹³C-NMR 与 I 甙元一致,¹H-NMR 也一致,R_f值一致。故确定甙元与 I 相同。其 FAB-MS m/z 550(M⁺),结合元素分析确定分子式为C₃₁H₅₀O₅。比较¹³C-NMR 数据确定为 β -D-葡萄糖。且位于 3 位成甙(与 I 相同)。最后确定 II 为 Δ^5 -胆酸甲酯-3-O- β -D-葡萄糖甙。结构式见图。

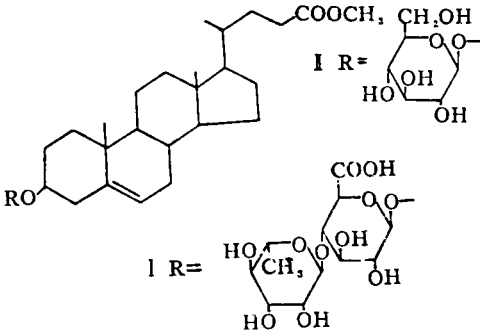


图 化合物 I 和 II 的化学结构式

1 仪器和试剂

熔点用 Kofler 显微熔点测定仪(未校正)。红外光谱用日立 270-50 型红外分析仪。核磁共振用 Bruker-Spectrospin Ac-300P 型核磁共振仪,EI-MS 在 JMS-D300 型质谱仪上测定;FAB-MS 在 Finnigain MAT-8430 型质谱仪上测定;薄层层析预制板(硅胶 H)为江苏福山生化试剂厂生产;柱层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产的硅胶 H(10~40 μ m)。所用溶剂均为分析纯。

2 提取和分离

三棱块茎(购自上海市药材公司,产地江苏,由本院生药教研室秦路平博士鉴定)10kg 粉碎后,用 95%乙醇回流提取 3 次。提

取液浓缩后加入适量蒸馏水。用石油醚萃取得 A 部分;再用氯仿萃取得 B 部分;乙酸乙酯萃取得 C 部分;正丁醇萃取得 D 部分。D 部分经过大孔树脂吸附,洗脱,然后加适量硅胶拌匀后,经过反复硅胶低压柱层析,用溶剂(CHCl₃-CH₃OH-H₂O=7:3:0.15)洗脱,得到化合物 I 和 II。

3 鉴定

化合物 I:白色无定形粉末,mp215~219℃。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:3450,2975,1745,1725,1645,1050。¹H-NMR(CD₃OD) δ ppm:4.87(1H,d,J=7.8Hz,葡萄糖醛酸 C₁-H),4.28(1H,d,J=2Hz,鼠李糖 C₁-H),0.8(3H,s),0.92(3H,s),1.32(3H,s),5.6(1H,s,C₆-H),3.7(3H,s,-CH₃O)。EI-MS m/z(%):371(M⁺-葡萄糖醛酸-鼠李糖,41)。FAB-MS m/z:749(M+K)⁺。¹³C-NMR 数据见表 1,2。

I 的薄层酸水解:将点有 I 和黄芩甙的 HPTLC 板放入盛有 10ml 浓盐酸的烧杯中,杯口覆双层滤纸和塑料薄膜,置 80℃水浴加热 20min,取出挥干盐酸,点糖标准品,溶剂系统:CHCl₃-CH₃OH-H₂O(30:12:4)(下层 9ml+1ml HOAc)。展开两次,显色剂:苯胺-邻苯二甲酸显色,鉴定糖为鼠李糖(R_f0.49),葡萄糖醛酸(R_f0.45)。

表 1 I 和 II 甙元部分的¹³CNMR 光谱数据 (75MHz,CD₃OD,ppm)

C 位	I	II	C 位	I	II
1	37.2	37.6	14	54.7	54.9
2	31.7	31.3	15	25.1	24.7
3	83.7	83.7	16	27.9	28.6
4	42.2	42.6	17	56.4	56.1
5	144.6	144.7	18	12.3	12.3
6	124.7	124.4	19	23.2	22.1
7	33.3	33.1	20	35.6	35.9
8	34.2	34.5	21	17.2	18.9
9	49.2	49.6	22	30.7	30.2
10	36.7	36.1	23	31.6	31.0
11	18.1	18.2	24	174.8	174.7
12	39.9	40.0	25	52.6	52.1
13	42.3	42.9			

根据以上数据鉴定 I 为 Δ^5 -胆酸甲酯-3-

O-β-D-葡萄糖醛酸-(1→4)-α-L-鼠李糖甙。

表 2 I 和 II 糖部分的¹³C-NMR 光谱数据
(75MHz, CD₃OD, ppm)

C 位	I	C 位	II
3-gluA		3-glu	
1	106.7	1	103.9
2	75.2	2	73.8
3	77.6	3	75.1
4	78.9	4	71.1
5	75.9	5	76.1
6	176.2	6	60.9
-rha			
1	103.1		
2	71.2		
3	72.5		
4	73.9		
5	71.2		
6	17.9		

化合物 II: 白色片状结晶, mp201~205℃。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3370, 2970, 1732, 1640, 1040。¹H-NMR(CD₃OD)δppm: 5.75(1H, d, J=7.8Hz, 葡萄糖 C₁-H), 0.82(3H, s), 1.94

(3H, s), 5.5(1H, s, C₆-H), 3.6(3H, s, -OCH₃)。EI-MS m/z(%): 371(M⁺-葡萄糖, 46), FAB-MS m/z: 589(M+K)⁺。¹³C-NMR 数据见表 1, 2。

II 的薄层酸水解: 同 I 相同方法。甙元与 I 的 R_f 值一致, 糖为葡萄糖(R_f0.19)。

根据以上数据鉴定 II 为 Δ⁵-胆酸甲酯-3-O-β-D-葡萄糖甙。

致谢: 本院仪器室杨根金, 王勇代测 UV, IR, ¹H 和 ¹³C-NMR, 中科院上海有机所代测质谱。

参 考 文 献

- 1 南京药学院编著. 中草药学. 南京: 江苏人民出版社, 1980. 570
- 2 张卫东, 等. 中草药, 1995, 26(3): 125
- 3 龚运淮编著. 天然有机化合物的¹³C 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1985. 263
- 4 Pyoji Kasai, et al. Tetrahedron letters, 1977, 2: 175

(1995-09-04 收稿)

Studies on Water Soluble Constituents from Common Burreed (*Sparganium stoloniferum*)

Zhang Weidong, Qin Luping, Wang Yonghong

Two new compounds I and II were isolated from *Sparganium stoloniferum* Buch.-Ham.. On the basis of chemical evidences and spectral analysis (UV, IR, ¹H and ¹³C-NMR, FAB-MS), the structure of I was elucidated as 5-ene-methyl-cholate-3-O-β-D-glucuronopyranosyl-(1→4)-α-L-rhamnopyranoside, II was 5-ene-methyl-cholate-3-O-β-D-glucopyranoside.

中药金银花化学成分的研究

中国科学院上海药物研究所新药研究重点实验室(200031) 黄丽瑛* 吕植桢 李继彪** 周炳南

摘 要 从山东济宁产的金银花中分得 6 个化合物, 经理化常数测定和光谱分析, 分别鉴定为 corymbosin (I), 5-羟基-3', 4', 7-三甲氧基黄酮 (II), palmitic acid (III), myristic acid (IV), β-sitosterol (V), 蔗糖 (VI)。其中 I 和 II 为首次从金银花中分得。

关键词 金银花 5-羟基-3', 4', 7-三甲氧基黄酮 corymbosin

Address: Huang Liying, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai
** 上海勤工化工厂