

# 小花雪胆皂甙类成分的研究<sup>△</sup>

华西医科大学药学院(成都 610041)

林晓琴\* 施亚琴 杨培全

四川省彭州市药品检验所

张文锦

**摘要** 从小花雪胆 *Hemsleya graciliflora* 的果实中分得 5 个皂甙成分和 1 个皂甙元, 经理化性质和光谱分析分别鉴定为竹节参甙 IV<sub>a</sub>、竹节参甙 V、雪胆皂甙 Ma<sub>1</sub>、雪胆皂甙 Ma<sub>3</sub>、齐墩果酸-28-O-β-D-葡萄糖酯甙和齐墩果酸, 这些化合物均系首次从该植物的果实中分得。

**关键词** 小花雪胆 雪胆属 三萜皂甙 齐墩果酸

雪胆属是葫芦科中较大的一个属<sup>[1]</sup>, 云、贵、川三省是主要分布区。雪胆属植物的块根在四川多作金龟莲药用, 广泛用于治疗肠炎、痢疾、冠心病、气管炎等多种疾病。小花雪胆 *Hemsleya graciliflora* (Harms) Cogn 无膨大的块根, 四川彭州等地将其果实作土兜铃入药, 有止咳化痰的功效。我们报道其果实中皂甙和皂甙元成分的分离和鉴定。它们分别为竹节参甙 IV<sub>a</sub> (chikusetsusaponin-IV<sub>a</sub>, I)、竹节参甙 V (chikusetsusaponin-V, II)、雪胆皂甙 Ma<sub>1</sub> (hemsloside Ma<sub>1</sub>, III)、雪胆皂甙 Ma<sub>3</sub> (hemsloside Ma<sub>3</sub>, IV)、齐墩果酸-28-O-β-D-葡萄糖酯甙 (β-glucosyl oleanolate, V) 和齐墩果酸 (oleanolic acid, VI)。这些化合物均属首次从该植物果实中分得。化合物 I ~ VI 的化学结构式见图 1。

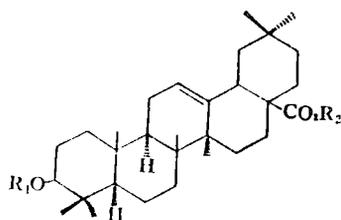


图 1 化合物 I ~ VI 的化学结构式

## 1 药材及仪器

小花雪胆果实采自四川彭州, 原植物经张文锦老师鉴定为葫芦科雪胆属植物小花雪

胆 [*Hemsleya graciliflora* (Harms) Cogn]。

熔点测定用 Kofler 显微熔点仪, 未校正; 红外光谱用 Nicolet FT-IR 20S×B 型仪测定, KBr 压片; 核磁共振谱用 Bruker AC-E200 型仪测定, TMS 为内标; EI-MS 用 HP-5988A 型, FAB-MS 用 VG ZAB-HS 型质谱仪测定; 柱层析用硅胶 H 为青岛海洋化工厂出品。

## 2 提取和分离

小花雪胆果实 4800 g, 95% 乙醇回流提取, 浓缩后加适量水, 依次用石油醚、乙酸乙酯、水饱和的正丁醇萃取, 得乙酸乙酯萃取物 45 g, 正丁醇萃取物 37 g。

乙醇乙酯萃取物经硅胶柱层析, 氯仿-丙酮-乙酸乙酯 (4 : 3 : 1) 洗脱, 得化合物 VI (17 mg), 和 A、B 两部分。A 部分经柱层析, 石油醚-氯仿 (5 : 1)、(3.5 : 1) 梯度洗脱, 氯仿-甲醇重结晶, 得化合物 V (21 mg)。正丁醇萃取物 37 g, 用丙酮法精制后柱层析, 氯仿-甲醇-水 (30 : 10 : 1)、(65 : 35 : 10) 梯度洗脱得 A、B 两部分。A 部分经氯仿-甲醇-水 (30 : 10 : 1)、(30 : 13 : 1) 梯度低压柱层析, 氯仿-甲醇-水 (8 : 4 : 1) 反复结晶得化合物 I (55 mg); B 部分经氯仿-甲醇-水 (70 : 30 : 10)、(70 : 35 : 10)、(65 : 35 : 10) 反复柱层析得化合物 II (30 mg), 化合物 III (76 mg) 及化合

\* Address: Lin Xiaoqin, School of Pharmacy, West China Medical University, Chengdu

现地址: 中科院成都有机化学研究所

△ 本文曾参加第九届国际中草药学术研讨会 (1995-10-13, 桂林)

物 IV (48 mg)。

### 3 鉴定

化合物 I : 无色针晶(氯仿-甲醇), mp 207 C ~ 210 C, Liebermann-Burchard 反应为阳性, 经 TLC 板上酸水解产生葡萄糖、葡萄糖醛酸和齐墩果酸, 碱水解产生葡萄糖和次生甙。<sup>13</sup>C-NMR δppm: 106. 8, 95. 5 和 <sup>1</sup>H-NMR δppm: 5. 3(1 H, d, J=7. 4 Hz), 6. 5(1 H, d, J=7. 6 Hz) 示该化合物为齐墩果酸的双糖甙, 且甙键构型均为 β 型, 其乙酰化物 EI-MS m/z: 331, 303 示有末端葡萄糖和末端葡萄糖醛酸, 各数据分析表明, 化合物 I 为齐墩果酸-3-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸-28-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(竹节参甙 IV<sub>a</sub>)。其<sup>13</sup>C-NMR 数据(见表 1)与文献<sup>[2]</sup>报道一致。

化合物 II : 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应为阳性, 酸水解检出齐墩果酸、D-葡萄糖和 D-葡萄糖醛酸; 碱水解检出 D-葡萄糖。<sup>13</sup>C-NMR δppm: 105. 8, 105. 2, 95. 7 和 <sup>1</sup>H-NMR δppm: 5. 4(1 H, d, J=7. 8 Hz), 5. 2(1 H, d, J=7. 1 Hz), 6. 5(1 H, d, J=8 Hz) 示化合物 II 为齐墩果酸的三糖甙, 且甙键均为 β 构型, 其乙酰化物的 EI-MS m/z: 331 示有末端葡萄糖。各数据分析表明, 化合物 II 为齐墩果酸-3-O-β-D-吡喃葡萄糖(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖醛酸-28-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(竹节参甙 V)。其<sup>13</sup>C-NMR 数据(见表 1)与文献<sup>[2]</sup>报道一致。

表 1 皂甙 I ~ V 的<sup>13</sup>CNMR 光谱数据(在 C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N 中)

C 位	I	II	III	IV	C 位	I	II	III	IV
1	38.74	38.70	38.63	38.81	29	33.14	33.26	33.15	33.26
2	26.52	26.61	26.31	26.40	30	23.63	23.64	23.63	23.69
3	89.04	89.27	89.14	86.63	-C <sub>28</sub> -O-glc				
4	39.44	39.48	39.32	39.55	1'	106.77	105.20	105.05	105.26
5	55.77	55.77	55.63	55.74	2'	73.96	74.14	73.94	74.13
6	18.52	18.51	18.36	18.53	3'	78.66	79.27	78.33	78.80
7	33.15	33.20	33.10	33.16	4'	71.05	71.16	71.01	71.13
8	39.84	39.82	39.72	39.91	5'	78.94	78.79	78.87	79.13
9	47.99	48.03	47.86	48.30	6'	62.18	62.20	62.05	62.23
10	37.04	36.89	36.86	36.96	-C <sub>8</sub> -glcUA				
11	33.63	23.64	23.64	23.67	1'	106.77	105.20	105.05	105.26
12	122.48	122.63	122.53	122.49	2'	75.26	82.73	74.30	79.10
13	144.16	144.09	144.09	144.06	3'	77.68	77.03	85.66	86.21
14	42.07	42.08	41.93	42.14	4'	73.27	73.21	72.54	72.68
15	28.23	28.15	28.04	28.01	5'	77.86	77.87	72.36	77.23
16	23.58	23.64	23.63	23.67	6'	172.41	172.63	172.20	171.70
17	46.87	46.0	46.81	47.01	-ara				
18	41.62	41.80	41.60	41.73	1'			106.55	105.40
19	46.17	46.18	46.22	46.41	2'			71.37	71.44
20	30.82	30.75	30.71	30.80	3'			74.51	74.55
21	34.02	34.12	33.67	34.21	4'			69.05	69.54
22	32.06	32.66	32.60	32.48	5'			67.03	67.73
23	28.22	28.24	28.04	28.01	-glc				
24	17.03	16.65	16.77	16.59	1'		105.81		103.67
25	15.48	15.49	15.48	15.47	2'		77.82		76.27
26	17.43	17.48	17.33	17.48	3'		78.32		79.03
27	26.12	26.11	26.01	26.15	4'		71.62		72.51
28	176.23	176.42	176.41	176.33	5'		77.81		77.84
					6'		62.47		63.27

glc: β-D-glucopyranosyl glc UA: β-D-glucuronic acid ara: α-L-arabinopyranosyl

化合物Ⅲ:白色针晶(CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O), mp 233℃(分解), Liebermann-Burchard 反应为阳性,碱水解检出葡萄糖,酸水解检出齐墩果酸、阿拉伯糖、葡萄糖和葡萄糖醛酸。<sup>13</sup>C-NMR δppm:105.1, 106.5, 95.7 和 <sup>1</sup>H-NMR δppm:5.3(1 H, d, J=7.8 Hz), 5.7(1 H, d, J=7.4 Hz), 6.5(1 H, d, J=8 Hz), 示化合物Ⅲ为齐墩果酸的三糖甙,其乙酰化物的 EI-MS m/z:331, 259 示有末端葡萄糖和末端阿拉伯糖。各数据分析表明,化合物Ⅲ为齐墩果酸-3-O-α-L-吡喃阿拉伯糖(1→3)-β-D-吡喃葡萄糖醛酸-28-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(雪胆皂甙 Ma<sub>1</sub>)。其<sup>13</sup>C-NMR 数据(见表1)与文献<sup>[3]</sup>报道一致。

化合物Ⅳ:白色针晶(CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O), mp 250℃(分解), Liebermann-Burchard 反应阳性, TLC 酸水解检出齐墩果酸、阿拉伯糖、葡萄糖和葡萄糖醛酸,碱水解检出葡萄糖。<sup>13</sup>C-NMR δppm:105.2, 103.7, 105.4, 95.6 和 <sup>1</sup>H-NMR δppm:4.9(1 H, d, J=7.4 Hz), 5.3(1 H, d, J=7.2 Hz), 5.1(1 H, d, J=7.8 Hz), 8.3(1 H, d, J=8 Hz) 示化合物Ⅳ为齐墩果酸的四糖甙,其乙酰化物的 EI-MS

m/z:331, 259 示有末端葡萄糖和末端阿拉伯糖。数据分析表明化合物Ⅳ为齐墩果酸-3-O-β-D-吡喃葡萄糖(1→2)-α-L-吡喃阿拉伯糖(1→3)-β-D-吡喃葡萄糖醛酸-28-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(雪胆皂甙 Ma<sub>3</sub>)。其<sup>13</sup>C-NMR 数据(见表1)与文献<sup>[3]</sup>报道一致。

化合物Ⅴ:白色针晶(氯仿-丙酮-乙酸乙酯), mp 232℃~234℃, 酸碱水解均有齐墩果酸和葡萄糖。FAB-MS m/z:618(M+1)<sup>+</sup> 示化合物Ⅴ为单分子葡萄糖甙。红外光谱与标准品重叠,且混合熔点不下降,鉴定化合物Ⅴ为齐墩果酸-28-O-β-D-吡喃葡萄糖酯甙。

化合物Ⅵ:白色针晶(氯仿-甲醇), mp 308℃~309℃, 其 IR、EI-MS、<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 数据均与齐墩果酸一致。与标准品薄层层析 Rf 值一致,且混合熔点不下降,确证化合物Ⅵ为齐墩果酸。

#### 参考文献

- 1 聂瑞麟. 云南植物研究, 1994, 16(2):201
- 2 施亚琴, 等. 中草药, 1991, 22(8):10
- 3 Nie Ruilin, et al. Planta Medica, 1984, (4):322
- 4 Ryoji K, et al. Chem Pharm Bull, 1990, 38(5):1320

(1996-02-12 收稿)

### Studies on the Saponins of Xiaohuaxuedan (*Hemsleya graciliflora*)

Lin Xiaoqin, Zhang Wenjin, et al

From the fruit of *Hemsleya graciliflora* (Harms) Cogn., five saponins and one sapogenin have been isolated and identified as chikusetsusaponin-Va (I), chikusetsusaponin-V (II), hemsloside-Ma<sub>1</sub> (III), hemsloside-Ma<sub>3</sub> (IV), β-glucosyl oleanolate (V) and oleanolic acid (VI) on the basis of physical and chemical properties as well as spectral data. All of them were obtained from the fruit of *H. graciliflora* for the first time.

### 《中药现代研究应用手册》已经出版

本书由郑虎占等主编,收入600余种中药在各个领域的研究成果,引用文献10万余种(均标明出处),文献最新截至96年6月。每味中药均按概述、产地、栽培、养殖、鉴别、化学成分、成分分析、炮制学、制剂学、药理作用、临床应用等方面阐述。书后配有化学成分及其结构式索引、现代医学病名索引。是中药临床实用工具书,对新药研制也有重要参考价值。全书共3册,700万字,邮购价580元。另有《全国中草药汇编》邮购价570元,《中国药材学》邮购价552元。邮购地址:北京百万庄路24号中国日报社北京书刊发行部 张继霞收,邮编100037。开户行:招商银行展览路办事处。帐号:0912036610001。户名:中国日报社北京书刊发行部。电话:68326644-2123。