

· 有效成分 ·

## 黄花败酱中新皂苷的分离和鉴定

佳木斯大学化学与药学院 (154003) 杨波\* 付正宗 张宇  
沈阳药科大学 陈英杰

**摘要** 从黄花败酱 *Patrinia scabiosaefolia* 的根和根茎的丙酮提取物中分离出 1 个化合物,经化学反应和光谱分析鉴定为:齐墩果酸-3-O-β-D-吡喃葡萄糖(1→3)-α-L-吡喃鼠李糖(1→2)-β-D-吡喃木糖苷,是一新的皂苷类化合物。

**关键词** 黄花败酱 提取和分离 皂苷

### Isolation and Identification of a New Saponin from Dahurian *Patrinia* Root and Rhizome (*Patrinia scabiosaefolia*)

Chemical and Medical College of Jiamusi University (Jiamusi 154003) Yang Bo, Fu Zhengzong and Zhang Yu

Shenyang Pharmaceutical University Chen Yingjie

**Abstract** A new saponin was isolated from the acetone extracts of the root and rhizome of *Patrinia scabiosaefolia* Fish. ex Link. It was identified as 3-O-β-D-glucopyranosyl (1→3)-α-L-rhamnopyranosyl (1→2)-β-D-xylopyranosyl oleanolic acid on the basis of chemical reactions and spectroscopic analysis.

**Key words** *Patrinia scabiosaefolia* Fish. ex Link. extraction and isolation saponin

黄花败酱是败酱科败酱属植物黄花败酱 *Patrinia scabiosaefolia* Fish. ex Link. 的根茎或带根全草。具有清热解毒、排脓破瘀之功效。可用于治疗肠痈、下痢、赤白带下、产后瘀滞腹痛、目赤肿痛、痈肿疥癣等症<sup>[1]</sup>。文献报道其具有镇静催眠、抗菌、抗病毒、抗肿瘤、升白<sup>[2]</sup>、防治骨类疾病<sup>[3]</sup>等多种药理作用。我们对其化学成分进行研究,从中分得 1 个新的三萜皂苷类化合物:齐墩果酸-3-O-β-D-吡喃葡萄糖(1→3)-α-L-吡喃鼠李糖(1→2)-β-D-吡喃木糖苷。

化合物 I 是白色粉末。Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均阳性。紫外光谱只有末端吸收;红外光谱示有羟基(3 400, 3 350 cm<sup>-1</sup>)、羧基(1 680 cm<sup>-1</sup>)、双键(1 040 cm<sup>-1</sup>)、糖的骨架吸收(1 100~1 000 cm<sup>-1</sup>)。酸水解,醚萃取部分 Ia 与齐墩果酸共薄层只有 1 个斑点;Ia 的<sup>13</sup>C NMR 数据与文献<sup>[4]</sup>报道的齐墩果酸相符。水解液中经 PC 检出木糖、鼠李糖和葡萄糖。I 的<sup>13</sup>C NMR 谱在 δ 110~90 区间有 106.7、104.9 和 101.5, 3 个信号也证实 I 中含 3 个糖。对比 I 和 Ia 的碳谱,只有 C-3 向低场位移了 10.2,说明 I 是单糖链皂苷。在 HMBC 谱中见到

δ 4.79 的木糖 H-1 与 δ 88.4 的苷元 C-3 相关;δ 6.47 的鼠李糖 H-1 与 δ 77.3 的木糖 C-2 相关;δ 5.41 的葡萄糖 H-1 与 δ 83.8 的鼠李糖 C-3 相关,证明葡萄糖是末端糖连在鼠李糖的 C-3 位,鼠李糖以 C-1 与木糖的 C-2 相连,木糖又以 C-1 与苷元 C-3 相连。由<sup>1</sup>H NMR 谱中 3 个端基质子信号的 δ 和 J 值(4.79 (1H, d, J=7.00 Hz), 6.47 (1H, br. s), 5.41 (1H, d, J=7.6 Hz)) 确定 3 个糖的苷键构型分别是 β-D-木糖、α-L-鼠李糖和 β-D-葡萄糖。综上所述,化合物 I 的结构确定为:齐墩果酸-3-O-β-D-吡喃葡萄糖(1→3)-α-L-吡喃鼠李糖(1→2)-β-D-吡喃木糖苷,是一个新的皂苷类化合物。

#### 1 仪器和试剂

黄花败酱根与根茎采自黑龙江省佳木斯市苏木河乡。Kofler 显微熔点测定仪(温度未校正);750 型可见紫外分光光度仪;岛津 IR-408 型红外光谱仪;JEDLJNN-GX-500 型核磁共振仪;JMS-DX 300 型和 KyKy-ZHP-5 型质谱仪;D101 大孔树脂为天津产;硅胶 H 青岛海洋化工厂产,其余试剂均为市售分析纯。

\* Address: Yang Bo, Chemical and Medical College of Jiamusi University, Jiamusi

## 2 提取与分离

黄花败酱根与根茎干燥粉末 7 kg, 75% 丙酮渗漉, 回收至无丙酮味, 残余物加水溶解上 D<sub>101</sub> 大孔树脂柱, H<sub>2</sub>O 30% MeOH 60% MeOH 依次洗脱。甲醇洗脱物硅胶柱层析, CHCl<sub>3</sub>-MeOH 不同比例洗脱, 100:32 洗脱部分再硅胶柱层析, CHCl<sub>3</sub>-MeOH 不同比例洗脱, 在 6:1 部分得化合物 I, 丙酮重结晶。

## 3 鉴定

化合物 I 白色粉末, mp 234°C ~ 238°C (分解丙酮)。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均阳性。UV (MeOH) nm (log ε): 只有末端吸收。IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3 400, 3 350 (OH), 2 960, 2 850, 1 470, 1 380 (CH), 1 680 (COOH), 1 640 (C=C) 1 100~1 000 (糖骨架)。<sup>1</sup>H-NMR (500 Hz, TMS 内标, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: 6.39 (1H, s, rha-H-1), 5.44 (1H, m, H-12), 5.41 (1H, d, J=7.6 Hz, glu-H-1), 4.99 (1H, m, rha-H-2), 4.75 (1H, d, J=7.00 Hz, xyl-H-1), 4.78 (1H, m, rha-H-3), 4.70 (1H, m, rha-H-5), 3.89 (1H, m, glu-H-3), 3.63 (1H, m, xyl-H-5), 3.28 (2H, m, H-3, H-18), 1.60 (3H, d, J=6.4 Hz, rha-H-6), 1.35~0.86 (7×3H, s, 7×CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (500 Hz, TMS 内标, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ: C-1~C-30 38.9, 26.8, 88.5, 39.5, 56.1, 18.4, 33.1, 39.7, 48.0, 37.0, 23.8, 122.5, 144.7, 41.9, 28.2, 23.6, 46.6, 42.1, 46.4, 30.9, 34.2, 38.1, 28.1, 17.2, 15.6, 17.3, 26.2,

180.0, 33.3, 23.8 木糖 C-1~C-5 104.9, 77.3, 79.3, 71.4, 66.9 鼠李糖 C-1~C-6 101.5, 71.43, 83.8, 72.9, 69.6, 18.6 葡萄糖 C-1~C-6 106.7, 75.8, 78.5, 71.36, 78.46, 62.3 FAB-MS m/z 898 [M+2H]<sup>+</sup>, 735 [M+H-glu]<sup>+</sup>, 456 [M-glu-rha-xy]<sup>+</sup>。取化合物 I 10 mg, 加 7% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-乙醇液 10 mL 水解 4 h, 挥去醇, 用醚萃取 4 次, 萃取物与齐墩果酸共薄层只有 1 个斑点, 其 <sup>13</sup>C-NMR 数据与文献<sup>[4]</sup>报道的齐墩果酸相符。水解母液用 BaCO<sub>3</sub> 中和, 过滤, 滤液浓缩, 与各种标准糖点同一滤纸上进行上行纸层析, 以正丁醇-醋酸-H<sub>2</sub>O (4:1:5 上层) 和水饱和的苯酚进行二次展开, 邻苯二甲酸-苯胺显色, 检出木糖, Rf=0.56 (阿拉伯糖 Rf=0.61), 鼠李糖, Rf=0.75, 葡萄糖, Rf=0.47 故鉴定为齐墩果酸-3-O-β-D-吡喃葡萄糖 (1→3)-α-L-吡喃鼠李糖 (1→2)-β-D-吡喃木糖苷。

致谢: 本院药学系生药教研室王良信教授鉴定药材; 日本名古屋市立大学药学部小島启齐先生代测光谱。

## 参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海科技出版社, 1986 1340
- 2 刘明生, 等. 沈阳药学院学报, 1993, 10(4): 301
- 3 Kiso Yoshinobu, et al. Jpn Kakal Tokkyo Koho JP, 94345650
- 4 陈德昌. 碳谱及其在中草药化学中的应用. 北京: 北京人民卫生出版社, 1991 325

(1999-03-12 收稿)

## 1999年度中国药学发展奖、首届地奥药学科技奖(中药奖)颁奖大会在京举行

1999年度中国药学发展奖、首届地奥药学科技奖(中药奖)颁奖大会 1999年 11月 6日在北京人民大会堂举行。全国政协副主席卢嘉锡院士、国家药品监督管理局郑筱萸局长、总后卫生部李建华副部长等领导人出席了大会。1999年度中国药学发展奖获奖名单如下: 特别贡献奖获得者: 中国科学院上海药物研究所嵇汝运院士; 中药奖获得者: 中国中医研究院西苑医院李连达研究员; 生物技术药品奖获得者: 安泰克生物工程公司甘忠如研究员; 药物化学奖获得者: 中国医学科学院药物研究所谢晶曦研究员; 药理学奖获得者: 中国医学科学院药物研究所韩锐研究员; 药剂学奖获得者: 中美天津史克制药有限公司黄斐高级工程师; 药物分析奖获得者: 中国药品生物制品检定所孙曾培研究员; 医院药学管理奖获得者: 哈尔滨医科大学第二附属医院高清芳主任药师; 药企业管管理奖获得者: 成都地奥制药公司李伯刚研究员; 提名奖获得者: 蔡定国、陈志良、史江、金磊、罗质璞、官斌、袁可让、吴金虎、杨松成、贺浪冲、胡晋红、张志萍、刘存周。地奥药学科技奖(中药奖)获奖名单如下: 一等奖: 中国医学科学院药用植物研究所肖培根院士。二等奖: 中国药品生物制品检定所王宝霖主任药师; 中国中医研究院中药研究所姜廷良研究员; 国家药品监督管理局中药品种保护审评委员会韩白石副主任药师。三等奖: 第二军医大学药学院陈海生教授; 北京医科大学药学院果德安教授; 中国药科大学王峥涛教授; 青海省药物研究所宗玉英副主任药师; 中国医学科学院药物研究所郑启泰研究员; 天津天士力制药公司吴迺峰副主任药师; 长春中医学院王本祥研究员; 济南军区 91 医院申庆亮副主任药师。突出成就奖: 刘铁城、金世元、方起程、徐锦堂。

(聂荣海)