

3H), 1.00 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.18 (s, 3H). ¹³CNMR (CDCl₃) δ 39.55 (C-1), 34.18 (C-2), 218.10 (C-3), 47.36 (C-4), 54.89 (C-5), 19.75 (C-6), 32.62 (C-7), 41.93 (C-8), 50.03 (C-9), 36.83 (C-10), 21.56 (C-11), 24.10 (C-12), 49.64 (C-13), 41.66 (C-14), 34.42 (C-15), 21.90 (C-16), 53.95 (C-17), 44.08 (C-18), 41.29 (C-19), 26.57 (C-20), 51.08 (C-21), 73.91 (C-22), 26.57 (C-23), 21.12 (C-24), 15.71 (C-25), 16.45 (C-26), 16.89 (C-27), 16.20 (C-28), 28.76 (C-29), 30.87 (C-30). 以上

数据与文献报道羟基何帕酮一致^[5-7]。

参 考 文 献

1 傅立国,等编.中国植物红皮书——稀有濒危植物.第一册.北京:科学出版社,1992 670

2 杨峻山,等.药学报,1986,21(7): 516

3 杨峻山,等.药学报,1989,24(9): 678

4 杨峻山,等.药学报,1990,25(3): 186

5 林启寿.中草药成分化学.北京:科学出版社,1977 560

6 Schmidt J. *et al.* Organic Mass Spectrometry, 1979, 14(12): 656

7 Alistair L. Aust J Chem, 1987, 40 1713

(1998-20-30收稿)

刺蒺藜果实中两种甾体皂苷的分离与鉴定

延边大学医学院(延吉 133000) 金京玲* 金哲洙 任东鲜 朴惠善

延边大学医学院附属医院 金永日

吉林省中医中药研究院 徐雅娟 蔡利锋 徐东铭

摘 要 采用层析分离技术,从刺蒺藜 *Tribulus terrestris* 果实中分离出 2种甾体皂苷,利用各种光谱分析,鉴定为海柯皂苷元 3-Oβ-D-吡喃葡萄糖基(I→4)β-D-吡喃半乳糖苷(I)和海柯皂苷元 3-Oβ-D-吡喃葡萄糖基(I→2)-β-D-吡喃木糖(I→3)]β-D-吡喃葡萄糖基(I→4)β-D-吡喃半乳糖苷(II)。化合物I 为首次从刺蒺藜果实中分得,化合物II 为首次从蒺藜原植物中分得。
关键词 刺蒺藜果实 甾体皂苷 海柯皂苷元

刺蒺藜 *Tribulus terrestris* L. 为蒺藜科蒺藜属植物,其果实为传统中药,具散风、明目、下气行血、补肾益精之功效。为中国药典 1985年版所收载,历代医书多列为上品。为了进一步探讨刺蒺藜果实部分的化学成分,我们对刺蒺藜果实的化学成分进行了研究,从中分离并鉴定了两种甾体皂苷。
化合物I : 白色粉末(甲醇-水), mp 262℃~264℃, Liebermann-Burchard 反应及 Molish 反应阳性,酸水解检出 D-吡喃葡萄糖和 D-吡喃半乳糖。由红外光谱可知,该化合物的结构中含有 3 434 (OH), 1 708 (C=O), 1 632 (C=C), 1 456 (环 C-H), 898 (β-D 糖苷键)。又根据 990 (A)、919 (B)、898 (C)、860 (D) 4个特征峰,可知该化合物为螺甾皂苷^[2],结合质谱显示分子量 754,可知一分子的该化合物只含两分子的糖。在完全去偶¹³CNMR (C₅D₅N)结合 DEPT 谱(C₅D₅N)中,在 δ 61.0~80.0处可看到与靠近苷元的β-D-吡喃葡萄糖和处于靠外的β-D-吡喃半乳糖相一致的碳信号。归属 C-3的信号较配基出现在低场,证实糖结合在 C-3位

上。经与文献^[3]相对照,鉴定化合物I 为海柯皂苷元 3-Oβ-D-吡喃葡萄糖(I→4)β-D-吡喃半乳糖苷。¹³CNMR 数据见表 1。
化合物II : 白色粉末(甲醇-水), mp 277℃~279℃, Liebermann-Burchard 反应及 Molish 反应阳性,酸水解检出 D-吡喃葡萄糖、D-吡喃木糖和 D-吡喃半乳糖。由完全去偶¹³CNMR (C₅D₅N)和 DEPT 谱(C₅D₅N)可以看出苷元部分与化合物I 相同,又因为激光解吸飞行时间质谱 m/z 中出现 1071[M+Na]⁺, 1087[M+K]⁺, 分子量为 1 048,可知一分子皂苷元与四分子的糖结合。碳谱中,归属 C-3的信号较配基出现在低场,说明糖结合在 C-3位上。经与文献^[4]中已知化合物相对照¹³CNMR 谱中的化学位移值,发现其皂苷元部分和糖部分所有碳的化学位移皆相吻合,确定化合物II 的结构为海柯皂苷元 3-O-β-D-吡喃葡萄糖基(I→2)-β-D-吡喃木糖基(I→3)]β-D-吡喃葡萄糖基(I→4)β-D-吡喃半乳糖苷。¹³CNMR 数据见表 1。化合物I 和II 的化学结构式见图 1。

* Address Jin Jingling, Medical College of Yanbian University, Yanjin

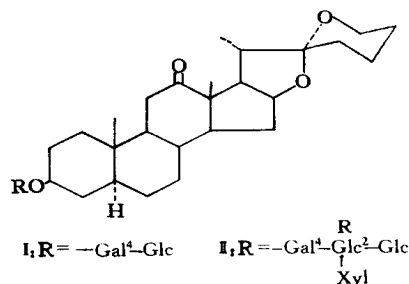


图 1 化合物I 和II 的化学结构式

表 1 化合物I 和II 的 ^{13}C NMR数据 ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)

苷元			糖部分		
Carbon	I	II	Carbon	I	II
1	36.6	36.5	C-3		
2	29.7	29.7	Glc(inner)		
3	76.8	77.0	1	102.4	102.4
4	34.3	34.6	2	73.2	73.2
5	44.3	44.4	3	75.2	75.6
6	28.5	28.6	4	80.0	80.0
7	31.6	31.5	5	75.4	75.4
8	34.6	34.3	6	61.0	60.7
9	55.4	55.4	Glc(terminal)		
10	36.2	36.3	1	107.1	
11	37.9	38.0	2	75.9	
12	210.8	212.6	3	78.6	
13	55.2	55.4	4	72.2	
14	55.4	55.5	5	78.4	
15	31.6	31.8	6	63.1	
16	79.7	79.7	Glc(inner)		
17	54.2	54.3	1		105.0
18	16.0	16.1	2		81.4
19	11.6	11.7	3		86.6
20	42.6	42.7	4		70.5
21	13.8	14.0	5		77.7
22	109.3	109.4	6		62.5
23	31.6	31.7	Xyl(terminal)		
24	29.2	29.3	1		105.2
25	29.9	30.6	2		75.0
26	70.0	67.0	3		78.8
27	17.2	17.4	4		70.7
			5		67.3
			Glc(terminal)		
			1		104.8
			2		76.2
			3		78.6
			4		70.9
			5		77.6
			6		62.9

1 仪器与材料

熔点用 Kofler显微熔点仪测定(温度未经校正);质谱用 LTD-1700仪测定;红外光谱用 Win-IR 仪测定;核磁共振光谱用 Varian-unity-400仪测定。层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品。D₁₀₁大孔吸附树脂为天津制胶厂产品。试剂均为分析纯。

刺蒺藜果实购自安徽亳州药材市场,由吉林省中医中药研究院靳仲凯研究员鉴定为蒺藜科蒺藜属植物刺蒺藜 *Tribulus terrestris* L. 干燥成熟果实

2 提取与分离

刺蒺藜果实粗粉 10 kg,水煎提,滤液浓缩后用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和水溶液调 pH值至 12,滤除所产生的沉淀,先通过脱盐和脱色树脂柱,再通过 D₁₀₁大孔吸附树脂柱,用水和不同浓度的乙醇依次洗脱,回收乙醇洗脱液,得乙醇洗脱物 80 g 反复进行硅胶柱层析,用不同比例的氯仿-乙醇梯度洗脱,再进行制备性薄层层析,用氯仿-甲醇-水(65: 35: 10下层)展开,经处理,得化合物I 和化合物II。

3 鉴定

化合物I: 白色粉末(甲醇-水), mp 262℃~ 264℃, Libermann-Burchard 反应及 Molish 反应阳性, $[\alpha]_D^{25} 150.72^\circ$ (c, pyridine, 0.4); MALDI-TOF MS m/z 793 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 777 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$, 3 423 (OH), 2 932 (ν_{CH_2}), 1 708 (C=O), 1 632 (C=C), 1 456 (环 C-H), 1 374 (δ_{CH_3}), 1 067 ($\nu_{\text{C-O}}$), 898 (β -D 糖苷键)。 ^{13}C NMR 数据见附表 1

化合物II: 白色粉末(甲醇-水), mp 277℃~ 279℃, Liebermann-Burchard 反应及 Molish 反应阳性, MALDI-TOF MS m/z 1 071 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1 087 $[\text{M} + \text{K}]^+$, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3 423 (OH), 1 649 (C=C), 1 456 (环 C-H), 1 374 (δ_{CH_3}), 1 078 ($\nu_{\text{C-O}}$) 和 898 (β -D 糖苷键)。 ^{13}C NMR 数据据见附表 1

参考文献

- 1 彭军鹏. 中草药, 1992, 23(8): 437
- 2 Bahuguna S, et al. Phytochemistry, 1990, 29(1): 2741
- 3 Gong W, et al. Phytochemistry, 1996, 42(6): 1677
- 4 Yushihiro Mimaki, et al. Chem Pharm Bull, 1995, 43(7): 1190

(1999-01-22收稿)

欢迎投稿

欢迎订阅