

549. 161 4; 255. 065 7 (M - Api - Glc), ¹H NMR (CD₃OD) δ 见表 1 ¹³C NMR (CD₃OD) δ 见表 2 根据以上数据推定化合物I 为甘草素-2'-O-芹糖 (1→ 2) 葡萄糖苷。

化合物II: 淡黄色针状结晶, mp 188 °C ~ 189 °C (MeOH), UV, ¹H NMR 和 ¹³C NMR 光谱数据与文献基本一致^[4,9], 故鉴定化合物II 为异甘草素-4'-O-芹糖 (1→ 2) 葡萄糖苷。

化合物III: 淡黄色粉末, mp 144 °C ~ 147 °C (MeOH), UV λ_{max} (nm): 358, 229 ESI-MS (*m/z*): 549 ([M - H]⁻), 417 (M - H - Api), 255 (M - H - Api - Glc), ¹H NMR (CD₃OD) δ 7. 97 (1H, d, *J* = 9. 0 Hz, 6'-H), 7. 80 (1H, d, *J* = 15. 5 Hz, β-H), 7. 70 (2H, d, *J* = 9. 0 Hz, 2, 6-H), 7. 66 (1H, d, *J* = 17. 0 Hz, α-H), 7. 12 (2H, d, *J* = 8. 5 Hz, 3, 5-H), 6. 42 (1H, dd, *J* = 8. 5, 2. 0 Hz, 5'-H), 6. 30 (1H, d, *J* = 2. 0 Hz, 3'-H), 5. 47 (1H, s, 1'''-H), 5. 06 (1H, d, *J* = 7. 5 Hz, 1''-H), 4. 04 ~ 3. 36 (m, 糖 H), ¹³C NMR (CD₃OD) δ 144. 8 (Cβ), 120. 2 (Cα), 193. 5 (C=O), 130. 6 (C-1), 131. 4 (C-2), 118. 0 (C-3), 160. 9 (C-4), 118. 0 (C-5), 131. 4 (C-6), 114. 8 (C-1'), 166. 5 (C-2'), 103. 9 (C-3'), 167. 5 (C-4'), 109. 3 (C-5'), 133. 5 (C-6'), 100. 7 (C-1''), 78. 2 (C-2''), 78. 8 (C-3''), 71. 5 (C-4''), 78. 6 (C-5''), 62. 6 (C-6''), 110. 9 (C-1'''), 78. 2 (C-2'''), 80. 7 (C-3'''), 66. 1 (C-4'''), 75. 5 (C-5'''), HMBC (CD₃OD) δ 5. 06 (1''-H) 和 160. 9 ((C-4) 相关, 5. 47 (1'''-H) 和 δ 80. 7 (C-3'''), 78. 2 (C-2'''), 75. 5 (C-5''') 相关。根据以上数据, 推定化合物III 为异甘草素-4-O-芹糖 (1→ 2) 葡萄糖苷。

化合物IV: 白色结晶性粉末, mp 152 °C ~ 154 °C (MeOH), IR, EIMS, ¹H NMR 和 ¹³C NMR 光谱数据与文献基本一致^[9-11], 故鉴定化合物IV 为甘草素-4'-O-芹糖 (1→ 2) 葡萄糖苷。

References

- [1] Du L J, Lin Y K. Review of Yinqiaosan in pharmacological experiments [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 1992, 14 (3): 41-43.
- [2] Shi Y, Shi R B, Lu Y R, *et al.* Studies on flavonoids having antiviral action from Yinqiaosan against influenza virus [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(5): 320-322.
- [3] Shi Y, Shi R B, Lu Y R, *et al.* Isolation and elucidation of chemical constituents having antiviral action from Yinqiaosan against influenza virus [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2003, 28(1): 43-47.
- [4] Xiao C H. *Chemistry of Chinese Material Medicine* (中药化学) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1990.
- [5] Zhao T Z. *Hydrogen-1 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (核磁共振氢谱) [M]. Beijing: Peking University Press, 1983.
- [6] Wu L J, Li X, Wang S X, *et al.* Application of ¹³C NMR to structural identification of the flavonoids [J]. *J Shenyang Pharm Coll* (沈阳药学院学报), 1991, 8(3): 219-222.
- [7] Liu Q, Liu Y L. Studies on the chemical constituents of *Glycyrrhiza korshiskyi* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1989, 24(7): 525-528.
- [8] Markham K R, Ternai B, Stanley R, *et al.* Carbon-13 studies of flavonoids-III: Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34: 1389-1397.
- [9] Yahara S, Nishioka I. Flavonoid glycosides from *Licorice* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(9): 2108-2109.
- [10] Nakanishi T, Inada A, Kamabayashi K, *et al.* Flavonoid glycosides of the roots of *Glycyrrhiza uralensis* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(2): 339-341.
- [11] Liu Q, Liu Y L. Application of ¹³C NMR to structural identification of the flavonoid glycosides [J]. *Acta Acad Med Sin* (中国医学科学院学报), 1990, 12(5): 359-364.

胡芦巴中皂苷成分的研究

I. 新皂苷 A 及其次生苷的分离纯化和化学结构测定

徐学民, 王 筠, 杨 红, 黄卫平, 袁崇军*

(四川省中药研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 目的 对胡芦巴 *Trigonella foenum-graecum* 种子所含的皂苷成分作深入研究。方法 采用大孔吸附树脂法提取纯化总皂苷, 并应用硅胶 H 柱层析、干柱层析等方法分离出单一皂苷成分, 通过 ¹³C NMR, FAB-MS, DEPT 等光谱及部分水解获得的次生苷的方法进行了结构测定。结果 从总皂苷中分出一个新皂苷 A, 为测定其结构将其部分水解获得次生苷 I, II。经测定皂苷 A 的化学结构为薯蓣皂苷元-3-O-α-L-鼠李吡喃糖 (1→ 4) β-D-葡萄糖吡喃糖 (1→ 4) β-D-葡萄糖吡喃糖苷; 次生苷 I 结构为: 薯蓣皂苷元-3-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷; 次生苷 II 结构为薯蓣皂苷元-

* 收稿日期: 2002-10-12

作者简介: 徐学民 (1954-), 男, 四川宜宾市人, 四川省中药研究所研究员, 四川省学术和技术带头人, 四川省科技顾问团顾问, 国务院特殊津贴专家 Tel (028) 85221598

3- $O\beta$ -D-葡萄吡喃糖 (1 $\rightarrow$ 4) β -D-葡萄吡喃糖苷。结论 皂苷 A 为一新的三糖皂苷。

关键词: 葫芦巴; 皂苷 A; 次生苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)08-0678-05

Studies on saponin from seeds of *Trigonella foenum-graecum* (I)

Isolation and structural elucidation for a new saponin A and its secondary glucosides

XU Xue-min, WANG Jia, YANG Hong, HUANG Wei-ping, YUAN Chong-jun

(Sichuan Institute of Chinese Materia Medica, Chengdu 610041, China)

Abstract **Object** To investigate the saponin from the seeds of *Trigonella foenum-graecum* Linn. (STFG). **Methods** The total saponin from STFG was extracted and purified by using the absorptive resin, the single saponin was isolated by using the column chromatography as well as dry column chromatography of silica gel H. The chemical structure was elucidated by ^{13}C NMR, FAB-MS, DEPT spectroscopic evidence and the results of fraction-hydrolysis of acquiring their secondary glucosides. **Results** A new saponin A from the total saponin has been obtained, the fraction-hydrolysis carried out and the secondary glucoside I and II identified by determining the structure of saponin A. The chemical structure of saponin A is diosgenin-3- $O\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4) β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4) β -D-glucopyranoside. The secondary glucoside I is diosgenin-3- $O\beta$ -D-glucopyranoside, II is diosgenin-3- $O\beta$ -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4) β -D-glucopyranoside. **Conclusion** Glucoside A is a new saponin with three molecules of sugar.

Key words *Trigonella foenum-graecum* Linn.; saponin A; secondary glucoside

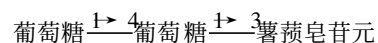
葫芦巴为豆科植物葫芦巴 *Trigonella foenum-graecum* Linn. 的种子^[1], 中医传统习用于补肾阳、祛寒湿。研究发现其所含的总皂苷部分具有非常显著的降血糖和降低甘油三酯、胆固醇以及低密度脂蛋白的作用, 有望开发成一个很好的治疗 II 型糖尿病及其并发症的药物。我们从总皂苷分离纯化出 4 个新皂苷 (A, B, C, D), 为测定此 4 个皂苷的化学结构, 将皂苷 A 在温和条件下部分水解, 从中分离得到次生苷 I 和次生苷 II。本文将详述 2 个次生苷及皂苷 A 的分离纯化和化学结构测定。

次生苷 I: $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_8$, mp 188 °C ~ 190 °C, $[\alpha]_D^{25} - 83.27^\circ$ (c, 0.264 2, MeOH)。红外光谱有 25 *R*-螺甾烷特征吸收 (980.920 < 900.870 cm^{-1}) 和缩合多羟吸收 (3 400.103 0 ~ 1 060 cm^{-1})。I 进行酸水解所得苷元熔点为 202 °C ~ 204 °C (无水乙醇结晶), 硅胶 H 薄层层析 R_f 值与薯蓣皂苷元对照品完全一致, 且二者的 IR 谱完全重合, 此证明该次生苷的苷元为薯蓣皂苷元。上述水解液在硅胶 G 板上只检出 D-葡萄糖 (和 D-葡萄糖对照品比较), FAB 质谱该化合物 M⁺ 为 577, 证明该化合物为一单葡萄糖苷 [薯蓣皂苷元 (397) + 葡萄糖 (179)]。I 的 ^{13}C NMR 谱中各碳的 δ 值见表 1, 2。I 的苷元部分的 δ 值和薯蓣皂苷元比较, 进一步证明了苷元为薯

蓣皂苷元 (diosgenin), 且苷元的 C₃ 位上的 δ 值向低场移动 (71.5 $\rightarrow$ 78.1), 证明苷元的 C₃ 位和葡萄糖相连, I 的结构应为薯蓣皂苷元 β -D-葡萄糖苷 (trillin, 延龄草素)。

次生苷 II: 白色粉末, $\text{C}_{39}\text{H}_{62}\text{O}_{13}$, mp 212 °C ~ 214 °C, $[\alpha]_D^{25} - 53.86^\circ$ (c, 0.445 6 MeOH), 红外光谱显示出 25 *R*-螺甾烷和缩合羟基吸收特征, 酸水解所得苷元经与薯蓣皂苷元对照品比较熔点、红外光谱、薄层层析 R_f 值, 确证为薯蓣皂苷元。水解液中只检出 D-葡萄糖, FAB 质谱 M⁺ 739 (413 + 163 + 163), 证明苷 II 为薯蓣皂苷元和两分子葡萄糖缩合而成的双糖苷。将 II 在温和条件下水解, 水解液中检出葡萄糖, 仅有的次生苷经薄层比较, 确定为前述次生苷 I 延龄草素, 此证明了苷 II 中含有苷 I 的结构。

苷 II 的 ^{13}C NMR 谱 δ 值其 C₃ 位 δ 值移向低场 (71.5 $\rightarrow$ 78.1), 证明在此位置连有葡萄糖, 且葡萄糖的 C₄ 位 δ 值也大大移向低场 (71.6 $\rightarrow$ 76.9), 证明在此位置和末端葡萄糖相连。苷 II 的糖连接顺序为:



比较文献记载的葡萄糖链中处 β 构型的 C₁ 的 δ 值^[2,3]。苷 II 的结构符合薯蓣皂苷元-3- $O\beta$ -D-葡萄吡喃糖 (1 $\rightarrow$ 4) β -D-葡萄吡喃糖苷。

皂苷 A: 白色粒状结晶, mp 208 °C ~ 211 °C (分

表 1 皂苷元¹³CNMR化学位移值

Table 1 Chemical shift of ¹³CNMR of saponin aglycone

碳位	薯蓣皂苷	次生苷I	次生苷II	皂苷 A
1	37. 2	37. 1	37. 5	37. 5
2	31. 6	31. 7	31. 7	31. 7
3	71. 5	78. 1	78. 1	77. 9
4	42. 2	42. 5	42. 0	40. 9
5	140. 8	140. 9	140. 9	140. 9
6	121. 3	121. 7	121. 8	121. 8
7	32. 0	32. 2	32. 2	32. 3
8	31. 4	31. 8	31. 5	30. 2
9	50. 1	50. 3	50. 3	50. 3
10	36. 6	37. 1	37. 1	37. 1
11	20. 9	21. 1	21. 1	21. 1
12	39. 8	39. 9	39. 7	39. 1
13	40. 2	40. 5	39. 9	40. 5
14	56. 5	56. 7	56. 7	56. 6
15	31. 8	32. 3	31. 9	28. 2
16	80. 7	81. 1	81. 8	83. 1
17	62. 1	62. 7	62. 6	62. 9
18	16. 3	16. 3	16. 4	16. 4
19	19. 4	19. 4	19. 5	19. 4
20	41. 6	41. 9	40. 5	39. 7
21	14. 5	14. 9	14. 9	16. 3
22	109. 1	109. 3	109. 3	112. 7
23	31. 4	30. 6	32. 3	32. 5
24	28. 8	29. 3	29. 3	28. 2
25	30. 3	30. 2	30. 6	30. 6
26	66. 7	66. 9	66. 9	64. 2
27	17. 1	17. 4	17. 4	17. 2

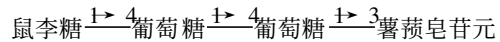
表 2 皂苷的糖部分¹³CNMR化学位移值比较

Table 2 Chemical shift of ¹³CNMR of saponin sugar

各糖碳位	次生苷I	次生苷II	皂苷 A
1	102. 6	102. 6	105. 1
2	75. 4	74. 5	74. 2
glc 3	78. 5	78. 3	78. 6
4	71. 7	76. 9	75. 2
5	78. 6	78. 3	78. 2
6	62. 9	62. 5	62. 4
1		102. 3	102. 1
2		74. 9	74. 2
glc 3		78. 5	78. 7
4		71. 5	75. 2
5		78. 6	79. 7
6		62. 8	63. 1
1			100. 4
2			72. 6
rha 3			71. 8
4			72. 9
5			69. 5
6			18. 7

解), [α]_D²⁵ - 67. 42° (c, 0. 563 6, MeOH), 红外光谱显示出 25R 螺甾烷和缔合多羟基吸收特征;酸水解后所得苷元经熔点、薄层层析、红外光谱,与薯蓣皂苷元对照品比较,确证为薯蓣皂苷元。水解液在硅胶 H 板上检出 D 葡萄糖和 L 鼠李糖 (和对照品比

较), FAB质谱分子离子峰 m/z 885(MH⁺),此符合分子式 C₄₅H₇₂O₁₇,恰为薯蓣皂苷元和两分子葡萄糖与一分子鼠李糖组成的三糖苷 (413+ 2× 163+ 146)。皂苷 A 的 DEPT 实验显示分子中存在 5 个 CH, 12 个 CH₂, 24 个 CH 及 4 个季碳,此与薯蓣皂苷元和两分子葡萄糖、1 分子鼠李糖所形成的皂苷所含的伯、仲、叔、季碳数目完全一致。A 在温和条件下水解,水解产物用硅胶 H 板层只检出两个次生苷,分别为一单糖苷和一双糖苷,经与前述次生苷 I 和 II 比较 R_f 值,证明为相同成分,说明 A 中含有次生苷 I 和 II 的结构。A 的 FAB 质谱中出现强烈的末端鼠李糖 m/z 147 的裂片峰 (71%),证明鼠李糖为处于糖链的末端。A 的 ¹³CNMR 谱 δ 值 (表 1、2) 进一步确定了苷元为薯蓣皂苷元,且其 C₃ 位 δ 值向低场移动 (71. 5→ 77. 9),显示该位置与糖链相连。与 β -甲基-D-葡萄糖苷的各碳 δ 值比较^[3], A 中的两个葡萄糖的 C₄ 位 δ 值均向低场 (71. 6→ 75. 2, 71. 6→ 76. 2),证明糖链为 1→ 4 连接的直链:



部分水解和 FAB 质谱也证明了 A 应为直链化合物。因水解产物中只获得次生苷 II 和次生苷 I 两个次生苷,只有前述直链的形式才能有此结果。同理,若为支链化合物, FAB 质谱会出现较强的末端葡萄糖裂片峰 m/z 145 (163- H₂O),但只存在强烈的末端鼠李糖裂片峰 m/z 147 [MH⁺- 苷元 (413)- 2 分子葡萄糖 (2× 163)],这些结果充分说明 A 应该是上述的直链连接方式。¹³CNMR 谱 δ 值也可证明此结论。若糖链为支链,即只有一分子葡萄糖中的两个碳的 δ 值移向低场 (C₄ 与 C₂ 或 C₄ 与 C₃),但实际情况为两分子葡萄糖中各自的 C₄ 位均移向低场,这就更证明了上述结论的正确性。比较文献记载^[2, 3]的葡萄糖链中处 β -构型 C₁ 的 δ 值,皂苷 A 的结构为薯蓣皂苷元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖 (1→ 4)- β -D-葡萄糖吡喃糖 (1→ 4)- β -D-葡萄糖吡喃糖苷。

1 仪器和材料

熔点按 2000 年版《中华人民共和国药典》一部附录 VII C 页要求测定,温度计已经校正;比旋度用 WX-1 型旋光仪测定;红外光谱用岛津 FTIR-8300 型仪测定,快速原子轰击质谱 (FAB) 用 Azbsoc Tt of spec Platform-ESI 质谱仪测定,¹³CNMR 谱与 ¹HNMR 谱及 DEPT 实验用 JNM-GX 400 型核磁共振仪测定,氘代吡啶为溶剂, TMS 为内标。

薄层层析: 0. 7% 羧甲基纤维素钠硅胶 H 板 (80℃ 活化 30 min)。展开剂:① 正丁醇-乙醇-水 (10:

2: 5上相);② 氯仿-甲醇-水-醋酸 (25: 12: 2: 2);
③ 乙酸乙酯-醋酸-水 (8: 2: 1);④ 氯仿-丙酮 (9: 1);⑤ 氯仿-丙酮 (85: 15)。显色剂:① 10% H_2SO_4 乙醇溶液, 100℃加热 3 min显色;② 25% 磷钼酸乙醇溶液, 100℃加热 5 min显色;③ 碘蒸气。

糖部分的薄层层析: 0.5% 羟甲基纤维素硅胶 H 板 (不活化) 展开剂:⑥ 氯仿-甲醇-水 (15: 6: 2); 显色剂;④ 苯胺-邻苯二甲酸溶液喷雾, 加热至 100℃显色。

干柱层析使用薄层层用硅胶 H (青岛海洋化工厂出品)。

原生药购自成都市五块石药材市场, 经本所生药室舒光明研究员鉴定为豆科植物胡芦巴 *T. foenum-graecum* Linn. 的种子。

2 提取和分离

2.1 总皂苷的提取: 取胡芦巴 2 kg, 50℃干燥 2 h 后粉碎过 20 目筛, 用相当于原生药质量 5.5 倍量的 80% 乙醇加热回流提取 3 次。合并提取液回收乙醇后得浸膏 (1.2 g/mL), 以水溶解浸膏, 将此水溶液通过已处理好的 GD-WLD 型大孔吸附树脂柱, 而后用水洗涤柱床, 直至流出液对高氯酸不显红色为止。放干柱内溶液, 用 95% 乙醇洗脱, 回收溶剂, 得棕黄色浸膏, 60℃减压真空干燥后粉碎, 得胡芦巴总皂苷提取物 120 g (棕黄色粉末)。

2.2 皂苷 A 的分离: 取胡芦巴总皂苷提取物 50 g, 用 1 000 mL 温水 (约 40℃) 溶解。另取层析用中性氧化铝 500 g (100 目), 用适量蒸馏水调匀后上柱 (60 cm× 5 cm), 平衡 6 h 后将前述皂苷水溶液上于柱顶, 通过此柱, 并继续用水洗涤, 直至洗脱液振摇无泡沫或取 1 mL 加入 1 mL 高氯酸不显红色为止。收集合并洗脱水液, 将其通过已预处理好的 WLD 型大孔树脂柱 (60 cm× 6 cm, 装 600 g 树脂, 用前分别用 7% NaOH 乙醇液和 10% HCl 乙醇液浸泡过夜, 用清水洗涤至中性), 弃去流出柱水液, 柱床用清水洗涤后用 95% 乙醇洗脱, 收集洗脱醇液至洗脱液挥干后遇高氯酸不显色为止。合并乙醇液, 回收溶剂, 残余物 60℃减压干燥, 得白色结晶状固形物 30.7 g (纯总皂苷)。前述通过总皂苷水溶液的中性氧化铝柱用清水洗涤后立即用 0.5% HCl 95% 乙醇洗脱吸附的有色物质, 收集洗脱液 1 000 mL 用 0.1 mol/L NaOH 液中和, 过滤后回收乙醇, 得非皂苷部分棕黄色固形物 16.2 g (非皂苷部分)。

取纯总皂苷 12 g, 用 200 mL 甲醇加热溶解后过滤, 滤液回收溶剂至残余物呈糖浆状, 拌入 20 g

硅胶 H, 挥去溶剂后研细备用。另取硅胶 H 800 g, 用氯仿-甲醇-水 (25: 6: 0.7) 湿法装柱 (120 cm× 5.5 cm), 平衡 12 h 后将前述吸样硅胶 H 上于柱顶, 用氯仿-甲醇-水 (25: 9: 1.5) 洗脱, 用薄层层析监控洗脱物 (展开剂①, 显色剂①)。得皂苷 A 0.85 g。
2.3 次生苷 I 和 II 的分离: 取皂苷 A 400 mg, 溶解于 50 mL 0.5 mol/L HCl 50% 乙醇溶液中, 沸水浴回流水解 10 min 冲入 100 mL 冰水中, 析出白色沉淀。以 3 号磨砂漏斗滤出沉淀。干燥后得沉淀 278 mg。取适量沉淀溶于甲醇中点样于薄层上检查 (展开剂②, 显色剂①), 以原生苷作对照, 在板上呈 3 个红色斑点, 其中之一为原生苷 (R_f 值与原生苷相同)。取硅胶 H 50 g, 用洗脱剂氯仿-甲醇-水 (25: 9: 1.5) 湿法上样 (50 cm× 2 cm), 平衡 3 h 后备用。将前述部分水解产物 228 mg 溶解于 10 mL 甲醇中, 回收溶剂至残余物约 2 mL 时, 拌以 2 g 硅胶 H, 挥干溶剂后研细置于层析柱顶, 用装柱洗脱剂洗脱, 以硅胶 H TLC 监控洗脱物 (展开剂②, 显色剂①), 得到次生苷 I 74 mg (白色粉末, 甲醇中析出), 次生苷 II 102 mg (白色无定形粉末, 甲醇中析出)。2 个化合物在硅胶 H 板上用展开剂①②展开均呈单一斑点。

3 结构测定

次生苷 I: 白色粉末 (甲醇-丙酮), mp 188℃~ 190℃ (dec.), $[\alpha]_D^{25} - 83.27^\circ$ (c, 0.264 2, MeOH), 元素分析: $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 计算值 (%): C 66.66, H 9.09, 实验值 (%): C 66.78, H 9.21 IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3 400 (br. 缔合 OH), 2 930 (S-CH₃, C-H), 1 030~ 1 060 (br. 多 OH), 980.920 < 900.870 (25 R 螺甾烷)。FAB-MS m/z (MH⁺, 100%), 431 (M-145, 10%), 413 (diosgenin-1, 42%), 397 (M-gluc-OH, 75%), 145 (M-diosgenin-H₂O, 18%)。

次生苷 I 的酸水解: 取苷 I 30 mg, 用 1 mol/L HCl 50% 乙醇溶液 40 mL 回流水解 1 h 时, 加 2 倍量冰水稀释, 滤取沉淀, 干燥后无水乙醇结晶, 得白色针状结晶 (皂苷元) 9.4 mg, mp 202℃。硅胶 H 板 (展开剂④, 显色剂②) 检查为单一斑点, 并与薯蓣皂苷元对照品 R_f 值一致, 且二者的 IR 谱完全重叠。水解液去醇后用 20X-4 型阴离子交换树脂处理, 硅胶 H 板 (展开剂⑥, 显色剂④) 只检出葡萄糖。

次生苷 II: 白色结晶状粉末 (甲醇-丙酮), mp 212℃~ 214.5℃, $[\alpha]_D^{25} - 53.86^\circ$ (c, 0.445 6, MeOH) 元素分析: $\text{C}_{39}\text{H}_{72}\text{O}_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 计算值 (%): C 61.90, H 8.46, 实验值 (%): C 61.74, H 8.58 IR

$\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3 420 (br. 缔合 OH), 2 934 (S CH₃, CH₂), 1 030-1 055 (br. 多 OH), 980.920 < 900.870 (25*R* 螺甾烷)。FAB-MS m/z 739 (MH⁺, 25%), 577 (MH⁺ - glc, 15%), 413 (MH⁺ - 2glc, 12%), 397 (MH⁺ - 2glc - OH, 17%), 145 (glc - H₂O, 6%)。

次生苷II的酸水解: 苷II 40 mg, 用 1 mol/L HCl乙醇溶液如前法酸水解, 得苷元 17.6 mg 如前法以薄层及 IR光谱与薯蓣皂苷元对照品比较, 完全一致。水解去醇后如前法处理, 硅胶 H板 (展开剂⑥, 显色剂④) 只检出葡萄糖 (与 *D*-葡萄糖对照品平行比较)。

次生苷II的部分水解: 苷II 30 mg, 用 0.5 mol/L HCl 50% 乙醇溶液 30 mL 热回流水解 10 min, 用 2倍量冰水稀释, 析出白色沉淀, 滤取沉淀, 用硅胶 H TLC检查 (展开剂②, 显色剂①) 检出 1个次生苷, 其 R_f值和次生苷I 完全一致, 表明苷II的次生苷为次生苷I。

皂苷 A: 白色粉末状结晶 (甲醇-丙酮), mp 208 °C ~ 211 °C, $[\alpha]_D^{20}$ - 67.42° (c, 0.563 6, MeOH)。元素分析 C₄₅H₇₂O₁₇ · H₂O, 计算值 (%): C 59.86, H 8.20; 实验值 (%): C 59.94, H 8.32 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3 400 (br. 缔合 OH), 2 933, 2 904, 2 848 (S CH₃, CH₂), 1 635 (苷元双键) 1 452, 1 379, 1 305, 1 259, 1 049 (S. 多 OH), 893 (25*R* 螺甾烷)。FAB-MS m/z 885 (MH⁺ 80%), 738 (MH⁺ - 147, 5%), 723 (M -

末端 rha, 10%), 577 (MH⁺ - rha - glc, 15%), 559 (MH⁺ - rha - glc - H₂O, 17%), 413 (diosgenin - 1, 7%), 397 (diosgenin - OH, 18%), 147 (rha - OH, 末端糖, 68%)。

皂苷 A的酸水解: 皂苷 A 50 mg, 用 1 mol/L HCl 50% 乙醇溶液 40 mL 回流水解 1 h, 用 2倍量冰水稀释, 滤取沉淀, 干燥后用无水乙醇结晶, 得苷元 19 mg, mp 202 °C, 硅胶 H板检查 (展开剂④, 显色剂②) 为单一斑点, 与薯蓣皂苷元对照品 R_f值一致, 且 IR谱完全重叠。水解液如前法处理后, 用硅胶 H板 (展开剂⑥) 检查, 苯胺-邻苯二甲酸喷雾显色检出葡萄糖与鼠李糖 (与 *D*-葡萄糖和 *L*-鼠李糖对照品比较)。

皂苷 A的乙酰化, 取皂苷 A 60 mg, 如前法乙酰化。产物经硅胶 H干柱 (50 cm × 2 cm) 层析, 展开剂⑤洗脱。展开完全后切下主要成分色带, 甲醇洗脱, 乙醚结晶。得白色粉末结晶 41.4 mg 硅胶 H薄层层析 (展开剂⑤, 显色剂③) 呈单一斑点, 红外光谱显示羟基吸收消失, 电子轰击质谱 (EI): m/z 273 (末端鼠李糖三乙酸酯)。

致谢: ¹³C NMR, DEPT 及 FAB-MS 谱由军事医学科学院仪器中心代测, IR谱由本所仪器室代做。

References

- [1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol I.
- [2] Xu R S. *Chemistry of Natural Product* (天然产物化学) [M]. Beijing: Science Press, 1997.
- [3] Breitmaier E. *Atlas of Carbon-13 NMR Data* [M]. USA: Heyolen and Son Ltd, 1979.

福参的苷类成分

孙 视^{1,2}, 石赞蓉¹, 孔令义^{1*}, 张涵庆², 贺善安^{2*}

(1. 江苏省·中国科学院植物研究所, 江苏 南京 210014; 2. 中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210038)

摘要: 目的 从福参 *Angelica morii* 提取分离活性成分。方法 采用乙醇提取, 溶剂萃取, 大孔树脂、聚酰胺、硅胶柱层析, LH-20 重结晶等纯化, 对福参饮片进行系统提取分离; 运用波谱学方法及理化常数对照进行结构鉴定。结果 从正丁醇和水部分分离到 6 个苷类化合物, 分别为升麻素苷 (*prim-O*-glucosylcimifugin, I)、紫花前胡苷 (*marmesinin*, II)、芹菜素 7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (*apigenin 7-O*-β-*D*-glucoside, III)、木犀草素 7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 (*luteolin 7-O*-β-*D*-glucoside, IV)、umbeliferone 7-*O*-β-*D*-glucoside (V) 和胡萝卜苷 (*daucosterol*, VI)。结论 6 个化合物均为首次从该植物中分得; 化合物 III 首次从当归属中分得。

关键词: 福参; 苷类; 当归属

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)08-0682-03

* 收稿日期: 2002-10-29

作者简介: 孙 视 (1967-) 男, 山西灵丘人, 江苏省中国科学院植物研究所副研究员, 中国药科大学博士生, 主要从事天然产物化学及药用植物生理学研究 Tel (025) 4347081 Fax: (025) 4347050 E-mail: sunshih31@sohu.com

* 通讯作者 Tel (025) 5391289