

· 化学成分 ·

马蹄参化学成分的研究

严小红, 郭跃伟*

(中国科学院上海生命科学研究院上海药物研究所 国家新药研究重点实验室, 上海 201203)

摘要: 目的 研究马蹄参 *Diplopanax stachyanthus* 叶的化学成分, 从中寻找有重要生物活性及药用前景的天然化合物。方法 采用硅胶和 Sephadex LH-20 柱色谱分离化合物, 运用波谱技术分析确定化学结构。结果 从马蹄参叶的甲醇提取物中分离得到 10 个化合物, 经波谱分析确定分别为: β -谷甾醇(I)、白桦脂酸(II)、齐墩果酸(III)、熊果酸(IV)、胡萝卜苷(V)、3-O- β D-葡萄糖苷槲皮素(VI)、3,3',4'-三甲氧基鞣花酸(VII)、3,3'-二甲氧基鞣花酸-4-O- β D-吡喃木糖苷(VIII)、3'-甲氧基鞣花酸-4-O- β D-吡喃木糖苷(IX)和 3,3',4'-三甲氧基鞣花酸-O- β D-吡喃葡萄糖苷(X)。结论 化合物 I~VI 和 IX 都是首次从该植物分离得到。

关键词: 马蹄参; 鞣花酸; 化学成分

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)02-0125-03

Studies on chemical constituents from leaves of *Diplopanax stachyanthus*

YAN Xiao-hong, GUO Yue-wei

(State Key Laboratory of Drug Research, Shanghai Institute of Materia Medica, Shanghai Institute for Life Science, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200031, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents from leaves of *Diplopanax stachyanthus* Hand.-Mazz. aiming at searching for bioactive natural products. **Methods** The compounds I-X were isolated by a combination of Sephadex LH-20 and silica gel column chromatographies, and their structures were identified by spectral methods. **Results** Ten known compounds were isolated from leaves of *D. stachyanthus*. Their structures were identified by means of spectroscopic analysis as: β -sitosterol (I), betulinic acid (II), oleanolic acid (III), ursolic acid (IV), daucosterol (V), quercetin 3-O- β D-glucopyranoside (VI), 3,3',4'-tri-O-methylellagic acid (VII), 3,3'-di-O-methylellagic acid 4-O- β D-xylopyranoside (VIII), 3'-O-methylellagic acid 4-O- β D-xylopyranoside (IX), and 3,3',4'-tri-O-methylellagic acid-O- β D-glucopyranoside (X). **Conclusion** Compounds I-VI and IX are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Diplopanax stachyanthus* Hand.-Mazz.; ellagic acid; chemical constituents

马蹄参 *Diplopanax stachyanthus* Hand.-Mazz., 又名大果五加、野枇杷, 系五加科马蹄参属植物。马蹄参属是中国特有属, 只有马蹄参一个种。马蹄参主要分布在中国的广西、广东和湖南等地, 民间主要用于治疗风湿性关节炎。Duc 等曾从越南产的马蹄参的茎分离得到 4 个鞣花酸和一个环烯醚萜苷, 关于它的化学成分研究再无报道。在对我国药用植物进行研究, 以期寻找有生物活性和应用前景的化合物的过程中, 对采自湖南的马蹄参叶进行系统的化学

研究, 从中分离得到 10 个化合物, 运用现代波谱技术分析, 确定其结构分别为: β -谷甾醇(I)、白桦脂酸(II)、齐墩果酸(III)、熊果酸(IV)、胡萝卜苷(V)、3-O- β D-葡萄糖苷槲皮素(VI)、3,3',4'-三甲氧基鞣花酸(VII)、3,3'-二甲氧基鞣花酸-4-O- β D-吡喃木糖苷(VIII)、3'-甲氧基鞣花酸-4-O- β D-吡喃木糖苷(IX)和 3,3',4'-三甲氧基鞣花酸-O- β D-吡喃葡萄糖苷(X)。其中化合物 I~VI 和 IX 都是首次从该植物分离得到。本研究是对中国马蹄参叶化学成分的首次

* 收稿日期: 2003-04-09

基金项目: 国家杰出青年基金资助课题(30125044); 教育部、人事部、中国科学院及上海市人事局留学回国人员资金资助

作者简介: 郭跃伟(1958-), 男, 山西太原人, 1988 年在中国药科大学获硕士学位, 1994-2000 年在意大利、日本留学(博士、博士后), 2000 年入选中国科学院“百人计划”, 回国到中国科学院上海药物研究所工作(研究员、博导)。2001 年度“国家杰出青年基金”获得者, 被国家人事部评为“优秀回国留学人员”, 目前主持承担中国科学院重大项目、国家自然科学基金、国家杰出青年基金及国家海洋“863”基金多项课题。已在国内外著名学术刊物上发表论文 50 余篇。研究方向为海洋生物及药用植物中生物活性物质的化学研究。 Tel: (021) 50805813 E-mail: @ilh

报道。

1 仪器、试剂与材料

Fisher-Johns 型显微熔点仪(温度未校正), Bruker-DRX400 磁共振仪, Finnigan-MAT-95 质谱仪, 柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶板均为青岛海洋化工有限公司生产。试剂均为上海振兴化工一厂产品。马蹄参采集于湖南莽山, 由华南植物研究所邓云飞副研究员鉴定, 标本保存在中国科学院上海生命科学药物研究所国家新药研究重点实验室。

2 提取和分离

将马蹄参叶(2.3 kg)甲醇渗漉提取4次, 减压浓缩得到浸膏510 g, 悬于1 000 mL 水中, 先用石油醚萃取除去叶绿素和蜡脂, 然后分别用醋酸乙酯和正丁醇萃取。醋酸乙酯萃取液减压浓缩得到浸膏43 g, 将该浸膏用200~300目的硅胶柱层色谱, 以石油醚(60~90)-丙酮梯度洗脱, 当石油醚-丙酮达到9:1时, 得到化合物I(460 mg), 达到85:15时, 得到化合物II(520 mg), 达到8:2时得到化合物III(630 mg)和IV(220 mg), 达到7:3时得到化合物VII(38 mg), 达到1:1时得到化合物V(370 mg)。正丁醇萃取液经减压浓缩后得到浸膏115 g, 将该浸膏用200~300目的硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇洗脱, 将氯仿-甲醇(8:2)洗脱的流份(2.1 g)再经 Sephadex LH-20(用甲醇洗脱)柱色谱, 得到化合物VI(360 mg), VIII(10.8 mg)和IX(9.4 mg), 将氯仿-甲醇(7:3)洗脱的流份(1.8 g)再经 Sephadex LH-20(用甲醇洗脱)柱色谱, 得到化合物X(10.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物I: 白色针晶, mp 138~140; 和标准品 TLC 对照, R_f 值相同。氢谱和质谱数据与文献值^[1]对照, 确定化合物I为β谷甾醇。

化合物II: 白色片晶, mp 275~278; 氢谱和碳谱数据与文献值^[2]对照, 确定化合物II为白桦脂酸。

化合物III: 白色固体, 氢谱、碳谱和质谱数据与文献^[1]对照, 确定化合物III为齐墩果酸。

化合物IV: 白色固体, mp 256~259; 氢谱、碳谱和质谱数据与文献值^[1]对照, 确定化合物IV为熊果酸。

化合物V: 白色固体, mp 279~281; 和标准品 TLC 对照, R_f 值相同。氢谱和质谱数据与文献值^[1]对照, 确定化合物V为胡萝卜苷。

化合物VI: 黄色针晶, ¹H-NMR (TM S/DM SO) δ 12.65(1H s HO-5), 10.91(1H s HO-7), 9.78

(1H, d, HO-3', J = 5 Hz), 9.27(1H, d, HO-4', J = 5 Hz), 7.58(2H, H-2', 6'), 6.84(1H, d, J = 9 Hz), 6.41(1H, s, H-8), 6.20(1H, s, H-6), 5.47(1H, d, J = 7.4 Hz, H-1'), 5.4~3.00 (Glu-H); ¹³C-NMR (TM S/DM SO) δ 177.5 (C-4), 164.1 (C-7), 161.3 (C-9), 156.4 (C-5), 156.2 (C-2), 148.5 (C-4), 144.8 (C-3), 133.3 (C-3), 121.6 (C-1), 121.2 (C-6), 116.2 (C-5), 104.0 (C-10), 100.8 (C-1'), 98.7 (C-6), 93.5 (C-8), 77.6 (C-3'), 76.4 (C-2'), 74.0 (C-4'), 69.9 (C-5'), 90.9 (C-6'), 氢谱和碳谱数据与文献值^[3]对照, 确定化合物VI为3-O-βD-葡萄糖苷槲皮素。

化合物VII: 白色固体, mp 295~297; ¹H-NMR (TM S/CD₃OD + CDCl₃) δ 7.69(1H, s, H-5), 7.67(1H, s, H-5), 4.27(3H, s, Me-3), 4.22(3H, s, Me-3), 4.05(3H, s, Me-4); EM-MS (m/z): 344[M⁺]; 氢谱和质谱数据与文献值^[4]对照, 确定化合物VII为3,3',4'-三甲氧基鞣花酸。

化合物VIII: 白色针晶, mp 227~229; ¹H-NMR (TM S/CD₃OD) δ 8.39(1H, s, H-5), 8.01(1H, s, H-5), 5.78(1H, d, H-1', J = 5.78 Hz), 4.40~4.25(4H, m, Glu-H), 4.24(3H, s, Me-3), 4.17(3H, s, Me-3), 3.88(1H, m, Glu-H); ¹³C-NMR (TM S/CD₃OD) δ 159.2 (C-7), 159.2 (C-7), 154.5 (C-4), 152.5 (C-4), 143.1 (C-3), 142.4 (C-2), 141.9 (C-2), 141.7 (C-3), 115.0 (C-1), 113.9 (C-6), 113.1 (C-5), 112.8 (C-5), 111.7 (C-1), 103.7 (C-1'), 78.1 (C-3'), 74.5 (C-2'), 70.7 (C-4'), 67.4 (C-5'), 61.9 (MeO-3), 61.3 (MeO-3); 氢谱和碳谱数据与文献值^[4]对照, 确定化合物VIII为3,3'-二甲氧基鞣花酸-4-O-βD-吡喃木糖苷。

化合物IX: 白色针晶, mp 227~229; 氢谱和碳谱数据与文献值^[5]对照, 确定化合物IX为3'-甲氧基鞣花酸-4-O-βD-吡喃木糖苷。

化合物X: 白色固体, 氢谱和碳谱数据与文献值^[4]对照, 确定化合物X为3,3',4'-三甲氧基鞣花酸-O-βD-吡喃葡萄糖苷。

致谢: 红外光谱、紫外光谱和核磁共振由本所各分析室测定。

References

- [1] Li C, Sun Y Z, Sun Y F, et al. Chemical composition of fructus *Liquidambaris* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2002, 37(4): 263-266.
- [2] Shang M Y, Tezuka Y, Cai S Q, et al. Studies on triterpenoids from common fenugreek (*Tigonella foenum-*

- gracum*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29 (1): 655-657.
- [3] Nobutoshi T, Takao M, Yasuhisa S, *et al.* Chemical and chemotaxonomical studies of ferns. XXXV II. Chemical studies on the constituents of *Costa Rican* ferns (2) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29(12): 3455-3463.
- [4] Duc D K, Sung T V, Angela M C, *et al.* Ellagic compounds from *Diplazium stachyanthus* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29 (1): 251.
- [5] Ye L, Yang J S, Duchesne A, a new ellagic glycoside from *Duchesnea indica* Focke [J]. *Chin Chem Lett*, 1996, 7(4): 335-336.

葫芦巴中皂苷成分的研究 II. 新皂苷 B 和 C 的分离纯化及化学结构测定

徐学民, 王 筋, 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 对葫芦巴 *Trigonella foenum-graecum* 种子所含的皂苷成分作深入研究。方法 采用硅胶 H 柱色谱, 干柱色谱等方法从总皂苷中分离纯化皂苷成分并通过¹³C-NMR, FAB-MS, DEPT 等波谱法及部分水解获得次生苷的方法测定了化学结构。结果 从总皂苷中分出两个新皂苷 B 和 C, 均为薯蓣皂苷元的四糖苷。经测定皂苷 B 的化学结构为: 薯蓣皂苷元-3-O- α L-鼠李吡喃糖(1 $\rightarrow$ 3)- α L-鼠李吡喃糖(1 $\rightarrow$ 4)- β D-葡萄糖吡喃糖(1 $\rightarrow$ 4)- β D-葡萄糖吡喃糖苷; 皂苷 C 的结构为薯蓣皂苷元-3-O- β D-葡萄糖吡喃糖(1 $\rightarrow$ 4)- α L-鼠李吡喃糖(1 $\rightarrow$ 4)- β D-葡萄糖吡喃糖(1 $\rightarrow$ 4)- β D-葡萄糖吡喃糖苷。结论 皂苷 B 和 C 是两个新的四糖皂苷。

关键词: 葫芦巴; 皂苷 B; 皂苷 C

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)02-0127-04

Studies on saponins from seeds of *Trigonella foenum-graecum*

II. Isolation and structural elucidation for two new saponins B and C

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 do detail investigation of the saponins from the Chinese materia medica Huluba (the seeds of *Trigonella foenum-graecum* L.). **Methods** The pure saponins from the total saponins were isolated by employing the column chromatography and dry column chromatography of silica gel H. Their chemical structures were elucidated by ¹³C-NMR, FAB-MS, DEPT spectroscopic evidence and the results of the fraction-hydrolysis of acquiring their secondary glucosides were obtained. **Results** Two new saponins B and C were isolated and both were the glucosides consisted by four molecules of sugar with diosgenin. The chemical structure of B is: diosgenin-3-O- α L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)- α L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)- β D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)- β D-glucopyranoside. And saponin C is: diosgenin-3-O- β D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)- α L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)- β D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)- β D-glucopyranoside. **Conclusion** Saponins B and C are two new ones with four molecules of sugar respectively.

Key words: *Trigonella foenum-graecum* L.; saponin B, saponin C

上文^[1]详述了从中药葫芦巴 *Trigonella foenum-graecum* L. 中分出一种新皂苷 A, 并通过将 A 部份水解获得次生苷 I (单糖苷) 与次生苷 II (双糖苷), 运用光谱及化学方法对次生苷及皂苷 A 的结构测定, 证明了皂苷 A 的化学结构为: rha^{1 $\rightarrow$ 4}glc^{1 $\rightarrow$ 4}glc^{1 $\rightarrow$ 3}diosgenin; 次生苷 I 为 glc^{1 $\rightarrow$ 3}

diosgenin; 次生苷 II 为 glc^{1 $\rightarrow$ 4}glc^{1 $\rightarrow$ 3}diosgenin。此 3 个皂苷的化学结构测定结果为两个四糖皂苷 B、C 的结构测定奠定了良好的基础并成为确定它们结构的参考依据。本研究将详述新皂苷 B、C 分离纯化及化学结构测定。

皂苷 B: 白色粒状结晶, mp 196 ~ 197 (分