

V还具有抗癌、抗炎、抗病毒(尤其是肝炎病毒)和增强免疫的作用^[9,10]。麦角甾醇类化合物也具有多种生理功能。同时,在人工蛹虫草中大量存在的二糖类化合物可能在其治疗和保健作用中具有重要意义。

References:

- [1] Ma H T. Present and future of *Cordyceps militaris* [J]. *J Jinzhou Med Coll* (锦州医学院学报), 1991, 12(1): 63-65.
- [2] Chen Z Q, Chen G R. Research advance of *Cordyceps* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 25(5): 269-271.
- [3] Jiang H, Liu K, Meng S, et al. Studies on the chemical constituents of *Cordyceps militaris* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 2000, 35(9): 663-668.
- [4] Takaishi Y, Ueda M, Ohashi T, et al. Glycosides of ergosterol derivatives from *Hericium erinaceus* [J]. *Phytomedicine*, 1991, 30(12): 4117-4120.
- [5] Gao J M, Dong Z J, Yang X, et al. Constituents of the *Ba-*
- sidianycete Russula ochroleuca* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2001, 23(1): 86-91.
- [6] Huang H Y, Zhou S H, He X L. Chemical comparison of *Cordyceps hawksworthii* and *Cordyceps sinensis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1980, 11(4): 435-437.
- [7] Yu D Q, Yang J S. *The Handbook of Analytic Chemistry* (分析化学手册) [M]. Vol. 7, Beijing: Chemical Technology Press, 1999.
- [8] Liu H. Antitumor activities of *Cordyceps militaris* [J]. *J Nomaethune Univ Med Sci* (白求恩医科大学学报), 1992, 18(4): 423-425.
- [9] Kolter T, Sandhoff K. Sphingolipids- their metabolic pathways and the pathobiology of neurodegenerative diseases [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(4): 1532-1568.
- [10] Natori T, Morita M, Akimoto K, et al. A gelasphins, novel antitumor and immunostimulatory cerebrosides from the marine sponge *A gelasm auritanus* [J]. *Tetrahedron*, 1994, 50(9): 2771-2784.

三叶木通藤茎的化学成分研究

王 昱^{1,2}, 鲁 静³, 林瑞超^{3*}

(1. 内蒙古药品检验所, 内蒙古 呼和浩特 010020; 2. 中国药科大学, 江苏 南京 210009)

木通科木通属植物的主要化学成分为三萜皂苷, 并具有显著的利尿活性^[1,2]。国内外学者已从该属植物的根、茎、果实和果皮中分离得到30多种皂苷类成分^[3~12], 但对三叶木通藤茎的化学成分尚未见报道。本实验以三叶木通的藤茎为研究对象, 对其正丁醇部位的化学成分进行研究, 利用各种色谱技术, 从中分离得到了10个化合物, 并借助UV, IR, MS, D 和 2D-NMR 等化学方法及物理手段对其中9个化合物进行了结构鉴定, 分别为: 齐墩果酸-3-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1→2)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷(I), 齐墩果酸-3-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1→4)- β D-吡喃葡萄糖-(1→2)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷(II), 常春藤皂苷元-3-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1→4)- β D-吡喃葡萄糖-(1→2)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷(III), 3-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1→2)- α -L-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1→4)- β D-吡喃葡萄糖-(1→6)- β D-吡喃葡萄糖酯苷(V), 3-O- β D-吡喃葡萄糖-(1→2)- α -L-吡喃鼠李糖-(1→4)- α -L-吡喃阿拉伯糖-常春藤皂苷元-28-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1→4)- β D-吡喃葡萄糖-(1→6)- β D-吡喃葡萄糖酯苷(X)。以上化合物均系首次从三叶木通藤茎中分离得到, 其中化合物VII, VIII和IX为首次从该属植物中分离得到。

1 样品来源与鉴定

三叶木通药材采集于北京植物园, 为三叶木通 *Akebia trifoliata* (Thunb.) Koidz 的藤茎, 经中国药品生物制品检定所中药标本馆张继副主任药师鉴定。

2 仪器与试剂

熔点用X-5型显微熔点仪测定; UV用Shimadzu UV-2100紫外分光光度计测定; IR用Nicolet Impact 400型傅立叶红外光谱仪测定; FABMS用AutoSpec Ultima-Tof型质谱仪测定; D 和 2D-NMR 分别用NOVA-500型超导核

* 收稿日期: 2003-08-12

* 通讯作者 Tel: (010) 67017755-307

磁共振仪测定。

柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品,D₁₀₁大孔吸附树脂为天津南开大学化工厂产品。所有试剂均为分析纯。

3 提取和分离

三叶木通藤茎(3.5 kg),加8倍量的乙醇回流提取2次,每次4 h,乙醇提取液浓缩至近干,得乙醇浸膏,浸膏加适量水溶解,用氯仿脱脂后,正丁醇萃取,得到正丁醇部位提取物,浓缩后得到浸膏68 g,用水溶解,过D₁₀₁型大孔树脂柱,用水-乙醇梯度洗脱,收集洗脱液,浓缩得到浸膏50 g,经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇溶剂系统梯度洗脱,得5个组分,各组分再经反复硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇溶剂系统梯度洗脱,得化合物I(16 mg),II(80 mg),III(50 mg),IV(20 mg),V(12 mg),VI(15 mg),VII(18 mg),VIII(20 mg),IX(2.3 g),X(100 mg)。

4 结构鉴定

化合物I:白色粉末,易溶于甲醇、吡啶,紫外无明显吸收;mp 237 ~ 239 (分解);Liebem ann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性,示为三萜皂苷;利用1 mol/L H₂SO₄ 50% 乙醇溶液水解得皂苷元,经TLC检查,与齐墩果酸对照品的R_f值一致;糖经高效薄层板上分步酸水解^[13]检出阿拉伯糖和鼠李糖;¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表1。以上数据与薄层板上分步酸水解结果结合可确定其结构为:齐墩果酸-3-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1→2)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷,即文献报道的 saponin P_B^[8]。

化合物II:白色粉末,易溶于甲醇、吡啶,紫外无明显吸收;mp 234 ~ 235 (分解);Liebem ann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性,示为三萜皂苷;利用1 mol/L H₂SO₄ 50% 乙醇溶液水解得皂苷元,经TLC检查,与齐墩果酸对照品的R_f值一致;糖经高效薄层板上分步酸水解^[13]检出阿拉伯糖、鼠李糖和葡萄糖;¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表1。以上数据结合HMQC 和 HMBC 数据与薄层板上分布酸水解结果可确定其结构为:齐墩果酸-3-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1→4)- β D-吡喃葡萄糖-(1→2)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷,即文献报道的 akebo side S_{te}^[12]。

化合物III:白色粉末,易溶于甲醇、吡啶,紫外无明显吸收;mp 234 ~ 235 (分解);Liebem ann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性,示为三萜皂苷;利用1 mol/L H₂SO₄ 50% 乙醇溶液水解得皂苷元,经TLC检查,与常春藤皂苷元对照品的R_f值一致;糖经高效薄层板上分步酸水解^[13]检出阿拉伯糖、鼠

李糖和葡萄糖;¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表1。以上数据结合HMQC 和 HMBC 数据与薄层板上分布酸水解结果可确定其结构为:常春藤皂苷元-3-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1→4)- β D-吡喃葡萄糖-(1→2)- α -L-吡喃阿拉伯糖苷,即文献报道的 akebo side S_{tf}^[12]。

化合物V:白色粉末,易溶于甲醇、吡啶,紫外无明显吸收;mp 178 ~ 180 (分解);Liebem ann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性,示为三萜皂苷;利用1 mol/L H₂SO₄ 50% 乙醇溶液水解得皂苷元,经TLC检查,与齐墩果酸对照品的R_f值一致;糖经高效薄层板上分步酸水解^[13]检出阿拉伯糖、鼠李糖和葡萄糖;¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表1。以上数据结合薄层板上分步水解结果可确定其结构为:3-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1→2)- α -L-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1→4)- β D-吡喃葡萄糖-(1→6)- β D-吡喃葡萄糖酯苷,即为文献报道的 saponin P_{J-3}^[8]。

化合物VI:白色粉末,易溶于甲醇、吡啶,紫外无明显吸收;mp 168 ~ 172 (分解);Liebem ann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性,示为三萜皂苷;利用1 mol/L H₂SO₄ 50% 乙醇溶液水解得皂苷元,经TLC检查,与常春藤皂苷元对照品的R_f值一致;糖经高效薄层板上分步酸水解^[13]检出阿拉伯糖、鼠李糖和葡萄糖;¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表1。以上数据结合薄层板上分布酸水解结果可确定其结构为:3-O- β D-吡喃葡萄糖-(1→2)- α -L-吡喃鼠李糖-(1→4)- α -L-吡喃阿拉伯糖-常春藤皂苷元-28-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1→4)- β D-吡喃葡萄糖-(1→6)- β D-吡喃葡萄糖酯苷,即文献报道的 saponin G^[9]。

化合物VII:白色粉末,易溶于甲醇、吡啶,紫外无明显吸收;mp 176 ~ 178 (分解);Liebem ann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性,示为三萜皂苷;利用1 mol/L H₂SO₄ 50% 乙醇溶液水解得皂苷元,经TLC检查,与常春藤皂苷元对照品的R_f值一致;糖经高效薄层板上分步酸水解^[13]检出阿拉伯糖、鼠李糖和葡萄糖;¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表2。以上数据结合薄层板上分布酸水解结果结合薄层板上的控制酸水解条件水解结果可确定其结构为:3-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1→2)- α -L-吡喃阿拉伯糖-常春藤皂苷元-28-O- α -L-吡喃鼠李糖-(1→4)- β D-吡喃葡萄糖酯苷。

化合物VIII:白色粉末,易溶于甲醇、吡啶,紫外无

表1 化合物I~III, V, VI和X的¹³C-NMR谱数据Table 1 Data of ¹³C-NMR of compounds I - III, V, VI, and X

碳位	I	II	III	V	VI	X	碳位	I	II	III	V	VI	X	
			aglycone				3	73.9	73.8	73.8	73.9	76.7	76.7	
1	37.9	37.9	39.8	39.9	39.8	39.8	4	68.3	68.5	68.9	68.3	75.0	75.0	
2	28.6	28.6	26.4	26.2	26.3	26.3	5	63.7	63.6	65.2	63.6	65.1	65.2	
3	90.6	89.6	82.7	90.6	82.6	82.7	rha-1	102.0	101.9	101.7	102.0	101.7	101.7	
4	39.8	40.1	43.9	40.2	43.0	43.9	2	72.1	71.1	72.1	72.2	71.1	71.1	
5	57.0	57.2	48.3	57.0	49.5	48.1	3	73.0	72.1	71.9	72.2	71.5	71.9	
6	19.3	19.3	17.9	19.4	17.7	18.8	4	73.9	75.0	73.8	73.7	73.8	73.7	
7	33.5	33.5	33.4	33.3	33.1	33.3	5	70.2	70.2	70.2	70.2	70.2	70.2	
8	39.8	40.3	40.5	40.7	40.7	40.6	6	17.9	17.9	18.7	17.9	17.9	17.8	
9	47.6	47.6	47.2	47.2	47.2	47.2	glc-1		105.1	104.6		104.6	104.6	
10	34.9	34.9	37.6	37.9	37.6	37.6	2		75.0	75.0		76.7	76.7	
11	24.5	24.5	24.0	24.1	24.0	24.1	3		78.0	78.0		78.3	78.2	
12	123.6	123.6	123.6	123.8	123.8	123.8	4		72.1	71.9		71.1	71.1	
13	145.2	145.1	145.2	144.8	144.9	144.9	5		77.9	78.0		78.7	79.6	
14	42.7	42.7	42.7	42.5	42.6	42.5	6		62.4	62.3		62.7	61.8	
15	28.8	28.8	28.8	28.6	28.9	28.9				C-28-O-sugar				
16	24.0	24.0	23.9	24.5	24.5	24.5	glc-1				95.8	95.7	95.8	
17	47.2	47.2	47.6	48.1	48.0	47.2	2				75.3	73.8	73.8	
18	42.9	42.9	40.5	40.7	40.7	40.6	3				78.2	78.7	79.6	
19	48.4	48.4	47.2	47.2	47.2	47.2	4				71.0	70.6	70.6	
20	31.6	31.6	31.6	31.5	30.6	31.5	5				78.0	78.0	78.0	
21	33.9	34.0	33.8	33.9	34.9	34.9	6				69.4	69.5	69.4	
22	33.8	33.8	33.5	33.3	33.4	33.4	1				104.7	104.4	104.4	
23	28.8	27.1	64.6	28.9	64.6	64.6	2				76.7	73.9	73.7	
24	17.0	17.2	13.8	17.0	13.8	13.9	3				78.0	78.3	78.2	
25	15.9	16.0	16.4	16.1	16.4	16.5	4				76.8	76.7	76.7	
26	17.7	17.7	17.7	17.8	17.7	17.8	5				76.7	75.0	75.0	
27	26.3	26.4	26.6	27.0	26.6	26.3	6				61.9	62.4	62.3	
28	181.9	181.8	181.4	178.1	178.1	178.1	rha-1				102.9	102.9	102.9	
29	33.5	33.5	33.5	34.9	33.1	33.3	2				72.4	72.0	72.0	
30	23.9	24.0	23.9	24.1	23.9	24.1	3				73.0	72.1	72.2	
			C-3-O-sugar				4				73.9	73.9	73.8	
ara-1	104.6	104.3	104.4	104.3	104.5	104.3	5				70.6	70.2	70.9	
2	76.8	78.0	78.0	79.6	81.5	81.5	6				17.8	18.8	17.9	

明显吸收; mp 186 ~ 188 (分解); Liebemann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性, 示为三萜皂苷; 利用 1 mol/L H₂SO₄ 50% 乙醇溶液水解得皂苷元, 经 TLC 检查, 与齐墩果酸对照品的 R_f 值一致; 糖经高效薄层板上分步酸水解^[13]检出阿拉伯糖、鼠李糖和葡萄糖;¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表 2。以上数据结合 HMQC 和 HMBC 数据与薄层板上分布酸水解结果可确定其结构为: 3-O-βD-吡喃葡萄糖-(1→2)-αL-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-O-αL-吡喃鼠李糖-(1→4)-βD-吡喃葡萄糖-(1→6)-βD-吡喃葡萄糖酯苷。

化合物IX: 白色粉末, 易溶于甲醇、吡啶, 紫外无明显吸收; mp 258 ~ 260 (分解); Liebemann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性, 示为三萜皂苷; 利用 1 mol/L H₂SO₄ 50% 乙醇溶液水解得皂苷元, 经 TLC 检查, 与齐墩果酸对照品的 R_f 值一致; 糖经

高效薄层板上分步酸水解^[13]检出阿拉伯糖、鼠李糖和葡萄糖;¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表 2。以上数据结合 HMQC 和 HMBC 数据与薄层板上分布酸水解结果可确定其结构为: 3-O-αL-吡喃鼠李糖-(1→4)-αL-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-O-αL-吡喃鼠李糖-(1→4)-βD-吡喃葡萄糖-(1→6)-βD-吡喃葡萄糖酯苷。

化合物X: 白色粉末, 易溶于甲醇、吡啶, 紫外无明显吸收; mp 258 ~ 260 (分解); Liebemann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性, 示为三萜皂苷; 利用 1 mol/L H₂SO₄ 50% 乙醇溶液水解得皂苷元, 经 TLC 检查, 与常春藤皂苷元对照品的 R_f 值一致; 糖经高效薄层板上分步酸水解^[13]检出阿拉伯糖、鼠李糖和葡萄糖;¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 数据见表 1。以上数据结合 HMQC 和 HMBC 数据与薄层板上分布酸水解结果可确定其结构为: 3-O-αL-

表2 化合物VII~IX的¹³C-NMR谱数据Table 2 Data of ¹³C-NMR of compounds VII—IX

碳位	糖苷			糖			
	VII	VIII	IX	碳位	VII	VIII	IX
1	39.7	37.9	37.9		C-3-O-sugar		
2	26.5	26.3	27.17	ara-1	104.3	104.30	104.3
3	82.8	89.6	89.6	2	78.6	82.10	79.6
4	43.0	40.1	37.9	3	73.9	73.86	73.7
5	48.1	57.2	57.2	4	69.0	67.48	68.5
6	18.8	19.3	19.3	5	64.6	64.61	62.4
7	33.3	33.2	33.3	rha-1	101.8		101.9
8	40.7	40.7	40.1	2	72.0		71.1
9	47.2	47.2	47.2	3	72.1		72.1
10	37.6	37.9	37.9	4	73.6		73.7
11	24.0	24.0	24.0	5	70.1		70.2
12	123.7	123.8	123.8	6	17.8		17.3
13	144.9	144.8	144.8	glc-1		105.0	
14	42.5	42.5	42.5	2		75.2	
15	28.9	28.6	28.6	3		78.0	
16	24.1	24.5	24.5	4		71.2	
17	47.2	48.0	48.1	5		77.8	
18	42.5	40.3	40.7	6		62.4	
19	47.2	47.2	47.2		C-28-O-sugar		
20	30.7	31.5	31.5	glc-1	95.8	95.7	95.8
21	33.4	33.9	33.9	2	73.8	75.1	75.3
22	33.3	33.5	33.3	3	78.2	78.2	78.2
23	64.6	28.9	28.9	4	76.8	71.0	71.0
24	13.7	17.2	17.3	5	76.6	78.2	78.0
25	16.5	16.2	16.1	6	61.9	69.5	69.4
26	17.8	17.8	18.0	1		104.6	105.1
27	26.3	27.1	26.3	2		75.2	76.7
28	178.1	178.0	178.1	3		77.8	77.9
29	34.9	34.9	33.4	4		71.2	76.8
30	24.5	24.0	24.1	5		78.0	76.7
			6			62.4	61.9
			rha-1	102.9	101.9	102.9	
			2	72.2	71.5	72.2	
			3	72.4	72.1	72.4	
			4	73.9	73.8	73.8	
			5	70.6	70.2	70.6	
			6	17.9	17.8	17.8	

吡喃鼠李糖-(1→6)- β D-吡喃葡萄糖-(1→2)- α L-
吡喃阿拉伯糖-常春藤皂苷元-28-O- α L-吡喃鼠李

糖-(1→4)- β D-吡喃葡萄糖-(1→6)- β D-吡喃葡萄
糖酯苷, 即文献报道的 akebo side S_{th}^[12]。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technic Publishers, 1999.
- [2] Mitiiti F, Hideji I, Yoshihiro K, et al. The study on the constituents of clematis and *A kebia* spp. II. On the saponins isolated from the stem of *A kebia quinata* Decne [J]. *Yaku-gaku Zasshi*, 1974, 94(2): 189-193.
- [3] Higuchi R, Miyahara K, Kawasaki T, et al. Seed saponins of *A kebia quinata* Decne. I. Hederagenin 3-O-glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1972, 20(9): 1935-1939.
- [4] Higuchi R, Miyahara K, Kawasaki T, et al. Seed saponins of *A kebia quinata* Decne. II. Hederagenin 3, 28-O-glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1972, 20(10): 2143-2149.
- [5] Mitiiti F, Hideji I, Yoshihiro K, et al. The study on the constituents of clematis and *A kebia* spp. III. On the saponins isolated from the stem of *A kebia quinata* Decne [J]. *Yaku-gaku Zasshi*, 1974, 94(2): 194-198.
- [6] Ikuta A, Itokawa H. 30-Noroleanane saponins from callus tissues of *A kebia quinata* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(10): 2663-2665.
- [7] Ikuta A. Saponins and triterpenes from callus tissues of *A kebia trifoliata* and comparison with the constituents of other Lardizabalaceous callus tissues [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(9): 1378-1383.
- [8] Ma S C, Chen D C, Zhao S J, et al. The structure of yuzhizi side (IV) from the seed of *A kebia trifoliata* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1993, 24(11): 563-566.
- [9] Ma S C, Chen D C, Zhao S J, et al. The study on the constituents of Yuzhizi (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 25(4): 171-174.
- [10] Ma S C, Chen D C, Zhao S J, et al. The study on the constituents of Yuzhizi (IV) [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1994, 29(4): 285-189.
- [11] Ma S C, Chen D C, Zhao S J, et al. The study on the constituents of Yuzhizi (III) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26(3): 122-124.
- [12] Kumekawa Y. The study on the constituents of clematis and *A kebia* spp. III. Structures of akebosides isolated from the stem of *A kebia quinata* Decne [J]. *Chem Pharm Bull*, 1974, 22(10): 2294-2300.
- [13] Wang S Q, Ma L R. Determination of sugar chain sequence in glucoside by 2D-HPTLC [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1989, 20(4): 11-13.

化橘红中酚性成分的研究

袁旭江, 林 励, 陈志霞*

(广州中医药大学, 广东 广州 510405)

化橘红为芸香科植物化州柚 *Citrus grandis* 'tomentosa' 和柚 *C. grandis* (L.) O. Sbeck 未成熟

果实的干燥外层果皮, 前者称毛橘红, 后者称光橘红。化橘红有散寒、燥湿、消痰、利气等功效, 用于风

* 收稿日期: 2003-08-24

基金项目: 广东省科技计划项目(A301020101)

作者简介: 袁旭江(1976-), 男, 研究实习员, 现在广东药学院中药开发研究所, 研究方向为中药资源开发利用与中药新药研究。

Tel: (020) 36585907