

TLC 法监控纯化结果, 准确度值得讨论。

研究表明, 黄杨宁有关生物碱与主成分的结构极其相似, 不可能用一般重结晶和选择性反应方法分离提纯。

References:

[1] Liu R Y. Clinical application of Huangyangning Tablet [J].

J Clin Med (临床内科学杂志), 1997, 14(2): 112.

[2] Zhang K S, Wu Y Y. Summarization of clinical application of Huangyangning Tablets [J]. *Prim J Chin Mater Med* (基层中药杂志), 2000, 14(4): 52-53.

[3] Hu G Q, Xu Q T, Zhang B G, et al. An improved separation method of cyclovirobuxine D from the total alkaloids of *Buxus* [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2004, 2(3): 155-156.

龙葵全草皂苷类化学成分研究

周新兰¹, 何祥久², 周光雄², 叶文才², 姚新生^{1,2*}

(1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东 广州 510630)

摘要:目的 研究龙葵 *Solanum nigrum* 全草的皂苷类化学成分。方法 采用硅胶、反相 ODS 开放柱色谱及反相 HPLC 等手段分离化合物, 运用波谱技术分析确定化学结构。结果 龙葵全草 60% 乙醇提取物经 D-101 大孔树脂柱吸附, 获得的 60% 乙醇洗脱部分再经分离得到 8 个化合物。利用理化及波谱分析确定这些化合物结构分别为 uttroside B (I), uttroside A (II), 22 α , 25R-26-O- β -D-吡喃葡萄糖基-22-羟基-呋甾- Δ^5 -3 β , 26-二醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-吡喃木糖基-(1 \rightarrow 3)]-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-吡喃半乳糖苷 (III), 22 α , 25R-26-O- β -D-吡喃葡萄糖基-22-甲氧基-呋甾- Δ^5 -3 β , 26-二醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-吡喃木糖基-(1 \rightarrow 3)]-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-吡喃半乳糖苷 (IV), 5 α , 22 α , 25R-26-O- β -D-吡喃葡萄糖基-22-羟基-呋甾-3 β , 26-二醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 3)]-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-吡喃半乳糖苷 (V), 5 α , 22 α , 25R-26-O- β -D-吡喃葡萄糖基-22-甲氧基-呋甾-3 β , 26-二醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 3)]-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-吡喃半乳糖苷 (VI), dumoside (VII), 5 α , 20S-3 β , 16 β -二醇-孕甾-22-羧酸-(22, 16)-内酯-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-吡喃木糖基-(1 \rightarrow 3)]-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-吡喃半乳糖苷 (VIII)。结论 化合物 III~VII 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 龙葵; 化学成分; 甾体皂苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)11-1618-04

Steroidal glycosides from *Solanum nigrum*

ZHOU Xin-lan¹, HE Xiang-jiu², ZHOU Guang-xiong², YE Wen-cai², YAO Xing-sheng^{1,2}

(1. College of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 2. Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510630, China)

Abstract: Objective To study the steroidal glycosides from the whole herb of *Solanum nigrum*. **Methods** Compounds I - VIII were isolated by silica gel, ODS chromatographies, and preparative HPLC. Their structures were determined by spectral technique. **Results** Eight compounds were isolated from the whole herb of *S. nigrum*. Their structures were identified as: uttroside B (I), uttroside A (II), 22 α , 25R-26-O- β -D-glucopyranosyl-22-hydroxy-furost- Δ^5 -3 β , 26-diol-3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)]-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-galactopyranoside (III), 22 α , 25R-26-O- β -D-glucopyranosyl-22-methoxy-furost- Δ^5 -3 β , 26-diol-3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 3)]-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-galactopyranoside (IV), 5 α , 22 α , 25R-26-O- β -D-glucopyranosyl-22-hydroxy-furost-3 β , 26-diol-3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)]-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-galactopyranoside (V), 5 α , 22 α , 25R-26-O- β -D-glucopyranosyl-22-methoxy-furost-3 β , 26-diol-3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)]-O- β -D-glu-

收稿日期: 2006-03-16

作者简介: 周新兰 (1978-), 女, 湖南省新邵县人, 在读博士研究生, 主要从事天然产物活性成分研究。

Tel: (020)85223553 E-mail: zhouxinlan.student@sina.com

* 通讯作者 姚新生 Tel: (020)85225849 Fax: (020)85221559 E-mail: yaoxs@sz.tsinghua.edu.cn

copyranosyl-(1→4)-O-β-D-galactopyranoside (VI), dumoside (VII), 5α, 20S-3β, 16β-dihydroxy pregn-22-carboxylic acid (22, 16)-lactone-3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→2)-O-[β-D-xylopyranosyl-(1→3)]-O-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-O-β-D-galactopyranoside (VIII). **Conclusion** Compounds III—VIII are isolated from the plants of *Solanum* L. for the first time.

Key words: *Solanum nigrum* L.; chemical constituents; steroidal glycosides

龙葵 *Solanum nigrum* L. 为茄科茄属一至多年生野生草本植物, 遍布全国, 常生于农田、荒地、田边及村庄附近。龙葵是我国传统的中草药, 别名苦菜、苦葵、老鸩眼、天茄子。味苦、性寒, 微甘, 有小毒, 归肺、肾二经。具有清热解毒、活血化瘀、利水消肿、止咳祛痰的功效, 主治感冒发烧、牙痛、湿疹、皮肤瘙痒症、高血压、慢性支气管炎、急性肾炎、泌尿系感染、癌性胸腹水、细菌性痢疾等。龙葵虽具有治疗多种疾病的作用, 但其治疗作用的药理机制目前尚未完全阐明。然而, 龙葵无论是单味药物、复方制剂、还是其提取物在抗肿瘤方面表现出的作用, 近年来已受到了学者的广泛重视, 特别是龙葵醇提取物对抑制肿瘤生长机制方面的研究。研究表明, 龙葵的总皂苷提取物对多发性骨髓瘤 U266 细胞株显示了较强的细胞毒活性^[1]。为了寻找龙葵抗肿瘤作用的物质基础, 笔者对龙葵中皂苷类化学成分进行了系统深入的研究, 从中分离得以 8 个化合物。运用现代波谱技术分析, 确定其结构分别为: uttroside B (I), uttroside A (II)、22α, 25R-26-O-β-D-吡喃葡萄糖基-22-羟基-呋甾-Δ⁵-3β, 26-二醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)-O-[β-D-吡喃木糖基-(1→3)]-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→4)-O-β-D-吡喃半乳糖苷 (III)、22α, 25R-26-O-β-D-吡喃葡萄糖基-22-甲氧基-呋甾-Δ⁵-3β, 26-二醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)-O-[β-D-吡喃木糖基-(1→3)]-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→4)-O-β-D-吡喃半乳糖苷 (IV)、5α, 22α, 25R-26-O-β-D-吡喃葡萄糖基-22-羟基-呋甾-3β, 26-二醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)-O-[β-D-吡喃葡萄糖基-(1→3)]-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→4)-O-β-D-吡喃半乳糖苷 (V)、5α, 22α, 25R-26-O-β-D-吡喃葡萄糖基-22-甲氧基-呋甾-3β, 26-二醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)-O-[β-D-吡喃葡萄糖基-(1→3)]-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→4)-O-β-D-吡喃半乳糖苷 (VI)、dumoside (VII)、5α, 20S-3β, 26β-二醇-孕甾-22-羧酸-(22, 16)-内酯-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)-O-[β-D-吡喃木糖基-(1→3)]-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→4)-O-β-D-吡喃半乳糖苷 (VIII)。化合物 III~VIII 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器、试剂与材料

X-5 显微熔点测定仪, JASCO P-1020 旋光光谱仪, Bruker Esquire 2000 质谱仪, Bruker AV-400 超导核磁共振仪, D-101 大孔树脂(天津海光化学有限公司), 硅胶(青岛海洋化工厂, 100~140 目, 200~300 目), RP-18 柱填料(Merk 公司), 制备型高效液相色谱柱(300 mm×19 mm, 10 μm)(XTerra Prep. Rp 18, Detector: RID), 色谱用化学试剂为江苏汉邦科技有限公司产品, 色谱用纯净水为乐百氏纯净水。龙葵全草采自沈阳近郊, 由沈阳药科大学孙启时教授鉴定, 标本保存于沈阳药科大学中药学院天然药物化学教研室。

2 提取和分离

龙葵风干全草(19.8 kg)以 10 倍量 60%乙醇加热回流提取 2 次, 减压浓缩得粗浸膏 3.8 kg。将浸膏悬于水中, 上 D-101 大孔吸附树脂柱(150 cm×12 cm), 分别以水、10%乙醇、30%乙醇、60%乙醇、95%乙醇洗脱, 其中 60%乙醇洗脱部分浓缩干燥得总皂苷 130 g。总皂苷部分用 200~300 目硅胶柱分离, 以 CHCl₃-MeOH 梯度洗脱得 10 个部分(Fr. 1~Fr. 10), 其中 Fr. 9[CHCl₃-MeOH (6:4)洗脱部分]经反相开放 ODS 柱分离, MeOH-H₂O 梯度洗脱后析出白色絮状沉淀为化合物 VI (100.46 mg), 剩余部分经 HPLC 制备得化合物 I (2 555.27 mg)、II (4 947.49 mg)、III (8.09 mg)、IV (14.40 mg)、V (24.44 mg)。Fr. 8 部分经类似的分离过程得到化合物 VII (16.3 mg)和 VIII (3.08 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 透明状固体。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应阳性, 遇 E 试剂(Ehrlich)显粉红色, 提示该化合物为呋甾皂苷类化合物。正离子 ESI-MS 给出 m/z 1 237[M+Na]⁺, 1 219[M+Na-18]⁺, 1 057[M+Na-18-162]⁺, 925[M+Na-18-162-132]⁺; 负离子 ESI-MS 给出 m/z 1 213[M+H]⁻, 1 081[M-H-132]⁻, 1 051[M-H-162]⁻, 提示其相对分子质量为 1 214。¹H-NMR (pyridine-d₅, 400 MHz)δ: 5.57(1H, d, J=7.3 Hz), 5.24(1H, d, J=7.7 Hz), 5.20(1H, d, J=7.9 Hz),

4.89(1H, d, $J=7.6$ Hz), 4.82(1H, d, $J=7.7$ Hz), 1.33(3H, d, $J=6.8$ Hz, Me-21), 0.98(3H, d, $J=6.6$ Hz, Me-27), 0.87(3H, s, Me-19), 0.63(3H, s, Me-18)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (pyridine- d_5 , 100 MHz) δ (aglycone): 37.2(C-1), 29.9(C-2), 77.4(C-3), 34.9(C-4), 44.7(C-5), 28.9(C-6), 32.4(C-7), 35.3(C-8), 54.5(C-9), 35.8(C-10), 21.3(C-11), 40.2(C-12), 40.7(C-13), 56.4(C-14), 32.4(C-15), 81.1(C-16), 64.0(C-17), 16.4(C-18), 12.3(C-19), 41.1(C-20), 16.7(C-21), 110.6(C-22), 37.2(C-23), 28.4(C-24), 34.3(C-25), 75.3(C-26), 17.4(C-27); (galactosyl): 102.5(C-1'), 73.2(C-2'), 75.1(C-3'), 79.9(C-4'), 76.2(C-5'), 60.6(C-6'); (inner glucosyl): 104.9(C-1''), 81.3(C-2''), 86.8(C-3''), 70.7(C-4''), 78.7(C-5''), 62.5(C-6''), (terminal glucosyl): 104.9(C-1'''), 75.4(C-2'''), 78.7(C-3'''), 71.1(C-4'''), 77.8(C-5'''), 63.0(C-6'''); (xylosyl): 105.1(C-1'''), 75.6(C-2'''), 77.6(C-3'''), 70.5(C-4'''), 67.3(C-5'''), (26-O-glucosyl), 104.8(C-1'''), 75.2(C-2'''), 78.6(C-3'''), 71.7(C-4'''), 78.4(C-5'''), 62.9(C-6''')。根据其苷元和糖链部分数据与文献报道^[2,3]对照, 确定化合物 I 为 5 α , 22 α , 22R-26-O- β -D-吡喃葡萄糖基-22-羟基-呋甾-3 β , 26-二醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-吡喃木糖基-(1 \rightarrow 3)]-O- β -D-吡喃半乳糖苷, 即 uttroside B。该化合物由 Sharma 等于 1982 年从龙葵中分离得到, 但并未提供其核磁数据, 本实验首次提供其 $^{13}\text{C-NMR}$ 及 $^1\text{H-NMR}$ 数据。

化合物 II: 透明状固体。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应阳性, 遇 E 试剂 (Ehrlich) 显粉红色, 提示该化合物为呋甾皂苷类化合物。正离子 ESI-MS 给出 m/z 1 251 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 1 219 $[\text{M} + \text{Na} - \text{CH}_3\text{OH}]^+$, 1 087 $[\text{M} + \text{Na} - \text{CH}_3\text{OH} - 132 - 162]^+$; 负离子 ESI-MS 给出 m/z 1 227 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 1 095 $[\text{M} - \text{H} - 132]^-$, 933 $[\text{M} - \text{H} - 162]^-$, 771 $[\text{M} - \text{H} - 132 - 162 - 162]^-$, 609 $[\text{M} - \text{H} - 132 - 162 - 162 - 162]^-$, 提示其相对分子质量为 1 228。化合物 II 的 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与化合物 I 极为相似, 只是在氢谱上多出了一个连氧甲基信号 (δ 3.61, s), 在 δ 47.3 处多出了一个碳信号。此外, 化合物 II 的 22 位较化合物 I 向低场发生了 δ 2 的位移, 提示化合物 II 为化合物 I 的 22 位甲氧基化产物, 结合文献, 确定化合物 II 为 5 α , 22 α , 25R-26-O- β -D-吡喃

葡萄糖基-22-甲氧基-呋甾-3 β , 26-二醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-吡喃木糖基-(1 \rightarrow 3)]-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-吡喃半乳糖苷, 即 uttroside A。

化合物 III: 白色无定型粉末。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应阳性, 遇 E 试剂 (Ehrlich) 显粉红色, 提示该化合物为呋甾皂苷类化合物。将其 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献报道对照^[3], 确定化合物 III 为 22 α , 25R-26-O- β -D-吡喃葡萄糖基-22-羟基-呋甾- Δ^5 -3 β , 26-二醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-吡喃木糖基-(1 \rightarrow 3)]-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-吡喃半乳糖苷。有文献报道^[4]从龙葵的未熟果实中分离得到该化合物, 但查阅原文献^[5]时发现该文献中报道的化合物为上述化合物 I, 并非此化合物, 因此确定该化合物为本属植物中首次分离得到。

化合物 IV: 白色无定型粉末。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应阳性, 遇 E 试剂 (Ehrlich) 显粉红色, 提示该化合物为呋甾皂苷类化合物。将其 MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献报道对照^[3], 确定化合物 IV 为 22 α , 25R-26-O- β -D-吡喃葡萄糖基-22-甲氧基-呋甾- Δ^5 -3 β , 26-二醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)-O- β -D-吡喃木糖基-(1 \rightarrow 3)]-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-吡喃半乳糖苷。

化合物 V: 白色无定型粉末。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应阳性, 遇 E 试剂 (Ehrlich) 显粉红色, 提示该化合物为呋甾皂苷类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (pyridine- d_5 , 400 MHz) δ : 5.58(1H, d, $J=7.6$ Hz), 5.30(1H, d, $J=7.8$ Hz), 5.15(1H, d, $J=7.8$ Hz), 4.88(1H, d, $J=7.6$ Hz), 4.81(1H, d, $J=7.7$ Hz), 1.33(3H, d, $J=6.6$ Hz, Me-21), 0.98(3H, d, $J=6.5$ Hz, Me-27), 0.87(3H, s, Me-18), 0.64(3H, s, Me-19)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (pyridine- d_5 , 100 MHz) δ (aglycone) 37.0(C-1), 29.7(C-2), 77.2(C-3), 34.6(C-4), 44.5(C-5), 28.7(C-6), 32.2(C-7), 35.0(C-8), 54.3(C-9), 35.6(C-10), 21.1(C-11), 40.0(C-12), 40.5(C-13), 56.2(C-14), 32.2(C-15), 80.9(C-16), 63.8(C-17), 16.2(C-18), 12.1(C-19), 40.9(C-20), 16.5(C-21), 110.4(C-22), 37.0(C-23), 28.2(C-24), 34.1(C-25), 75.1(C-26), 17.2(C-27); (galactosyl) 102.2(C-1'), 73.0(C-2'), 75.4(C-3'), 80.0(C-4'), 75.1(C-5'), 60.4(C-6'); (inner glucosyl) 104.8(C-1''), 81.1(C-2''), 88.3(C-3''), 70.6(C-4''), 77.3(C-5''), 62.1(C-6''), [terminal

glucosyl (1 → 2)] 104.7 (C-1^m), 75.0 (C-2^m), 78.4 (C-3^m), 71.4 (C-4^m), 78.4 (C-5^m), 62.1 (C-6^m); [terminal glucosyl (1 → 3)] 104.3 (C-1^{mm}), 75.9 (C-2^{mm}), 77.7 (C-3^{mm}), 70.7 (C-4^{mm}), 78.2 (C-5^{mm}), 62.8 (C-6^{mm}), (26-O-glucosyl), 104.7 (C-1^{mmm}), 75.0 (C-2^{mmm}), 78.4 (C-3^{mmm}), 71.5 (C-4^{mmm}), 78.2 (C-5^{mmm}), 62.6 (C-6^{mmm})。将其数据与文献报道对照^[6], 确定化合物 V 为 5α, 22α, 25R-26-O-β-D-吡喃葡萄糖基-22-羟基-呋甾-3β, 26-二醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1 → 2)-O-[β-D-吡喃木糖基-(1 → 3)]-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1 → 4)-O-β-D-吡喃半乳糖苷。有文献报道^[7]从茄属中分离得到该化合物, 但查阅原文献^[5,8]时发现该文献中并未报道此化合物。因此, 确定该化合物为本属植物中首次分离得到。

化合物 VI: 白色絮状沉淀 (MeOH)。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应阳性, 遇 E 试剂 (Ehrlich) 显粉红色, 提示该化合物为呋甾皂苷类化合物。其 MS ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道对照^[9], 确定化合物 VI 为 5α, 22α, 25R-26-O-β-D-吡喃葡萄糖基-22-甲氧基-呋甾-3β, 26-二醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1 → 2)-O-[β-D-吡喃木糖基-(1 → 3)]-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1 → 4)-O-β-D-吡喃半乳糖苷。

化合物 VII: 白色无定型粉末。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应阳性, 提示该化合物为糖苷类化合物。其 MS ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道对照^[10], 确定化合物 VII 为 20S, 3β, 16β-二醇-孕甾-Δ⁵-22-羧酸-(22, 16)-内酯-3-O-α-L-吡喃鼠李糖基-(1 → 2)-O-[α-L-吡喃鼠李糖基-(1 → 4)]-O-β-D-吡喃葡萄糖苷, 即 dumoside。

化合物 VIII: 白色无定型粉末。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应阳性, 提示该化合物为糖苷类化合物。正离子 ESI-MS 给出 m/z 987[M+Na]⁺, 855[M+Na-132]⁺, 693[M+Na-132-162]⁺; 负离子 EIS-MS 给出 m/z 963[M-H]⁻, 801[M-H-162]⁻, 669[M-H-162-132]⁻, 507[M-H-162-132-162]⁻, 提示相对分子质量为 964。¹H-NMR (pyridine-d₅, 400 MHz) δ: 5.60 (1H, d, J = 7.3 Hz), 5.27 (1H, d, J = 7.7 Hz), 5.22 (1H, d, J = 7.9 Hz), 4.90 (1H, d, J = 7.5 Hz), 1.23 (3H, d, J = 7.6 Hz, Me-21), 0.69 (3H, s, Me-18), 0.58 (3H, s, Me-19)。¹³C-NMR (pyridine-d₅, 100 MHz) δ (aglycone) 37.1 (C-1), 29.9 (C-2), 77.3 (C-3), 34.7 (C-4), 41.8 (C-5), 28.7 (C-6), 32.2 (C-7), 34.8 (C-8), 54.4 (C-9), 35.7 (C-10), 20.7 (C-11), 38.2 (C-12),

41.8 (C-13), 54.4 (C-14), 33.2 (C-15), 82.7 (C-16), 59.0 (C-17), 13.8 (C-18), 12.2 (C-19), 36.3 (C-20), 17.9 (C-21), 181.2 (C-22); (galactosyl) 102.4 (C-1'), 73.2 (C-2'), 75.1 (C-3'), 79.9 (C-4'), 76.2 (C-5'), 60.6 (C-6'); (inner glucosyl) 104.9 (C-1''), 81.3 (C-2''), 86.7 (C-3''), 70.7 (C-4''), 78.7 (C-5''), 62.5 (C-6''), (terminal glucosyl) 104.8 (C-1'''), 75.4 (C-2'''), 78.6 (C-3'''), 71.0 (C-4'''), 77.7 (C-5'''), 63.0 (C-6'''); (xylosyl) 105.1 (C-1''''), 75.6 (C-2''''), 77.6 (C-3''''), 70.5 (C-4''''), 67.3 (C-5''''))。文献中未提供化合物 VIII 的核磁共振数据, 将其数据与化合物 I、III 和 VI 对照, 可知其含有化合物 VII 类似的母核, 仅 5, 6 位的双键被氢化饱和, 且糖链与化合物 I 中 3 位所连糖链一致。因此, 确定化合物 VIII 为 5α, 20S-3β, 16β-二醇-孕甾-22-羧酸-(22, 16)-内酯-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1 → 2)-O-[β-D-吡喃鼠李糖基-(1 → 4)]-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1 → 4)-O-β-D-吡喃半乳糖苷。活性方面的文献报道^[7]报道从茄属中分离得到该化合物, 但查阅原文献^[5,8]时发现该文献中并未报道此化合物。因此, 确定该化合物为本属植物中首次分离得到。

致谢: 沈阳药科大学孙启时教授鉴定植物材料。暨南大学中药及天然药物研究所李茜测定所有核磁数据, 戴毅测定所有质谱数据。

References:

- [1] Wang W, Lu D P. An *in vitro* study of cytotoxic and antineoplastic effect of *Solanum nigrum* L. extract on U266 [J]. *J Peking Univ; Health Sci* (北京大学学报; 医学版), 2005, 37 (3): 240-244.
- [2] Jin J M, Zhang Y J, Yang C R. Spirostanol and furostanol glycosides from the fresh tubers of *Polygonatum tuberosum* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67: 5-9.
- [3] Zhu X H, Tsumagari H, Honbu T, et al. Peculiar steroidal saponins with opened E-ring from *Solanum nigrum* genera plants [J]. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42: 8043-8046.
- [4] Ikeda T, Ando J, Miyazono A, et al. Anti-herpes virus activity of *Solanum* steroidal glycosides [J]. *Biol Pharm Bull*, 2003, 23(3): 363-364.
- [5] Saijo R, Murakami K, Nohara T, et al. Studies on the constituents of *Solanum* plants. I. On the constituents of the immature berries of *Solanum nigrum* L. [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1982, 102: 300-305.
- [6] He X J, Qiu F, Yao X S. Active constituents research on Gualou Xiebai Baijiu Decoction (I): the active furostanol saponins [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2003, 20(2): 107-110.
- [7] Ikeda T, Tsumagari H, Honbu T, et al. Cytotoxic activity of steroidal glycosides from *Solanum* plants [J]. *Biol Pharm Bull*, 2003, 26(8): 1198-1201.
- [8] Murakami K, Saijo R, Nohara T, et al. Studies on the constituents of *Solanum* plants. I. On the constituents of the stem parts of *Solanum lyratum* Thunb. [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1981, 101: 275-279.
- [9] Yao X S, Peng J P. Identification of new constituents in *Allium macrostemon* Bunge and *A. chinense* G. Don bulbs and their anti-blood platelet agglutination activities [P]. CN93119453.9, 1995-05-03.
- [10] Ahmad V U, Khaliq-uz-Zaman S M, Shameel S, et al. Steroidal saponins from *Asparagus dumosus* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 50: 481-484.