

- [9] 乌莉娅·沙依提,陈妍,耿萍,等. 维药芹菜根化学成分的研究[J]. 中药材, 2007, 30(12): 1535-1536.
- [10] 海力茜. 新疆红芪的化学成分[J]. 华西药理学杂志, 2006, 21(1): 48.
- [11] Sarwar A M, Neeraj C, Mohammed A, et al. Oleanen and stigmasterol derivatives from *Ambroma augusta* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41: 1197-1200.
- [12] Chang S Y, Yook C S, Nohara. Lupane-triterpene glycosides from leaves of *Acanthopanax koreanum* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50: 1369-1374.
- [13] 王广树,徐景达. 次人参甙 Q 和 R 的分离与结构鉴定[J]. 中国中药杂志, 1997, 22: 101-103.
- [14] Hilditch T P. *The Chemical Constitution of Natural Fats* [M]. London: Chapman & Hall, 1964.
- [15] Chang S Y, Yook C S, Nohara T. Two new lupane-triterpene glycosides from leaves of *Acanthopanax koreanum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(1): 163-165.
- [16] 于德泉,杨峻山. 分析化学手册. 第七分册(第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [17] 胡林峰,冯俊涛,张兴,等. 孜然种子中杀菌活性成分分离及结构鉴定[J]. 农药学报, 2007, 9(4): 330-334.
- [18] Chang S, Liu X Q, Chang S Y, et al. Lupane-triterpene glycosides from the leaves of *Acanthopanax gracilistylus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(10): 1383-1385.

酸枣仁化学成分研究

王建忠,陈小兵,叶利明*

(四川大学华西药学院 天然药物系,四川 成都 610041)

摘要:目的 研究酸枣仁的化学成分。方法 利用正、反相硅胶柱色谱分离纯化,通过化学及波谱分析方法鉴定化合物的结构。结果 从酸枣仁中分离并鉴定了 1 个新的酮基达玛烷型四环三萜皂苷 H(jujuboside H,)及 3 个已知化合物原酸枣仁皂苷 A(protojujuboside A,)、酸枣素(斯皮诺素,)、白桦脂酸()。结论 化合物 为新化合物,命名为酸枣仁皂苷 H。

关键词:酸枣仁;酸枣仁皂苷 H;三萜皂苷

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)10-1534-03

Chemical constituents in seeds of *Zizyphus jujuba* var. *spinosa*

WANG Jian-zhong, CHEN Xiao-bing, YE Li-ming

(Department of Natural Drug, West China School of Pharmacy, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the seeds of *Zizyphus jujuba* var. *spinosa*. **Methods** The compounds were isolated by silica gel column chromatography and their structures were established by spectroscopic methods. **Results** A new keto-dammarane type saponin, jujuboside H (), along with three known compounds protojujuboside A (), spinosin (), and betulinic acid () were isolated. **Conclusion** Compound is a new compound named jujuboside H.

Key words: *Zizyphus jujuba* Mill. var. *spinosa* Hu ex H. F. Chou; jujuboside H; triterpenoid saponin

酸枣仁为鼠李科植物酸枣 *Zizyphus jujuba* Mill. var. *spinosa* Hu ex H. F. Chou 的干燥成熟种子,是常用中药。临床具有养肝、宁心、安神的功效。现代药理研究表明,酸枣仁除具有镇静、抗惊厥作用外,还有抗心律失常、改善微循环、抗缺氧和免疫增强功效^[1]。酸枣仁含有黄酮苷、三萜、皂苷及有机酸等多种成分^[2],其中三萜皂苷是其主要有效成分。实验证实,酸枣仁皂苷具有明显的免疫调节和抗组胺释放活性^[3,4]。前期研究从酸枣仁中分离得到酸枣仁皂苷 G、A、B 和 A₁^[5],现对酸枣仁进一步

分离得到 4 个化合物,分别为酸枣仁皂苷 H(jujuboside H,)、原酸枣仁皂苷 A(protojujuboside A,)、斯皮诺素()、白桦脂酸()。酸枣仁皂苷 H 为具有 16-酮基结构的新的达玛烷型三萜皂苷。

1 仪器与材料

熔点用 RD-1 型熔点测定仪测定(未校正),比旋度用 Perkin-Elmer-341 型旋光仪测定。红外光谱用 Nicolet FT-IR 200 SXV 型红外光谱仪测定(KBr 压片)。质谱用 Bio TOF Q 高分辨质谱仪及 API-3000 质谱仪测定。核磁共振谱用 Varian

* 收稿日期:2009-03-09

作者简介:王建忠(1969—),男,河南濮阳人,四川大学华西药学院讲师,研究方向为天然产物化学。

Tel: (028) 85503770 E-mail: jzhwang@scu.edu.cn

UNION 400/54 及 Bruker Avance 600 核磁共振仪测定, TMS 为内标。色谱用吸附剂为硅胶 G 和 H (青岛海洋化工厂出品), 反相硅胶为 Merck 公司 Lichroprep RP-18。TLC 展开剂为 EtOAc-EtOH-H₂O (8:2.5:1.8) (以上试剂均为分析纯)。

酸枣仁购自成都荷花池中药材市场, 标本 (20050708) 存于本院天然药物系, 经四川省药品检验所张弘药师鉴定为 *Z. jujuba* Mill. var. *spinosa* Hu ex H. F. Chou。

2 提取和分离

酸枣仁 50 kg 以 10 倍量 80% 乙醇回流提取, 滤过, 浓缩, 浓缩液依次用 CHCl₃, *n*-BuOH 萃取, 得 CHCl₃ 和 *n*-BuOH 萃取物及水层 3 部分。取 *n*-BuOH 部分 800 g, 进行硅胶柱色谱, CHCl₃-MeOH (98:2→7:3) 洗脱, 得 4 个组分。从组分 1 分离得到化合物 1, 从组分 2 得到化合物 2, 组分 3 经正相硅胶柱色谱得到化合物 3、4。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末, $[\alpha]_D^{20} - 22.0$ (c 0.20,

MeOH), mp 248~252 °C。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 406, 2 937, 1 717, 1 653, 1 454, 1 385, 1 074; 在 1 717 及 1 653 cm⁻¹ 显示羰基和烯键吸收峰; 3 406 cm⁻¹ 的宽单峰及 1 074 cm⁻¹ 的吸收峰提示寡糖结构的存在。高分辨质谱示出其分子式为 C₅₈H₉₆O₂₇ (HR-ESI-MS 1 247.603 6 [M + Na]⁺; 计算值 1 247.602 6 [M + Na]⁺)。将化合物 1 进行酸水解, 与标准单糖进行色谱对比, 表明化合物 1 的糖为 L-rhamnose, L-arabinose, D-xylose 和 D-glucose。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR (表 1) 显示存在 2 个 β-D-吡喃葡萄糖基 [δ_H 4.94 (1H, d, J = 7.2 Hz, Glc-1''H), δ_C 103.9; δ_H 4.84 (1H, d, J = 7.2 Hz, Glc-1'''H), δ_C 105.3], 一个 α-L-吡喃阿拉伯糖基 [δ_H 4.85 (1H, d-like, Ara-1''H), δ_C 104.1], 一个 α-L-吡喃鼠李糖基 [δ_H 5.96 (1H, s, Rha-1''H), δ_C 101.7, δ_H 1.61 (3H, d, J = 6.0 Hz, 6''H)], 一个 β-D-吡喃木糖基 [δ_H 5.33 (1H, d, J = 7.2 Hz, Xyl-1''''H), δ_C 106.6]。HMBC 实验 (图 1) 观察到如下相关点: H-1' 与 C-3; H-1'' 与 C-2'; H-1''' 与 C-3'; H-1'''' 与 C-2''';

表 1 化合物 1 的核磁共振波谱数据

Table 1 NMR Data of compound 1

碳位	¹³ C-NMR	¹ H-NMR	碳位	¹³ C-NMR	¹ H-NMR
1	39.1 t	0.75, 1.52	Ara-1'	104.1 d	4.85 (d-like)
2	26.6 t	1.80, 1.95	2'	75.2 d	4.73
3	88.4 d	3.14 (dd, 11.4, 3.6)	3'	82.3 d	4.35
4	39.8 s		4'	67.9 d	4.45
5	56.5 d	0.73	5'	63.5 t	3.94, 4.20
6	18.6 t	1.30, 1.42	Rha-1''	101.7 d	5.96 (br. s)
7	36.4 t	1.25, 1.85	2''	72.4 d	4.61
8	40.8 s		3''	72.6 d	4.51
9	51.9 d	1.58	4''	74.0 d	4.32
10	37.4 s		5''	70.2 d	4.49
11	22.0 t	1.30, 1.62	6''	18.6 q	1.61
12	27.3 t	1.75, 2.15	Glc-1'''	103.9 d	4.94 (d, 7.2)
13	42.0 d	2.76	2'''	83.0 d	4.14
14	49.6 s		3'''	78.1 d	4.21
15	45.4 t	2.46, 2.78 (ABq, 16.0)	4'''	71.5 d	4.02
16	220.1 s		5'''	76.6 d	3.89
17	58.5 d	2.86 (d, 11.4)	6'''	70.4 t	3.86, 4.35
18	17.2 q	1.08 (s)	Xyl-1''''	106.6 d	5.33 (d, 7.2)
19	16.7 q	0.77 (s)	2''''	76.3 d	4.18
20	74.8 s		3''''	78.1 d	4.15
21	25.8 q	1.51	4''''	70.9 d	4.20
22	44.0 t	2.76, 2.90	5''''	67.9 t	3.75, 4.26
23	123.1 d	6.30 (dt-like)	Glc-1'''''	105.3 d	4.84 (d, 7.2)
24	143.2 d	6.07 (d, 15.6)	2'''''	75.5 d	4.03
25	69.9 s		3'''''	78.2 d	4.21
26	30.8 q	1.48 (s)	4'''''	71.5 d	4.09
27	30.8 q	1.48 (s)	5'''''	78.5 d	3.78
28	28.1 q	1.08 (s)	6'''''	62.6 t	4.26, 4.34
29	16.9 q	1.07 (s)			
30	62.9 t	4.46			

H-1'''与 C-6'''。化合物 糖链的¹³C-NMR数据与文献报道的已知化合物 jujuboside A 和 protojujuboside A 一致^[3]。化合物 的化学结构式见图 1。

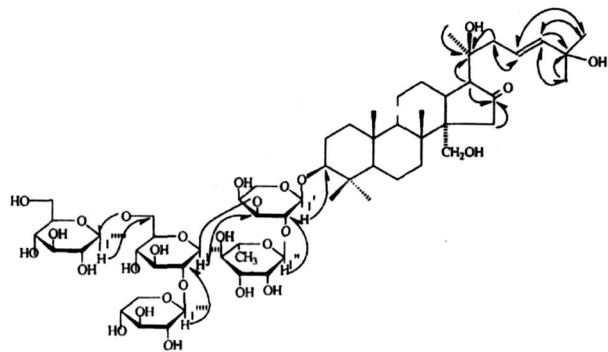


图 1 化合物 主要的 HMBC 相关性

Fig 1 Key HMBC correlation of compound

化合物 的苷元部分,¹H-NMR谱显示一个酮基达玛烷型四环三萜特征[δ_{H} : 0.77, 1.07, 1.08, 1.08, 1.48, 1.48, 1.51 (all s, 19, 29, 18, 28, 26, 27, 21-H₃), 2.46, 2.78 (2H, ABq, J = 16.0 Hz, H-15), 3.14 (1H, dd-like, H-3), 6.07 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-24), 6.30 (1H, dt-like, H-23); δ_{C} 220.1 (s, C-16)]。结合化合物 有 11 个不饱和度,推断苷元部分具有 4 个环系、一个烯键和一个羰基。与先前分到化合物 jujuboside G 比较,两者具有相同的苷元,其苷元部分的碳谱数据基本一致^[5];同时与从 *Hovenia dulcis* 中分离得到的一系列化合物 hodulolides 具有相同的苷元及一致的碳谱数据^[6]。进一步的 HMBC 实验: C-16 (δ_{C} 220.1) 与 H-15 [δ_{H} 2.46, 2.78 (各 1H, ABq, J = 16.0 Hz)], H-17 [δ_{H} 2.86 (1H, d, J = 11.4 Hz)] 有明显远程相关性。H-24 与 C-25, C-27; H-22 与 C-20, C-23, C-24 亦呈明显远程相关性。由此确定化合物 的结构为 3 β , 20 (S), 25, 30-tetrahydroxydammar-23-en-16-one-3-yl-

O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)-O- $\{-$ O- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- α -L-arabinopyranoside, 命名为酸枣仁皂苷 H (jujuboside H)。酸枣仁皂苷 H 的氢、碳谱信号指定由 DEPT、HMQC、HMBC 和 NOESY 实验明显远程相关性确定。

化合物 : 白色粉末, C₆₄H₁₀₆O₃₂, HR-ESI-MS 测定值 1409.6520 [M + Na]⁺; 计算值 1409.6554 [M + Na]⁺。¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与已知物 protojujuboside A 一致^[3]。

化合物 : 黄色粉末, C₂₈H₃₂O₁₅, ESI-MS 631.2 [M + Na]⁺。¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献值^[7]比较,确定为黄酮苷类化合物斯皮诺素 (spinosin), 该化合物为一旋阻异构体。

化合物 : C₂₈H₃₂O₁₅, 白色针晶, mp 278 ~ 280 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, ESI-MS 457.2 [M + H]⁺。¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献值比较,确定为白桦脂酸^[8]。

参考文献:

- [1] 郑虎占, 董泽宏, 余 靖. 中药现代研究与应用 [M]. 北京: 学苑出版社, 1998.
- [2] 曾 路, 张如意, 王 序. 酸枣仁化学成分研究 [J]. 药学报, 1987, 22(2): 114-120.
- [3] Hisashi M, Toshiyuki M, Akira I, et al. Bioactive saponins and glycosides. XIV [J]. Chem Pharm Bull, 1999, 47(12): 1744-1748.
- [4] Masayuki Y, Toshiyuki M, Akira I, et al. Bioactive saponins and glycosides. X [J]. Chem Pharm Bull, 1997, 45(7): 1186-1192.
- [5] 王建忠, 杨劲松. 酸枣仁中三萜皂苷的分离和结构研究 [J]. 有机化学, 2008, 28(1): 69-72.
- [6] Kazuko Y, Yasuhiro N, Masaya Y, et al. Antisweet natural products VIII [J]. Chem Pharm Bull, 1993, 41(10): 1722-1725.
- [7] Cheng G, Bai Y J, Zhao Y Y, et al. Flavonoids from *Ziziphus jujube* Mill var. *spinosa* [J]. Tetrahedron, 2000, 56: 8915-8920.
- [8] 白焱晶, 程 功, 陶 晶, 等. 酸枣仁皂苷 E 的结构鉴定 [J]. 药学报, 2003, 38(12): 934-937.

大叶蒟叶的化学成分研究

解 静, 靳 涛, 何晶晶, 钱伏刚*

(上海医药工业研究院, 上海 200040)

摘 要: 目的 研究大叶蒟 *Piper laetispicum* 叶子的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱和大孔吸附树脂分离纯化, 通过波谱方法鉴定化合物结构。结果 从大叶蒟的叶中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为 (2E, 4E)-N-isobu-

* 收稿日期: 2009-03-12

基金项目: 国家“重大新药创制”科技重大专项资助 (2009ZD09301-007)

作者简介: 解 静 (1974—), 女, 山东烟台人, 助理研究员, 从事天然产物活性成分研究和药品注册。

Tel: (021) 62479808-428 Fax: (021) 62790148 E-mail: xiejing@siipi.com.cn