

• 化学成分 •

大麻药中 1 个新的三萜皂苷

武正才, 谢忠浪*, 黄春球, 滕利兵

云南植物药业有限公司, 云南 昆明 650500

摘要: 目的 研究大麻药(镰果扁豆 *Dolichos falcata* 根)的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 等色谱方法进行分离纯化, 应用波谱学方法鉴定化合物的结构。结果 从大麻药 70%乙醇提取物中分离得到 3 个化合物, 分别鉴定为 3 β ,23-二羟基-2-氧代齐墩果-12-烯-28-羧酸-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(1)、3 β -羟基-齐墩果-12-烯-23,28-二羧酸-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(2)、2 β ,3 β -二羟基-齐墩果-12-烯-23,28-二羧酸-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(3)。结论 化合物 1 为 1 个新的三萜皂苷类化合物, 命名为大麻药皂苷 C。化合物 2 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 大麻药; 大麻药皂苷 C; 3 β ,23-二羟基-2-氧代齐墩果-12-烯-28-羧酸-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷; 3 β -羟基-齐墩果-12-烯-23,28-二羧酸-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷; 2 β ,3 β -二羟基-齐墩果-12-烯-23,28-二羧酸-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2016)04-0540-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.04.002

A new triterpene saponin from roots of *Dolichos falcata*

WU Zheng-cai, XIE Zhong-lang, HUANG Chun-qiu, TENG Li-bing

Yunnan Phytopharmaceutical Co., Ltd., Kunming 650500, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the roots of *Dolichos falcata*. **Methods** The chemical constituents were isolated by column chromatography with silica gel and Sephadex LH-20. Their structures were identified on the basis of spectroscopic analysis. **Results** Three compounds were isolated from the roots of *D. falcata* and identified as 3 β ,23-dihydroxy-2-oxoolean-12-en-28-dioic acid 3-*O*- β -D-glucopyranoside (1), 3 β -hydroxyolean-12-en-23,28-dioic acid 3-*O*- β -D-glucopyranoside (2), and 2 β ,3 β -dihydroxyolean-12-en-23,28-dioic acid 3-*O*- β -D-glucopyranoside (3). **Conclusion** Compound 1 is a new triterpene glycoside named doliroside C and compound 2 is isolated from this plant for the first time.

Key words: roots of *Dolichos falcata*; doliroside C; 3 β ,23-dihydroxy-2-oxoolean-12-en-28-dioic acid 3-*O*- β -D-glucopyranoside; 3 β -hydroxyolean-12-en-23,28-dioic acid 3-*O*- β -D-glucopyranoside; 2 β ,3 β -dihydroxyolean-12-en-23,28-dioic acid 3-*O*- β -D-glucopyranoside

大麻药为豆科(Leguminosae)扁豆属 *Dolichos* L. 植物镰果扁豆 *Dolichos falcata* Klein 的根, 俗称麻里麻、麻三段、豆叶百步还阳。有祛风活血、消炎镇痛、止血生肌功效, 主要用于治疗风湿疼痛、跌打损伤、骨折、外出血、吐血、衄血、便血等^[1-3]。20 世纪 80 年代浦湘渝等^[4]对大麻药的化学成分进行研究, 表明该植物主要含皂苷类成分, 为了从大麻药中发现更多的皂苷成分, 本实验对大麻药进行化学成分研究, 从中分离得到 3 个化合物, 分别鉴定为 3 β ,23-二羟基-2-氧代齐墩果-12-烯-28-羧酸-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(3 β ,23-dihydroxy-2-oxoolean-12-en-28-dioic

acid 3-*O*- β -D-glucopyranoside, 1)、3 β -羟基-齐墩果-12-烯-23,28-二羧酸-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(3 β -hydroxyolean-12-en-23,28-dioic acid 3-*O*- β -D-glucopyranoside, 2)、2 β ,3 β -二羟基-齐墩果-12-烯-23,28-二羧酸-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(2 β ,3 β -dihydroxyolean-12-en-23,28-dioic acid 3-*O*- β -D-glucopyranoside, 3), 其中化合物 1 为 1 个新的三萜皂苷类化合物, 命名为大麻药皂苷 C。化合物 2 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker DRX-500 和 AV-400 核磁共振波谱仪(布

收稿日期: 2015-11-17

作者简介: 武正才(1997—), 男, 硕士, 研究方向为中药学。

*通信作者 谢忠浪(1986—), 男, 本科, 研究方向为制药工程。E-mail: xiezhonglang@zyzy.cn

鲁克公司); Bruker HCT Esquire 3000 离子阱质谱仪 (布鲁克公司); 旋转蒸发仪为 Buchi R210 (Buchi 公司); 柱色谱用硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂) 和凝胶 Sephadex LH-2 (Pharmacia 公司); 样品检测使用 GF₂₅₄ TLC 板 (青岛海洋化工厂) 和 Waters 600 高效液相色谱仪 (Waters 公司); 氯仿、甲醇、乙醇等均为化学纯试剂。

大麻药由云南植物药业有限公司购自云南省楚雄药材市场, 由中国科学院昆明植物研究所邓德山鉴定为豆科扁豆属镰果扁豆 *Dolichos falcata* Klein, 标本 (1509) 收藏于云南植物药业有限公司质量部。

2 提取与分离

大麻药 10 kg, 粉碎后用 70%乙醇热回流提取 3 次, 每次提取 2 h。合并提取液减压蒸馏浓缩得总浸膏 1 200 g。经硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (1:0、50:1、30:1、20:1、10:1、0:1) 梯度洗脱, 收集各组分, 经 TLC 分析合并, 得到 6 个组分 Fr. 1~6。Fr. 2 经硅胶柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇 (1:0→20:1) 洗脱, 再经凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱反复纯化得到化合物 1 (80 mg)。Fr. 3 经三氯甲烷-甲醇 (50:1→10:1) 梯度洗脱, 再经凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱反复纯化得到化合物 2 (210 mg) 和化合物 3 (233 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末, 根据 ¹H-NMR、¹³C-NMR 和 DEPT 谱数据, 初步判断为 1 个三萜皂苷。通过文献调研, 浦湘渝等^[4]从该植物中曾分离得到 1 个三萜皂苷大麻药苷 A (doliroside A), 两者的核磁数据有很大的相似之处。 $[\alpha]_D^{26} +42.43^\circ$ (c 0.31, MeOH); ESI-MS 给出的准分子离子峰 m/z 671 $[M+Na]^+$ 、HR-ESI-MS m/z 671.376 9 $[M+Na]^+$ (计算值 648.387 4) 和 NMR 数据, 推测其分子式为 C₃₆H₅₆O₁₀, 不饱和度为 9。红外光谱中, 3 423 cm⁻¹ 为羟基吸收峰, 2 945、2 928 cm⁻¹ 为甲基、亚甲基吸收峰, 1 712 cm⁻¹ 为羰基吸收峰。

通过与大麻药苷 A 对比, 发现主要的区别是化合物 1 多了 1 组羟甲基信号 δ_H 3.53, 3.39 (2H, d, $J=9.3$ Hz), δ_C 64.1, 少了 1 个羧基信号; 多了 1 个酮羰基信号 (δ_C 213.3), 少了 1 个联氧次甲基信号。推测化合物 1 的结构可能是大麻药苷 A 的 1 个羧基 (23 位或 28 位) 被还原为羟甲基, 同时 2 位被氧化成羰基的结果。以上推测进一步通过 2D-NMR 数据得到确认, 尤其是 HMBC 谱中, H₂-1 (δ_H 2.30, 2.25, 2H,

d, $J=17.0$ Hz) 和 H-3 (δ_H 4.58, 1H, s) 同时与 C-2 (δ_C 213.3) 相关; 以及 H₂-23 (δ_H 3.53, 3.39, 2H, d, $J=9.3$ Hz) 与 C-3 (δ_C 83.8)、C-5 (δ_C 47.7)、C-24 (δ_C 13.7) 相关。通过进一步的 HMBC 及 ¹H-¹H COSY 谱图分析 (图 1), 以及类似化合物 NMR 数据比对^[4-11], 最终确定了化合物 1 的平面结构, 见图 1。

通过 ROESY 谱图确定化合物 1 的相对构型。

在 ROESY 谱图 (图 2) 中, H-3 与 H-1 α 、H-5、H-23 α 相关, 证明 H-3 为 α 构型; H-23 α 与 H-3 相关, 同时 H₃-24 与 H₃-25 相关, 证明羟基取代在 C-23 位而不是 C-24 位。通过全面的 ROESY 谱图分析, 可确定其他取代基的构型与大麻药苷 A 完全一致。综上所述, 确定该化合物为 3 β ,23-二羟基-2-氧代齐墩果-12-烯-28-羧酸-3- O - β -D-吡喃葡萄糖苷, 通过 SciFinder 数据库检索, 为一未见文献报道的新化合物, 命名为大麻药皂苷 C, 其核磁数据归属见表 1, 结构见图 3。

化合物 2: 白色粉末。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 5.46 (1H, brs, H-12), 4.69 (1H, dd, $J=11.9$,

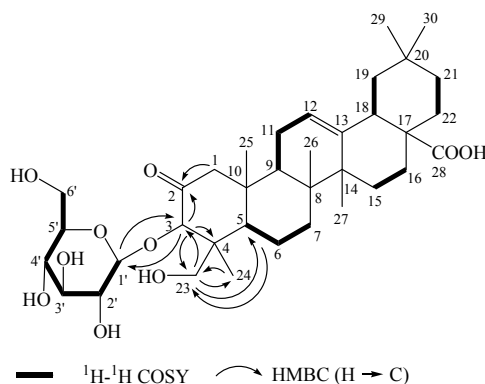


图 1 化合物 1 的结构及重要 ¹H-¹H COSY、HMBC 相关
Fig. 1 ¹H-¹H COSY and key HMBC correlations of compound 1

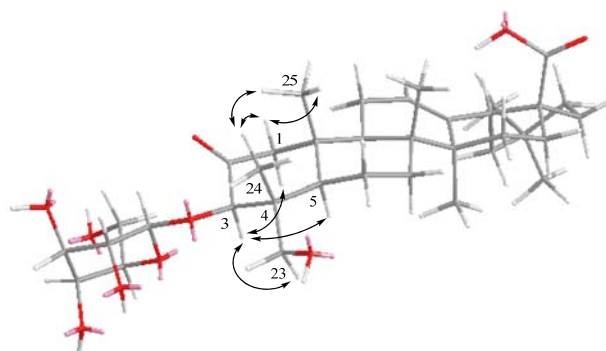


图 2 化合物 1 的重要 ROESY 相关
Fig. 2 Key ROESY correlations of compound 1

表1 化合物1的氢谱和碳谱数据 (400/100 MHz, MeOD)

Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound 1 (400/100 MHz, MeOD)

碳位	δ_{H}	δ_{C}	HMBC (H $\rightarrow$ C)	COSY	ROESY
1 α	2.29 (1H, d, $J = 17.0$ Hz)	55.1 t	C-2, 3, 4, 10, 25	H-1 β	H-1 β , 3, 5, 9
1 β	2.26 (1H, d, $J = 17.0$ Hz)		C-2, 3, 4, 10, 25	H-1 α	H-1 α , 11 α , 25
2		213.3 s			
3	4.58 (1H, s)	83.8 d	C-2, 4, 23, 24, 1'		H-1 α , 5, 23a, 1', 2'
4		51.0 s			
5	1.94 (overlapped)	47.7 d	C-3, 4, 6, 7, 9, 10, 23, 24, 25	H-6 α , 6 β , 7 α , 7 β	H-1 α , 3, 6 α , 7 α , 9, 27
6 α	1.58 (overlapped)	19.3 t	C-8, 10	H-5, 6 β , 7 α , 7 β	H-5, 6 β , 23b
6 β	1.44 (1H, m)		C-5, 7	H-5, 6 α , 7 α , 7 β	H-6 α , 24, 25
7 α	1.72 (overlapped)	34.0 t	C-26	H-5, 6 α , 6 β , 7 β	H-5, 9, 27
7 β	1.52 (1H, m)			H-5, 6 α , 6 β , 7 α	H-6 α , 15 α
8		40.9 s			
9	1.97 (overlapped)	48.7 d	C-7, 8, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 25	H-11 α , 11 β	H-1 α , 5, 7 α , 11 α , 27
10		44.4 s			
11 α	1.84 (overlapped)	24.5 t	C-12, 13	H-9, 11 β , 12	H-1 β , 9, 12
11 β	1.90 (overlapped)		C-9, 12, 13, 25, 26	H-9, 11 α	H-25
12	5.24 (1H, s)	122.8 d	C-9, 11, 14, 18	H-11 α	H-11 α , 18
13		145.7 s			
14		43.2 s			
15 α	1.08 (overlapped)	28.9 t	C-13	H-15 β , 16 β	H-7 β , 16 α
15 β	1.79 (overlapped)		C-12, 13	H-15 α , 16 α , 16 β	H-15 α
16 α	1.97 (overlapped)	24.2 t	C-14, 18, 22	H-15 β , 16 β	H-15 α , 19 α , 22 α , 27
16 β	1.60 (overlapped)		C-14, 17, 18	H-15 α , 15 β , 16 α	H-22 β
17		47.7 s			
18	2.87 (2H, brd, $J = 10.0$ Hz)	42.9 d		H-19 α , 19 β	H-12, 30
19 α	1.68 (overlapped)	47.4 t	C-18, 20, 21, 29, 30	H-18, 19 β	H-16 α , 22 α , 29
19 β	1.10 (overlapped)		C-13, 17, 21	H-18, 19 α	
20		31.6 s			
21 α	1.37 (overlapped)	35.0 t	C-22, 29, 30	H-21 β , 22 α , 22 β	
21 β	1.18 (overlapped)		C-17, 19	H-21 α , 22 α , 22 β	H-30
22 α	1.71 (overlapped)	33.1 t	C-17	H-21 α , 21 β , 22 β	H-16 α , 19 α
22 β	1.32 (overlapped)		C-16, 18	H-21 α , 21 β , 22 α	H-16 β
23a	3.53 (1H, d, $J = 9.3$ Hz)	64.1 t	C-3, 4, 5		H-3, 23b, 24, 1'
23b	3.39 (1H, d, $J = 9.3$ Hz)		C-3, 5		H-6 α , 23a, 24
24	0.65 (3H, s)	13.7 q	C-3, 4, 5, 23		H-6 β , 23a, 23b, 25
25	0.92 (3H, s)	17.1 q	C-1, 5, 9, 10, 11		H-1 β , 6 β , 11 β , 24
26	0.83 (3H, brs)	17.6 q	C-8, 9, 14		
27	1.22 (3H, brs)	26.4 q	C-8, 13, 14, 15		H-7 α , 9, 16 α
28		181.4 s			
29	0.90 (3H, s)	33.6 q	C-19, 20, 21, 30		H-19 α
30	0.94 (3H, s)	24.0 q	C-19, 20, 21, 29		H-18
1'	4.34 (1H, d, $J = 6.3$ Hz)	104.8 d	C-3	H-2'	H-3, 23a, 2', 4'
2'	3.22 (overlapped)	74.5 d	C-1', 3'	H-1', 3'	H-3, 1', 3', 6'a
3'	3.20 (overlapped)	78.0 d	C-1', 5'	H-2', 4'	H-2', 4'
4'	3.30 (overlapped)	71.0 d	C-3', 5'	H-3', 5'	H-1', 3'
5'	3.30 (overlapped)	77.6 d	C-3', 4'	H-6'b	
6'a	3.76 (1H, dd, $J = 9.5, 1.8$ Hz)	62.4 t	C-4', 5'	H-6'b	H-2', 6'b
6'b	3.62 (1H, dd, $J = 9.5, 4.0$ Hz)			H-5', 6'a	H-6'a

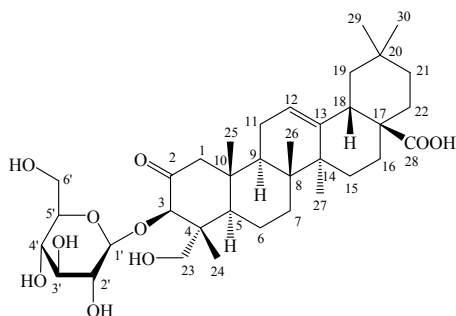


图3 化合物1的结构

Fig. 3 Structure of compound 1

4.2 Hz, H-2), 3.27 (1H, m, H-18), 1.57 (3H, s, H-24), 1.25 (3H, s, H-25), 0.99 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-26), 0.93 (3H, s, H-30), 0.88 (3H, s, H-29), Glc: 5.11 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.55 (1H, m, H-6'a), 4.39 (1H, m, H-6'b), 3.90~4.25 (4H, m, H-2'~5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 38.6 (C-1), 26.2 (C-2), 85.0 (C-3), 53.3 (C-4), 52.1 (C-5), 21.2 (C-6), 32.9 (C-7), 40.0 (C-8), 48.2 (C-9), 36.7 (C-10), 23.6 (C-11), 122.3 (C-12), 144.9 (C-13), 41.9 (C-14), 28.3 (C-15), 23.6 (C-16), 46.4 (C-17), 42.1 (C-18), 46.6 (C-19), 31.0 (C-20), 34.2 (C-21), 33.2 (C-22), 180.4 (C-23), 12.8 (C-24), 15.9 (C-25), 17.3 (C-26), 26.2 (C-27), 180.2 (C-28), 33.2 (C-29), 23.8 (C-30), 105.5 (C-1'), 75.7 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.9 (C-6'). 通过与文献数据^[12]仔细对比, 最终确定化合物 2 为 3 β -羟基-齐墩果-12-烯-23,28-二羧酸-3- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物3: 白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.46 (1H, brs, H-12), 4.81 (1H, m, H-2), 4.71 (1H, d, $J = 3.7$ Hz, H-3), 3.27 (1H, dd, $J = 13.7$, 4.0 Hz, H-18), 1.98 (1H, s, H-24), 1.52 (3H, s, H-25), 1.24 (3H, s, H-27), 1.02 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, s, H-29), Glc: 5.12 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.48 (1H, dd, $J = 11.7$, 2.4 Hz, H-6'a), 4.30 (1H, dd, $J = 11.7$, 5.4 Hz, H-6'b), 3.85~4.24 (4H, m, H-2'~5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.6 (C-1), 71.5 (C-2), 86.0 (C-3), 53.9 (C-4), 52.8 (C-5), 21.9 (C-6), 33.6 (C-7), 40.8 (C-8), 49.2 (C-9), 37.4 (C-10), 26.4 (C-11), 123.4 (C-12), 145.2 (C-13), 42.9 (C-14), 28.8 (C-15), 24.5 (C-16), 47.9 (C-17), 42.7 (C-18), 47.2 (C-19), 31.6 (C-20), 34.9 (C-21), 33.8 (C-22),

181.8 (C-23), 12.3 (C-24), 16.2 (C-25), 17.5 (C-26), 26.4.1 (C-27), 181.8 (C-28), 33.6 (C-29), 24.0 (C-30), 105.3 (C-1'), 75.3 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.5 (C-4'), 77.8 (C-5'), 62.7 (C-6')。通过与文献数据^[13]仔细对比, 最终确定化合物3为2 β ,3 β -二羟基-齐墩果-12-烯-23,28-二羧酸-3- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 云南省卫生局革命委员会. 云南中草药 [M]. 昆明: 云南人民出版社, 1971.
- [2] 《云南中草药》整理组. 云南中草药 [M]. 昆明: 云南人民出版社, 2011.
- [3] 冉先德. 中华药海 (下卷) [M]. 哈尔滨: 哈尔滨出版社, 2005.
- [4] 浦湘渝, 吴大刚, 杨崇仁, 等. 大麻药的三萜皂苷成分 (1) [J]. 云南植物研究, 1984, 6(3): 321-324.
- [5] Walens H A, Wall M E. Isolation, purification, and structural identity of an alfalfa root saponin [J]. *J Org Chem*, 1961, 26: 1241-1243.
- [6] Magid A A, Voutquenne L, Moretti C, *et al*. Triterpenoid saponins from the fruits of *Caryocar glabrum* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(2): 196-205.
- [7] Morikawa T, Li X, Nishida E, *et al*. Perenniosides I-VII, acylated triterpene saponins with antihyperlipidemic activities from the flowers of *Bellis perennis* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(5): 828-835.
- [8] Inoue M, Ohtani K, Kasai R, *et al*. Cytotoxic 16- β -[(D-xylopyranosyl)oxy]oxohexadecan-1-yl triterpene glycosides from a Malagasy plant, *Physena sessiliflora* [J]. *Phytochemistry*, 2009, 70(6): 1195-1202.
- [9] Farias M R, Pertile R, Correa M M, *et al*. Triterpenoid saponins from *Lippia alba* (Mill.) N. E. Brown [J]. *J Brazil Chem Soc*, 2010, 21(5): 927-933.
- [10] Scognamiglio M, D'Abrosca B, Fiumano V, *et al*. Oleanane saponins from *Bellis sylvestris* Cyr. and evaluation of their phytotoxicity on *Aegilops geniculata* Roth [J]. *Phytochemistry*, 2012, 84: 125-134.
- [11] Parra A, Rivas F, Martin-Fonseca S, *et al*. Maslinic acid derivatives induce significant apoptosis in b16f10 murine melanoma cells [J]. *Euro J Med Chem*, 2011, 46(12): 5991-6001.
- [12] Gumnick O, Oleszek W. Triterpene saponins from the aerial parts of *dianthus caryophyllus var remontant hort* [J]. *Acta Soci Bota Pol*, 1998, 67: 65-68.
- [13] 张涛, 叶其, 冯春, 等. 唐菖蒲的化学成分研究 [J]. 应用与环境生物学报, 2007, 13(5): 635-640.