

## 长果升麻的化学成分研究

王答祺

(西安植物园 西安 710061)

杨崇仁

(中国科学院昆明植物所 昆明 650204)

Q949.746.5

A

**摘要** 从长果升麻(*Souliea vaginata*)根茎中分离出6种皂甙,经光谱(FAB-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^1\text{H-}^{13}\text{C-COSY}$ )分析,分别鉴定为27-deoxyactein (1), actein (2), 25-O-乙酰升麻醇木糖甙(3), 25-甲基升麻醇木糖甙(4), 升麻醇木糖甙(5), 24-acetylhydroshengmanol xyloside (6), 其中1为新的天然产物。

**关键词** 长果升麻, 皂甙, 27-deoxyactein

化学成分, 毛茛科

## 1 概述

长果升麻[*Souliea vaginata*(Maxim)Franch.]为毛茛科长果升麻属单种植物,分布于我国秦岭及西南一带,其根状茎可供药用,治疗眼结膜炎、口腔炎、咽炎、肠炎、痢疾等症<sup>[1]</sup>,民间用来代替黄连。为了开发利用这一资源,我们对长果升麻进行了化学成份研究,从其根茎中分离到6种皂甙,其中5种鉴定为已知皂甙,分别为:actein (2), 25-O-乙酰基升麻醇木糖甙(3), 25-O-甲基升麻醇木糖甙(4), 升麻醇木糖甙(5), 24-O-acetylhydroshengmanol xyloside (6)。另一个鉴定为新的天然皂甙, 27-deoxyactein (1)。

有人<sup>[2,3]</sup>曾对长果升麻进行过化学成份研究,从中分离出两个三萜皂甙,铁破锣甙3和4 (beesiosides III, IV),未分离出升麻醇型皂甙,并得出结论:长果升麻属在植物分类学上应与铁破锣属(*Beesia* Balf. f. et W. W. Smith)相近,而与升麻属(*Cimicifuga* L.)和类叶升麻属(*Actaea* L.)<sup>[4]</sup>不同。作者此次从长果升麻中得到数个升麻醇型皂甙,结合前人<sup>[2]</sup>的研究结果推断,长果升麻属既不同于升麻属及类叶升麻属,也不同于铁破锣属,为升麻属及类叶升麻属与铁破锣属间的一个过渡属。

皂甙1:白色粉末, mp. 242—246°C。IR 光谱有强的乙酰基吸收峰(1710, 1250  $\text{cm}^{-1}$ )和糖的羟基峰(3420, 1040  $\text{cm}^{-1}$ )。1的 $^1\text{H-NMR}$ 谱和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱与已知皂甙2(actein)十分相似,只是27-位有所不同,其差别是:在 $^1\text{H-NMR}$ 中,2在 $\delta$ 4.98 ppm(1H)处有一个27-位氢的峰<sup>[5]</sup>,而1没有此峰,却在 $\delta$ 4.04 ppm(1H, d, J=10.6Hz)和 $\delta$ 3.61(1H, d, J=10.3Hz)处有两个峰。 $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ 示出这两个峰相关。在 $^{13}\text{C-NMR}$ 中,2在 $\delta$ 98.39 ppm处有一个27-位伯碳<sup>[7]</sup>,而1没有此峰,却在 $\delta$ 68.47 ppm处有一个仲碳, $^1\text{H-}^{13}\text{C-COSY}$ 示出此碳与上述两个氢(4.04 ppm和3.61

ppm)相关。FAB-MS 示出 2 的分子离子峰(676)比 1 的分子峰(660)多出 16 个单位,即 2 比 1 多一个氧原子。由此推定 1 为 2 的 27-位脱氧衍生物,即 7-deoxyactein。有人<sup>[6]</sup>曾将 2 用酶水解,从水饭甙元混合物中分离到其 27-位去氧衍生物,今次我们直接从植物中得到皂甙 1。尚属首次。

## 2 实验部分

温度计未校正。红外光谱用 Perkin-Elmer 577 仪测定,KBr 压片。NMR 用 Bruker AM 400 仪测定,TMS 为内标。FAB-MS 用 ZAB-HS 仪测定。

### 2.1 提取分离

长果升麻根茎(1990年8月采自秦岭的太白山海拔2000—3000 m处),粉碎(3094 g),95%乙醇(3×4000 ml),40℃,48 h 提取。提取液浓缩后用乙酸乙酯萃取三次,萃取液浓缩后得干粉 136 g。取此干粉 40 g,硅胶柱层析(青岛海洋化工厂,200—300 目),分别用石油醚(60—90℃),乙酸乙酯,甲醇洗脱。乙酸乙酯洗脱部分浓缩得 10 g 粉末,再进行反相树脂柱层析,用 80%甲醇洗脱,得六个部分(Fr. 1—6)。Fr. 1 在吡啶-水中结晶得皂甙 2。母液进行反相 R<sub>p</sub>-8 柱层析,75%甲醇洗脱,得皂甙 3。Fr. 2 硅胶柱层析 CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH(93:7)洗脱,再用二氧六环-水重结晶得皂甙 1。Fr. 3 反相 R<sub>p</sub>-8 柱层析,85%甲醇洗脱,再用硅胶柱层析,C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-EtOA-AcOH-MeOH(22:20:1:1)洗脱得皂甙 4,5。Fr. 5 经 R<sub>p</sub>-8 反相柱层析,80%甲醇洗脱得皂甙 6。

表 1 皂甙 1 和 2 的<sup>13</sup>C-NMR 化学移位(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N,ppm)

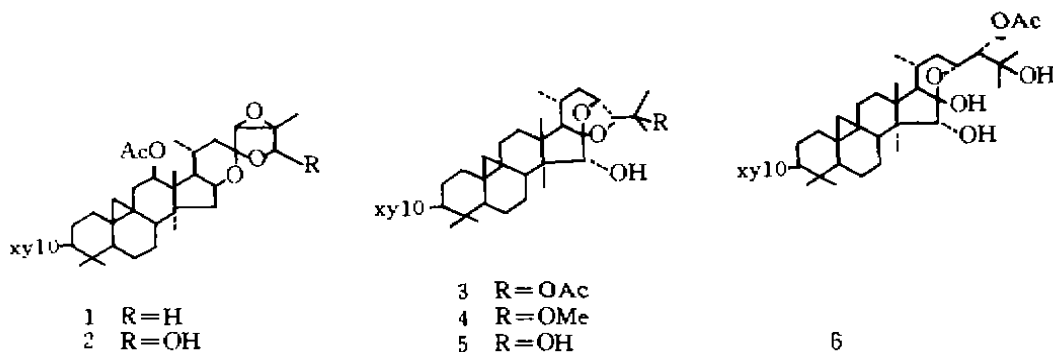
Table 1 <sup>13</sup>C-NMR Chemical shifts of saponins 1 and 2 (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N,ppm)

| Carbon | 1     | 2     | Carbon          | 1      | 2      |
|--------|-------|-------|-----------------|--------|--------|
| 1      | 32.21 | 31.89 | 19              | 30.18  | 29.88  |
| 2      | 29.77 | 29.50 | 20              | 25.97  | 25.97  |
| 3      | 88.38 | 88.06 | 21              | 21.62  | 20.99  |
| 4      | 41.48 | 41.18 | 22              | 37.83  | 37.57  |
| 5      | 47.27 | 46.97 | 23              | 106.19 | 105.80 |
| 6      | 20.62 | 20.16 | 24              | 62.79  | 63.42  |
| 7      | 25.90 | 25.67 | 25              | 62.55  | 65.54  |
| 8      | 45.89 | 45.64 | 26              | 13.71  | 13.53  |
| 9      | 19.91 | 19.48 | 27              | 68.47  | 98.39  |
| 10     | 27.03 | 26.75 | 28              | 20.42  | 19.53  |
| 11     | 36.91 | 36.68 | 29              | 25.97  | 25.61  |
| 12     | 77.35 | 77.04 | 30              | 15.58  | 15.29  |
| 13     | 48.14 | 47.94 | —xy11'          | 107.79 | 107.48 |
| 14     | 49.09 | 48.72 | 2'              | 75.83  | 75.54  |
| 15     | 44.44 | 43.65 | 3'              | 78.88  | 78.57  |
| 16     | 74.78 | 72.93 | 4'              | 71.52  | 71.20  |
| 17     | 56.50 | 56.40 | 5'              | 67.38  | 67.07  |
| 18     | 14.58 | 13.08 | C=O             | 170.93 | 170.54 |
|        |       |       | CH <sub>3</sub> | 21.93  | 21.64  |

### 2.2 结构鉴定

已知化合物 3,4,5,6 的结构用 IR,FAB-MS,<sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>C-NMR 谱得到鉴定<sup>[7,8,9]</sup>。

化合物 1:无色针状结晶,mp. 242—246℃;FAB-MS[M—H]<sup>-1</sup> = 659; IR:  $\nu_{\text{max}}$  Cm<sup>-1</sup>, 3420, 2940, 1710, 1250, 1040;<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N,ppm); 0.17(d, 1H, J=4.0 Hz, H—19 b), 0.51(d, 1H, J=4.0 Hz, H—19a), 0.83(s, 3H, H—28), 0.96(s, 3H, H—30), 1.00(d, 3H, H—21), 1.28(s,



3H, H—29), 1.40 (s, 3H, H—18), 1.46 (s, 3H, H—26), 2.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.16 (dd, 1H, H—3), 3.61 (d, 1H, J=10.3 Hz, H—27b), 3.65 (s, 1H, H—24), 4.04 (d, 1H, J=10.6 Hz, H—27ab), 4.20 (dd, 1H, H—16), 4.82 (d, 1H, J=7.5 Hz, H—1), 5.09 (dd, 1H, H—12)。

<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1。

化合物 2<sup>[5]</sup>, 无色无定形结晶, FAB-MS[M—H]<sup>-1</sup>=675; <sup>1</sup>H-NMR δ(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, ppm): 0.24 (d, 1H, H—19b), 0.59 (d, 1H, H—19a), 0.80—1.78 (s, 3H, 6×CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 3H, CH<sub>2</sub>), 3.44 (dd, 1H, H—3), 3.62 (s, 1H, H—24), 4.60 (dd, 1H, H—16), 4.83 (d, 1H, J=7.3 Hz, H—1'), 4.98 (d, 1H, H—27), 5.08 (dd, 1H, H—12)。

### 参 考 文 献

- 1 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志. 第 27 卷. 北京: 科学出版社, 1979, 91—93
- 2 Inoue T *et al.* Phytochemistry, 1985, 24, 1329—1331
- 3 Sakurai N *et al.* Heterocycles, 1990, 30, 897—904
- 4 Kusano G *et al.* 103rd Annual Meeting of the Pharmaceutical Society of Japan. Abstract, 1983; P. 245
- 5 Corsano S *et al.* Chimia, 1967, 21, 130—131
- 6 Linde H. Arch Pharmaz, 1968, 301, 335—341
- 7 Radics L *et al.* Tetra Lett, 1975, 48, 4287—4290
- 8 Sakurai N *et al.* Chem Pharm Bull, 1981, 29, 955—960
- 9 Takemoto T *et al.* Yakugaku Zasshi, 1970, 90, 64—67

## STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS FROM *SOULIEA VAGINATA*

Wang Daqi

(Xian Botanical Garden, Xi'an 710061)

Yang Chongren

(Kunming Institute of Botany, Kunming 650204)

**Abstract** Six saponins were isolated from rhizomes of *Souliea vaginata*, Their structures were elucidated by spectra (FAB-MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-COSY) as 27-deoxyacteïn (1), acteïn (2), 25-O-acetylcimigenol xyloside (3), 25-O-methylcimigenol xyloside (4), cimigoside (5), 24-O-acetylhydroshengmanol xyloside (6) one of them, (1) was a new natural saponin.

**Key words** *Souliea vaginata*, saponins, 27-deoxyacteïn