

金银花花蕾中的新三萜皂甙^{*}

Q949. 781. 2

陈昌祥¹, 王薇薇², 倪伟¹, 陈能煜², 周俊¹

Q946. 83

⁽¹⁾ 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究室, 云南 昆明 650204⁽²⁾ 兰州大学化学系, 甘肃 兰州 730000

摘要: 从金银花 (*Lonicera japonica* Thunb.) 花蕾中分离得六个化合物 (A—F), 据化学降解和波谱数据, 推定了它们的化学结构。其中 F 为一新化合物, 命名为新常春皂甙 F, 其化学结构为: 3-氧-β-D-葡萄糖吡喃糖基 (1→4) - β-D-葡萄糖吡喃糖基 (1→3) - α-L-鼠李吡喃糖基 (1→2) - α-L-阿拉伯吡喃糖基 - 常春皂甙元 - 28-氧-β-D-葡萄糖吡喃糖基 (1→6) - β-D-葡萄糖吡喃糖基酯 (F)。其它五个化合物的结构分别为: 常春皂甙元 - 3-氧-α-L-鼠李吡喃糖基 (1→2) - α-L-阿拉伯吡喃糖基 (A), 3-氧-α-L-鼠李吡喃糖基 (1→2) - α-L-阿拉伯吡喃糖基 - 常春皂甙元 - 28-氧-β-D-吡喃木糖基 (1→6) - β-D-葡萄糖吡喃糖基酯 (B), 3-氧-α-L-鼠李吡喃糖基 (1→2) - α-L-阿拉伯吡喃糖基 - 常春皂甙元 - 28-氧-β-D-葡萄糖吡喃糖基 (1→6) - β-D-葡萄糖吡喃糖基酯 (C), 3-氧-α-L-鼠李吡喃糖基 (1→2) - α-L-阿拉伯吡喃糖基 - 常春皂甙元 - 28-氧-α-L-鼠李吡喃糖基 (1→2) [β-D-吡喃木糖基 (1→6)] - β-D-葡萄糖吡喃糖基酯 (D), 3-氧-β-D-葡萄糖吡喃糖基 (1→3) - α-L-鼠李吡喃糖基 (1→2) - α-L-阿拉伯吡喃糖基 - 常春皂甙元 - 28-氧-β-D-葡萄糖吡喃糖基 (1→6) - β-D-葡萄糖吡喃糖基酯 (E)。

关键词: 金银花; 常春皂甙; 新常春皂甙 F. 花蕾 中药

中图分类号: Q 946

文献标识码: A

文章编号: 0253-2700(2000)02-0201-09

Triterpenoid Glycosides from the *Lonicera japonica*CHEN Chang-Xiang¹, WANG Wei-Wei², NI Wei¹, CHEN Neng-Yu², ZHOU Jun²⁽¹⁾ Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204⁽²⁾ Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000

Abstract: Six triterpenoid saponins A—F were isolated from the of *Lonicera japonica*. Their structures were determined on the basis of chemical and spectral data evidences. The structure of a new triterpenoid saponin F was determined as 3-O-β-D-glucopyranosyl (1→4) - β-D-glucopyranosyl (1→3) - α-L-rhamnopyranosyl (1→2) - α-L-arabinopyranosyl - hederagenin - 28-O-β-D-glucopyranosyl (1→6) - β-D-glucopyranosyl ester. Other known saponins were identified as: hederagenin - 3-O-α-L-rhamnopyranosyl (1→2) - α-L-arabinopyranoside (A), 3-O-α-L-rhamnopyranosyl (1→2) - α-L-arabinopyranosyl - hederagenin - 28-O-β-D-xylopyranosyl (1→6) - β-D-glucopyranosyl ester (B), 3-O-α-L-rhamnopyranosyl (1→2) - α-L-arabinopyranosyl - hederagenin - 28-O-β-D-glucopyranosyl (1→6) - β-D-glucopyranosyl ester (C), 3-O-α-L-rhamnopyra-

* 基金项目: 中科院昆明植物所植物化学开放研究室资助课题

收稿日期: 1999-11-16, 2000-01-28 接受发表

nosyl (1→2) - α -L-arabinopyranosyl-hederagenin-28-O- α -L-rhamnopyranosyl (1→2) [β -D-xylopyranosyl (1→6)] - β -D-glucopyranosyl ester (D), 3-O- β -D-glucopyranosyl (1→3) - α -L-rhamnopyranosyl (1→2) - α -L-arabinopyranosyl-hederagenin-28-O- β -D-glucopyranosyl (1→6) - β -D-glucopyranosyl ester (E).

Key words: *Lonicera japonica*; Hederagenin Saponins; New Triterpenoid Glycoside

忍冬科金银花 (*Lonicera japonica* Thunb.) 花蕾具有抗菌、抗病毒、保肝利胆之功效 (江苏新医院编, 1997), 据报道对 *Lonicera japonica* 和另一种同属植物 *L. fulvotomentosa* 中的化学成分进行过研究 (娄红祥 1996, 茅青等, 1989, Son 等, 1994, Kawai 等, 1988), 并分离鉴定了多个三萜皂甙。我们对滇产金银花进行了研究, 现报道研究结果:

甙 A-F 经酸全水解获得相同甙元, 经 ^1H NMR, ^{13}C NMR 和 EIMS 测定为常春皂甙元 (hederagenin)。

化合物 A 水解液经层析检查出阿拉伯糖和鼠李糖, ^{13}C NMR 指示 A 为二糖甙, C_{28} 的化学位移值同常春皂甙元一致, 甙 A 甙元 C_3 由 73.7ppm 向低场位移至 81.2ppm, 该二糖连于甙元 C_3 位上, 甙 A 经部份水解获得单糖甙 (A_1), 对比甙 A 和 A_1 的 ^{13}C NMR, 阿拉伯糖 C_2 向低场位移 2.8ppm, β -C 向高场位移 2.5ppm, 说明鼠李糖基连于阿拉伯糖基 C_2 位上。对比文献值 (Setsuo 等, 1990) 和其它物理常数数据基本一致, A 的结构为: 常春皂甙元 3-O- α -L-鼠李吡喃糖基 (1→2) - α -L-阿拉伯吡喃糖甙。

化合物 B-F 的 ^{13}C NMR 谱还分别提示 C_{28} 位的化学位移值为: δ 176.5, 176.5, 176.8, 176.5, 176.6 与其对应存在的糖端基碳的化学位移分别为: 94.7, 95.6, 94.9, 95.6, 95.7; 其甙元 C_3 位化学位移值低场位移 7~8ppm 达 81~82ppm。说明 B~F 五个甙均属双糖链甙, 糖基分别连于甙元 C_3 , C_{28} 位上。

化合物 B~D 分别经碱皂化获得 B_1 , C_1 , D_1 , 其物理常数和 ^{13}C NMR 同甙 A 一致, 说明 B~D 化合物在甙元 C_3 上连有相同的糖链。

B 为四糖甙, C_{28} 位应连葡萄糖基和木糖基, $\text{FAB}^+ - \text{MS } m/e$: 1069 ($\text{M} + \text{Na}$) 934 ($\text{M} + \text{Na} - \text{xyl.}$), 说明木糖基连于末端。葡萄糖 C_6 低场位移至 69.1ppm, 说明木糖基连在葡萄糖 C_6 位。B 的光谱数据和物理常数同文献值 (娄红祥等, 1996) 相一致, 故 B 的结构为: 3-O- α -L-鼠李吡喃糖基 (1→2) - α -L-阿拉伯吡喃糖基 - 常春皂甙元 - 28-氧 - β -D-吡喃木糖基 (1→6) - β -D-葡萄糖吡喃糖基酯。

C 为四糖甙应有二分子葡萄糖连于甙元 C_{28} 位上, $\text{FAB}^+ - \text{MS } m/e$: 1097 ($\text{M} + \text{Na}$), 773 ($\text{M} + \text{Na} - 2\text{glc.}$) 和 918 ($\text{M} + \text{Li} - \text{glc.}$) 也证实。其 ^{13}C NMR 指示二分子葡萄糖的 C_6 分别为 68.8ppm 和 62.6ppm。说明末端葡萄糖基连于内侧葡萄糖基 C_6 位上。故其结构为: 3-氧 - β -L-鼠李吡喃糖基 (1→2) - β -L-阿拉伯吡喃糖基 - 常春皂甙元 - 28-氧 - (β -D-葡萄糖吡喃糖基 (1→6) - β -D-葡萄糖吡喃糖基酯。并同文献值相符 (Setsuo 等, 1990)。

D 为五糖甙, $\text{FAB}^+ - \text{MS } m/e$: 1213 ($\text{M} + \text{Na}$), 并具 1051 ($\text{M} + \text{Na} - \text{rha.}$) 和 901 ($\text{M} + \text{Na} - \text{xyl.}$) 对比皂解后的次甙 D_1 , 提示 C_{28} 位具 3 糖且为支链。甙 D 经温和条件下水解获得次甙 D_2 为二糖甙, 在葡萄糖 C_6 位上连木糖。对比 D 和 D_2 的 ^{13}C NMR 发现, D 中 C_{28}

位相连内侧葡萄糖,该糖 C_2 位低场位移至 75.9ppm 指示鼠李糖连于葡萄糖 C_2 位。根据 500 兆周 NMR 测试其 HMQC 及 HMBC 谱,指定了该甙碳的归属,根据双链糖端基氢分别与甙元, C_3 、 C_{28} 的远程相关,其它糖端基氢同糖基相连位碳的远程相关(表 3)。从而进一步证明 D 的结构为:3-氧- α -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-阿拉伯吡喃糖基-常春皂甙元-28-氧- α -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)[β -D-吡喃木糖基(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-葡萄糖吡喃糖基酯(D)。并同文献值相符(娄红祥等,1996;Son 等,1994)。

表 1 甙元部分的 ^{13}C NMRTable 1 ^{13}C NMR spectral data of the glycoside moieties of saponins

C	Hedera	A	B	C	E	D	F
1	38.8	39.01	48.89	39.00	39.05	39.3	39.1
2	27.5	26.16	26.00	26.02	26.27	26.4	26.4
3	73.7	81.18	82.23	81.10	81.30	81.4 4.19 (m)	81.2 4.23 (m)
4	42.7	43.52	43.40	43.41	43.53	43.7	43.7
5	48.1	47.80	47.80	47.70	47.63	47.9	47.7
6	18.6	18.22	18.27	18.16	18.5		
7	33.0	32.94	32.40	32.53	32.5		
8	39.8	39.84	40.00	39.90	39.95	40.2	40.0
9	48.8	48.21	48.20	48.15	48.20	48.4	48.3
10	37.2	36.95	37.00	36.86	36.90	37.1	37.0
11	23.8	23.79	23.43	23.41	23.6	23.5	
12	122.5	122.59	122.80	122.86	122.90	123.0 5.4 (brs)	123.0 5.38 (brs)
13	144.8	144.88	144.06	144.09	144.16	144.3	144.2
14	42.2	42.24	42.00	41.66	41.70	42.5	42.2
15	28.3	28.40	28.60	28.28	28.31	28.8	28.4
16	23.8	23.69	23.40	23.81	23.85	24.1	23.9
17	46.5	46.71	47.20	47.02	47.07	47.4	47.1
18	41.42	42.05	42.30	42.15	42.18	42.2 3 11d, 10.6	41.8 3.16 (14 2dd, 4.1)
19	46.6	46.52	46.40	46.23	46.27	46.6	46.3
20	30.9	30.95	30.70	30.68	30.70	30.9	30.8
21	34.3	34.31	34.10	34.00	34.03	34.2	34.1
22	33.2	33.20	33.00	33.06	32.81	33.1	32.8
23	68.4	64.18	64.77	64.10	64.11	64.2 4.06 3.64 (m)	64.1 4.23 (m) 3.86 (m)
24	12.9	13.86	13.49	13.76	13.95	14.2 0.98 s	14.2 1.10 s
25	15.9	16.07	16.25	16.14	16.18	16.5 0.99 s	16.3 0.96 s
26	17.4	17.48	17.56	17.53	17.56	17.7 1.08 s	17.6 1.12 s
27	26.1	26.06	25.92	25.92	26.05	26.2 1.17 s	26.2 1.17 s
28	180.0	180.21	176.49	176.47	176.54	176.8	176.6
29	33.2	33.28	33.12	33.06	33.07	33.4 0.84 s	33.2 0.85 s
30	23.8	23.85	23.89	23.67	23.70	24.1 0.89 s	23.8 0.85 s

E 为五糖甙。经皂解获得次甙 E_1 为三糖甙。对比甙 C 的 ^{13}C NMR 发现 E_1 多出一分子葡萄糖,且鼠李糖 C_3 位低场位移至 82.86ppm。提示葡萄糖为末端糖且连于鼠李糖 C_3 位上,甙 E 同甙 C 对照 ^{13}C NMR 指示 C_{28} 位所连双葡萄糖基化学位移一致。而 $\text{FAB}^+ - \text{MS } m/e$: 1257 ($M + \text{Na}$), 1241 ($M + \text{Li}$), 1080 ($M + \text{Li} - \text{glc.}$), 936 ($M + \text{Na} - 2\text{glc.}$), 771 ($M + \text{Na} - 3\text{glc.}$) 进一步得以证实。并同文献报道数据相符合(Satsuo 等,1990)。故 E 的结构

为: 3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 3)- α -L- β 鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-阿拉伯吡喃糖基-常春皂甙元 28-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基- β -D-葡萄糖吡喃糖基酯(E)。

表 2 糖部分 ^{13}C NMR δ ppm ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)Table 2 ^{13}C NMR spectral data of the sugar moieties saporins ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)

suger		A ₁	A	B ₁	C ₁	E ₁	B	C	E
C ₃ -ara	1	106.55	104.04	105.28	104.17	104.66	104.16	103.89	104.59
	2	73.19	76.00	75.93	76.05	75.79	76.02	75.94	75.73
	3	74.77	74.52	74.56	74.18	74.54	74.18	73.97	74.48
	4	69.61	69.74	69.77	69.82	69.74	69.83	69.66	69.76
	5	66.87	65.09	66.75	65.28	65.95	66.14	64.95	65.86
2-rha	1		101.62	101.37	101.70	101.48	101.72	101.52	101.42
	2		72.27	72.06	72.35	71.63	72.40	72.11	71.65
	3		72.54	72.45	72.62	82.86	72.62	72.42	82.86
	4		74.12	74.56	74.29	72.78	73.72	73.97	72.77
	5		68.92	69.36	69.07	69.74	69.02	69.39	69.41
	6		18.45	18.66	18.57	18.40	18.57	18.38	18.38
3-glc	1					106.43			106.42
	2					75.79			75.73
	3					78.33			78.33
	4					71.53			71.58
	5					78.03			78.22
	6					62.60			62.66
4-glc	1								
	2								
	3								
	4								
	5								
	6								
C ₂₈ -glc	1						94.66	95.55	95.61
	2						72.99	73.79	73.85
	3						79.25	78.20	78.60
	4						70.93	70.94	70.99
	5						77.68	77.80	78.22
	6						69.07	68.80	69.41
6-xyl	1						106.27		
	2						73.78		
	3						77.36		
	4						71.25		
	5						66.62		
6-glc	1							105.01	105.03
	2							75.00	75.05
	3							78.11	78.27
	4							71.52	71.65
	5							78.15	77.85
	6							62.63	62.66

甙 F 的 ^{13}C NMR (DEPT) 给出的 CH_3 , CH_2 , CH 和 C 的信息进一步提示甙元为 hederagenin。并且有双侧链糖的六糖酯甙。F 碱皂化获得次甙 F_1 为四糖甙, 对比次甙 F_1 和 E_1 ,

表 3 甙 D 和 F 糖部分的 ^1H 、 ^{13}C NMR δppm ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)
Table 3 ^1H 、 ^{13}C NMR spectral data of the sugar moieties of glycoside D and F ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)

sugar		D		F		D ₁	D ₂	F ₁
		^{13}C NMR	^1H NMR	^{13}C NMR	^1H NMR	^{13}C NMR	^{13}C NMR	^{13}C NMR
C ₃ - ara	1	104.5	5.10 (d 5.97)	105.0	4.99 (d 7.2)	104.16	104.54	
	2	76.10	4.50 (m)	75.4	4.51 (t 4.4)	76.02	75.72	
	3	74.70	4.08 (m)	75.0	3.94 (m)	74.32	74.74	
	4	69.40	4.16 (m)	69.7	4.08 (m)	69.78	69.68	
	5	65.70	4.23 3.68 (dd = 15.22 8.35)	66.3	4.2 (m = 13.7 hrs.) 3.62	65.26	65.81	
2 rha	1	101.82	6.22 (hrs)	101.4	6.25 (hrs)	101.70	101.45	
	2	72.40	4.59 (m)	71.8	4.90 (hrs)	72.35	71.53	
	3	72.70	4.68 (hrs)	83.5	4.77 (dd = 8.4 3.6)	72.60	83.25	
	4	73.93	4.23 (m)	73.0	4.46 (m)	74.19	72.81	
	5	69.95	4.63 (m)	69.7	4.65 (m)	69.05	69.39	
3 glc	6	18.70	1.64 (d 5.97)	18.5	4.46 (d. 6.00)	18.52		18.41
	1			106.7	5.42 (d 7.92)			106.26
	2			75.5	4.08 (m)			75.34
	3			76.8	4.25 (m)			76.80
	4			81.2	4.31 (m)			81.58
4 glc	5			76.8	3.90 (m)			76.80
	6			61.9	4.36 (m)			61.88
	1			104.8	5.14 (d 7.68)			104.85
	2			74.8	4.02 (m)			74.80
	3			78.5	4.12 (m)			78.38
C ₂₈ - glc	4			71.6	4.14 (m)			71.53
	5			78.3	3.96 (m)			78.20
	6			62.5	4.24 (m)			62.44
	1	94.9	6.13 (d 7.8)	95.7	6.22 (d 7.68)		95.66	
	2	75.9	4.30 (m)	74.0	4.09 (m)		72.61	
6 xyl	3	79.6	4.22 (m)	78.5	4.22 (m)		78.79	
	4	71.2	4.10 (m)	71.0	4.26 (m)		71.07	
	5	77.7	4.01 (m)	78.0	4.19 (m)		77.99	
	6	69.1	4.58 4.23 (m)	69.5	4.68 (hrs 9.36)		69.29	
	1	105.6	4.88 (d 7.53)		4.32 (m)		105.57	
6 glc	2	74.9	3.91 (t 8.8)				73.93	
	3	78.1	4.08 (m)				77.85	
	4	71.2	4.27 (m)				71.07	
	5	67.1	4.25 (hrs)				67.01	
	6		3.58 (hrs 10.12)	105.3	5.02 (d 7.92)			
2 rha	2			75.2	3.97 (m)			
	3			78.8	4.16 (m)			
	4			71.6	4.18 (m)			
	5			78.5	3.84 (m)			
	6			62.7	4.44 (m)			
6 xyl	1	101.7	6.51 (hrs)		4.32 (m)			
	2	72.3	4.50 (m)					
	3	72.7	4.74 (hrs)					
	4	74.2	4.30 (m)					
	5	70.1	4.46 (m)					
2 rha	6	19.0	1.76 (d 5.79)					

发现 F₁ 多出一分子葡萄糖, 在 E₁ 末端葡萄糖 C₄ 由 71.5ppm 位移到 81.2ppm, 提出在 E₁ 末端葡萄糖上连 1 分子葡萄糖。皂解液经检查出葡萄糖, 说明 C₂₈ 位连有 2 分子葡萄糖基。经 2D NMR 测试甙 F。从 HMQC 谱中获得 ^1H - ^{13}C 直接相连的相关数据 $\delta^{13}\text{C}$, (^1H): 105.0,

(5.0); 101.4, (6.3); 106.7, (5.4); 104.8, (5.1); 95.7, (6.2); 105.3, (5.0)。分别为阿拉伯糖基, 鼠李糖基, 4 分子葡萄糖基的端基碳 (C_1) 和端基碳上氢 (H_1) 间的相关信息。从而指定了六个糖基的组成。从 HMBC 谱上获得相邻碳氢间的远程数据 5.0, 81.4; 6.3, 75.4; 5.4, 83.5; 5.1, 81.2 分别为阿拉伯糖基端基 1H 同貳元 C_3 ; 鼠李糖基端基 1H 同阿拉伯糖基 C_2 ; 一分子葡萄糖基端基 1H 同鼠李糖基 C_3 ; 末端葡萄糖基端基 1H 同前一分子葡萄糖 C_4 , 有远程相关。说明在貳元 C_3 连葡萄糖基, 葡萄糖的 C_4 还连有末端的一个葡萄糖基。从而确定貳元 C_3 连有直连的四糖基顺序和位置。 $\delta 176.6$; 6.2 相关, 在貳元 C_{28} 位上连内侧一分子葡萄糖基端基; 表明末端一葡萄糖基 1H 同内侧一分子葡萄糖端基 C_6 相关, 末端葡萄糖连于内侧葡萄糖基 C_6 位上。由此对该貳进行了全指定 (表 2)。故貳 F 的化学结构为: 3-氧- β -D-葡萄糖吡喃糖基 (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-葡萄糖吡喃糖基 (1 $\rightarrow$ 3)- α -L-鼠李吡喃糖基 (1 $\rightarrow$ 2)- α -L-阿拉伯吡喃糖基-常春皂貳元-28-氧- β -D-葡萄糖吡喃糖基 (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖吡喃糖基酯, 为一新貳。

实验部分

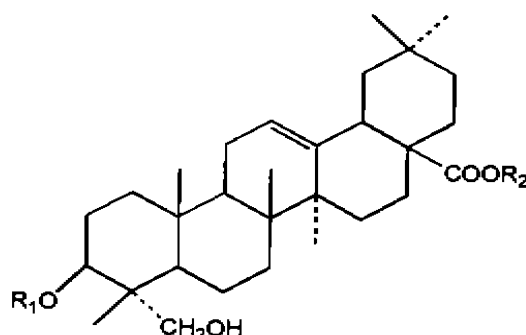
熔点用显微熔点仪测定温度未校正, IR 用 Perkin-Elmer 577 分光光度计测定 KBr 压片, NMR 用 Bruker AM-400 500 核磁共振仪测定 TMS 为内标。从昆明采集的金银花花蕾 3kg 经乙醇热提取, 获得了粗貳 172g (5.7%) 粗貳经硅胶正相柱层和经 R_p -18 反相柱层析分离得貳 A-F: A 924mg (0.03%); B 2.1g (0.07%); C 1.33g (0.034); D 3.23g (0.11%); E 965mg (0.03%); F 1.65g (0.055%)。

化合物 A: 在甲醇中无色针状, mp 251~252 $^{\circ}C$ 分解, $[\alpha]_D^{25} + 18.5$ ($C = 0.90$ MeOH), $C_{41}H_{66}O_{12}$ ($M + Na$) 773, ($M + Li$) 757 ($M^+ + Li - rha.$) 610, [$M^+ + Na - (ara. - rha.)$] 477。IR $_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} 3300~3500 (OH), 1700 ($-C=O$), 1630 ($-C=C-$)。 1H NMR δ 0.93 (3H, s, $CH_3 \times 2$), 1.00 (3H, s, CH_3), 1.01 (3H, s, CH_3), 1.05 (3H, s, CH_3), 1.09 (3H, s, CH_3), 1.63 (3H, d, $J = 6Hz$ rha.Me), 5.11 (1H, d, $J = 6Hz$ ara.H-1), 5.46 (1H, brs, 12-H), 6.24 (1H, s, rha.H-1), ^{13}C NMR 见表 1~2。

化合物 B: 在甲醇中白色粉末状, mp 218~221 $^{\circ}C$ 分解, $[\alpha]_D^{25} - 5.7$ ($C = 0.88$ MeOH) $C_{52}H_{84}O_{21}$ ($M + Na$) 1069, ($M + Li$) 1053, ($M^+ + Li - xyl$) 934。IR $_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} 3500~3300 (OH), 1740 ($C=O$), 1630 ($-C=C-$)。 1H NMR δ 0.88, 0.96, 1.01, 1.19, 1.11 (各 3H, s, Me $\times 5$), 1.74 (3H, d, $J = 5.9Hz$, rha.-Me), 4.95 (1H, d, $J = 7Hz$, ara.H-1), 4.86 (1H, d, $J = 7.3Hz$ xyl.H-1), 5.93 (1H, brs, rha.H-1), 6.12 (1H, d, $J = 7.9Hz$ glc.H-1), ^{13}C NMR 见表 1~2。

化合物 C: 在甲醇中白色粉末状, mp 207~210 $^{\circ}C$ 分解, IR $_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} 3500~3300 (OH), 1740 ($C=O$), 1630 ($-C=C-$), $C_{53}H_{86}O_{22}$ ($M + Na$) 1097, ($M + Li$) 1081, [$M + Na - (ara. + rha.)$] 817, ($M + Na - 2glc.$) 773, ($M + Li - 2glc.$) 757 ($M + Na - glc.$) 934, ($M + Li - glc.$) 918。IR $_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} 3500~3300 (OH), 1740 ($C=O$), 1630 ($C=C$)。 1H NMR δ 0.87, 0.94, 0.98, 1.00, 1.09, 1.21 (各 3H, s, Me $\times 6$), 1.59 (3H, d, $J = 6.0Hz$, rha.Me), 4.96 (1H, d, $J = 7.7Hz$, glc.H-1), 5.07 (1H, d, $J = 5.5Hz$, ara.H-1), 5.39 (1H, brs,

C₁₂-H), 6.06 (1H, brs, rha.-H), 6.16 (1H, d, J=8Hz, glc.H-1). ¹³C NMR 表 1~2



Hederagenin Saponin	R ₁	R ₂
A	H	H
B	ara 2 rha	glc 4 xyl
C	ara 2 rha	glc 4 glc
D	ara 2 rha	glc 2 rha 1 xyl
E	ara 2 rha 1 glc	glc 4 glc
F	ara 2 rha 1 glc 4 glc	glc 4 glc
ara	α-L-arabinopyranosyl	
rha	α-L-rhamnopyranosyl	
glc	β-D-glucopyranosyl	
xyl	β-D-xylpyranosyl	

图 1 六个皂甙的结构图

Fig. 1 Structures of six triterpenoid saponins

化合物 D: 在甲醇中无色粉末状, mp216~218℃分解, C₅₈H₉₄O₂₅ (M+Na) 1213, (M+Li) 1197, (M+Na-xyl.) 1080, [M+Li-(ara.+rha.)] 918, (M+Li-rha.) 1051, [M+Na-(glc+xyl.+rha.)] 758. IR_{max}^{KBr} cm⁻¹ 3500-3300 (OH), 1738 (C=O), 1630 (-C=C-). ¹H NMR δ0.85, 0.91, 1.00, 1.01, 1.11, 1.18 (各 3H, s, Me×6), 1.62 (3H, d, J=6Hz, rha.-Me), 1.74 (3H, d, J=5.6Hz, rha.-Me), 4.77 (1H, brs, rha.H-1), 4.86 (1H, d, J=7.3Hz, xyl.H-1), 5.08 (1H, d, J=6Hz, ara.H-1), 5.41 (1H, brs, C₁₂-H), 6.11 (1H, d, J=7.8Hz, glc.H-1), 6.20 (1H, brs, rha.H-1). ¹³C NMR 见表 1 和 3。

化合物 E: 在甲醇中白色粉末状, mp214~216℃分解, C₅₉H₉₄O₂₇ (M+Na) 1257, (M+Li) 1241, (M+Li-glc.) 1080, (M+Na-2glc.) 936, (M+Na-3glc.) 771. IR_{max}^{KBr} cm⁻¹ 3400 (OH), 1730 (C=C), ¹H NMR δ0.85, 0.91, 1.00, 1.01, 1.11, 1.18 (各 3H, s, Me×6), 1.62 (3H, d, J=6Hz, rha.-Me), 1.74 (3H, d, J=6Hz, rha.-Me), 4.77 (1H, s, rha.H-1), 4.86 (1H, d, J=7.3Hz), 5.41 (1H, brs, xyl.H-1), 6.11 (1H, d, J=7.8Hz, glc.H-1), 6.20 (1H, s, rha.H-1). ¹³C NMR 见表 1~2。

化合物 F: 白色粉末, mp223~225℃, C₆₅H₁₀₆O₃₂, (M+Na) 1421, (M+Li) 1405, 1235 (M-glc.), 1073 (M-2glc.), 911 (M-3glc.), 749 (M-4glc.), 603 (M-4glc.-

rha.), 471 ($M - 4\text{glc} - \text{rha} - \text{ara}.$). $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ 3400 (OH), 1740 ($-\text{C}=\text{O}$), 1640 ($-\text{C}=\text{C}$). ^1H NMR, ^{13}C NMR 和 Cosyl 谱见表 1 和 3。

酸水解皂甙 A~F: 分别各取 20mg 甙 A~F, 各加入 10mL, 2mol/L 盐酸甲醇液回流水解 4h, 常法处理。从甲醇结晶中获得无色针状的常春皂甙元。mp > 300℃ EI-MS $M^+ = 472$, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$, 455 ($M^+ - \text{OH}$), 437 ($455 - \text{H}_2\text{O}$) $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ 3460 (OH), 1695 ($-\text{C}=\text{O}$). ^1H NMR δ 0.93, 0.96, 1.00, 1.02, 1.03, 1.07, (各 3H, s, $6 \times \text{Me}$), 5.47 (1H, brs, $\text{C}_{12}-\text{H}$) ^{13}C NMR 见表 1。水液处理和经检查, 甙 A 含 ara: rha. (1:1), 甙 B 含 ara: rha: glc: xyl. (1:1:1:1), 甙 C 含 ara: rha: glc. (1:1:2), 甙 D 含 ara: rha: glc: xyl. (1:2:1:1), 甙 E 含 ara: rha: glc. (1:1:3), 甙 F 含 ara: rha: glc. (1:1:4)。

碱皂化 B~F: 分别取 50 mg B~F 加入 1.2mol/L NaOH 甲醇液回流 2 h, 皂化后从 B~D 分别获得 B_1 , C_1 , D_1 次甙, 它们同甙 A 的 Rf 值一致, 光谱数据和物理常数同 A 相符合 (表 2)。将 B、C、D 皂碱液分别处理检测糖依次为: glc.; xyl. (1:1), glc., glc.: rha.: xyl. (1:1:1), 并与 ^{13}C NMR 指示相同。从 E 和 F 皂化后分别获得次甙 E_1 和 F_1 , 其皂碱液中分别检查出 glc.

E_1 在甲醇中 mp. FAB⁻ + MS, $\text{C}_{47}\text{H}_{76}\text{O}_{17}$, ($M + \text{Na}$) 935, ($M + \text{Li}$) 919, $M^+ = 912$ ^1H NMR δ 0.78, 0.93, 1.0, 1.06, 1.08 (3H, s, $\text{Me} \times 6$), 1.42 (3H, d, $J = 5\text{Hz}$ rha. - Me), 5.38 (1H, d, $J = 7.7\text{Hz}$, glc.H - 1), 5.01 (1H, d, $J = 6.6$, ara.H - 1), 6.16 (1H, brs, rha. H - 1), 5.45 (1H, brs, $\text{C}_{12}-\text{H} - 1$)。

F_1 在甲醇中 mp. ^1H NMR δ 0.90, 0.94, 1.0, 1.01, 1.03, 1.06, 1.28, (各 3H, s, $\text{Me} \times 6$), 1.55 (3H, d, $J = 6\text{Hz}$, rha. - Me), 5.03 (1H, d, $J = 6.5\text{Hz}$, ara.H - 1), 5.38 (1H, d, $J = 7.8\text{Hz}$, glc.H - 1), 5.12 (1H, d, $J = 7.8\text{Hz}$, glc.H - 1), 6.18 (1H, brs, rha.H - 1), 5.46 (1H, brs, $\text{C}_{12}-\text{H} - 1$), ^{13}C NMR (CHCl_3). EI-MS (m/e) 358 (M^+). ^{13}C NMR δ 149.13 ($\text{C}-3'$), 148.62 ($\text{C}-4'$), 146.55 ($\text{C}-3''$), 145.15 ($\text{C}-4''$), 135.01 ($\text{C}-1'$), 134.21 ($\text{C}-1''$), 119.30 ($\text{C}-6''$), 118.64 ($\text{C}-6'$), 114.17 ($\text{C}-5''$), 111.28 ($\text{C}-5$), 110.11 ($\text{C}-2'$), 109.28 ($\text{C}-2''$), 87.34 ($\text{C}-5$), 87.24 ($\text{C}-2$), 55.99 (OCH_3), 55.87 ($\text{OCH}_3 \times 2$), 44.32 ($\text{C}-3.4$), 12.90 ($\text{C}-6.7$). $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$ 3350, 1680, 1605, 1580, 1282, 1045.

参 与 文 献

- 江苏新医学院编, 1997. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1403
- 姜红祥, 朗伟君, 吕木坚, 1996. 金银花中水溶性化合物的分离与结构确定 [J]. 中草药, 27 (4): 195~199
- 茅青, 贾亮生, 1989. 黄褐忍冬化学成分的研究 [J]. 药学学报, 24 (4): 269~274
- Kun Ho Son, Keun Young Jung, Hyeun Wook Chang *et al*, 1994. Triterpenoid saponins from the aerial parts of *Lonicera japonica* *Phytochemistry*, 35 (4): 1005~1008
- Kawai H, Kuroyanagi M, Unehara K. *et al*, 1988. Studies on the saponins of *Lonicera japonica* THUNB [J]. *Chem Pharm Bull*, 36 (12): 4769~4775
- Setsuo Saito, Shigeo Sumita, Nonhiro Tamura *et al*, 1990. Saponins from the leaves of *Aralia elata* seem (Araliaceae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 38 (2): 411~414