化学学报 ACTA CHIMICA SINICA 1996, 54, 722～728

九子参中三个糖链上带乙酰基的新三萜皂苷——九子参苷 B, C, D

谭宁华[a]** 周 俊[b]* 赵守训[a] 陈昌祥[b]

([a] 中国药科大学植化室 南京 210009)

([b] 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室 昆明 650204)

摘要 从石竹科植物九子参(*Silene rubicunda*)根中得到四个糖链上带乙酰基的新的三萜皂苷——九子参苷 A, B, C, D(rubicunosides A～D, **1**～**4**). 前文已详细报道了九子参苷 A 的结构研究, 本文报道九子参苷 B, C, D 的结构. 通过 FAB－MS 和 NMR, 分别确定九子参苷 B, C, D 为糖链上带单乙酰基的三萜九糖苷、七糖苷和糖链上带双乙酰基的三萜八糖苷, 分别命名为皂树酸－3－*O*－β－*D*－吡喃半乳糖－(1→2)－[β－*D*－吡喃木糖－(1→3)]－β－*D*－吡喃葡萄糖醛酸－28－*O*－β－*D*－吡喃木糖－(1→3)－β－*D*－吡喃木糖－(1→4)－α－*L*－吡喃鼠李糖－(1→4)－[β－*D*－吡喃葡萄糖－(1→4′)－β－*D*－吡喃鸡纳糖－(1→2)]－[3′－*O*－乙酰基]－β－*D*－吡喃夫糖苷(九子参苷 B, **2**), 皂树酸－3－*O*－β－*D*－吡喃半乳糖－(1→2)－[β－*D*－吡喃木糖－(1→3)]－β－*D*－吡喃葡萄糖醛酸－28－*O*－β－*D*－吡喃木糖－(1→4)－α－*L*－吡喃鼠李糖－(1→4)－[4″－*O*－乙酰基－β－*D*－吡喃葡萄糖－(1→2)]－β－*D*－吡喃夫糖苷(九子参苷 C, **3**), 皂树酸－3－*O*－β－*D*－吡喃半乳糖－(1→2)－[β－*D*－吡喃木糖－(1→3)]－[6′－*O*－正丁基]－β－*D*－吡喃葡萄糖醛酸－28－*O*－β－*D*－吡喃木糖－(1→3)－β－*D*－吡喃木糖－(1→4)－α－*L*－吡喃鼠李糖－(1→4)－[2″－*O*－乙酰基－β－*D*－吡喃鸡纳糖－(1→2)]－[3′－*O*－乙酰基]－β－*D*－吡喃夫糖苷(九子参苷 D, **4**).

关键词 九子参, 石竹科, 糖链上带乙酰基的三萜皂苷, 九子参苷 B, 九子参苷 C, 九子参苷 D

九子参(*Silene rubicunda* Franch.)是石竹科蝇子草属植物, 为云南民间草药. 我们对其根的水溶性成分进行了研究, 得到四个糖链上带乙酰基的新的三萜皂苷——九子参苷 A, B, C, D (rubicunosides A～D, **1**～**4**). 前文[1]已详细报道了九子参苷 A 的结构研究, 本文报道九子参苷 B, C, D 的结构研究.

2 的 IR 示有羟基(3400cm^{-1})和羰基(1730cm^{-1}). neg. FAB－MS 给出其分子量为 1862, 还分别得到[M－1]$^-$峰去掉一个、两个、……、九个糖基的碎片离子峰, 即 1730[M－1－Xyl]$^-$, 1598[M－1－2Xyl]$^-$, 1452[M－1－2Xyl－Rha]$^-$, 1290[M－1－2Xyl－Rha－Glc]$^-$, 1144[M－1－2Xyl－Rha－Glc－Qui]$^-$, 956[M－1－2Xyl－Rha－Glc－Qui－Fuc(OAc)]$^-$, 821[M－1－2Xyl－Rha－Glc－Qui－Fuc(OAc)－Xyl]$^-$, 661[M－1－2Xyl－Rha－Glc－Qui－Fuc(OAc)－Xyl－Gal]$^-$, 469[M－1－2Xyl－Rha－Glc－Qui－Fuc(OAC)－Xyl－Gal－

1994－11－22 收到. 修改稿 1995－01－19 收到. 国家自然科学基金和中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室资助项目. ** 现在中国科学院昆明植物研究所博士后流动站工作.

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

GlcUA]$^-$.特别是碎片离子 m/z 956 证明乙酰基取代在 28 位糖链内侧的夫糖上,示其分子式为 $C_{83}H_{130}O_{46}$.其碳谱 δ 值(见表 1~3)与 **1** 比较,多了一组 β-*D*-吡喃葡萄糖信号:106.46, 75.35, 78.52, 71.87, 78.33, 62.99[2],少了一组乙酰基信号,除了 β-*D*-吡喃鸡纳糖的信号有较大变化外,其余δ值一致.仔细分析β-*D*-吡喃鸡纳糖各个碳的δ值,由于2位(76.06)没有乙酰基取代,引起 2.45 高场位移,4 位(84.87)发生了 8.43 苷化位移,同时 5 位(70.55)向高场位移了 2.65,说明该糖 4 位被 β-*D*-吡喃葡萄糖取代,从而确定 **2** 的结构为皂树酸-3-*O*-β-*D*-吡喃半乳糖-(1→2)-[β-*D*-吡喃木糖-(1→3)]-β-*D*-吡喃葡萄糖醛酸-28-*O*-β-*D*-吡喃木糖-(1→3)-β-*D*-吡喃木糖-(1→4)-α-*L*-吡喃鼠李糖-(1→4)-[β-*D*-吡喃葡萄糖-(1→4′)-β-*D*-吡喃鸡纳糖-(1→2)]-[3′-*O*-乙酰基]-β-*D*-吡喃夫糖苷,命名为九子参苷 B(rubicunoside B),是一个 3,28-双链单乙酰基的三萜九糖苷(图式 1).

3 的 neg.FAB-MS 给出其分子量为 1586,还分别得到[M-1]$^-$峰去掉一个、两个、四个、……、七个糖基的碎片离子峰,即 1452[M-1-Xyl]$^-$, 1306[M-1-Xyl-Rha]$^-$, 956[M-1-Xyl-Rha-Glc-Fuc(OAc)]$^-$, 822[M-1-Xyl-Rha-Glc-Fuc(OAc)-Xyl]$^-$, 661[M-1-Xyl-Rha-Glc-Fuc(OAc)-Xyl-Gal]$^-$, 485[M-1-Xyl-Rha-Glc-Fuc(OAc)-Xyl-Gal-GlcUA]$^-$,其中碎片离子m/z956证明乙酰基取代在28位糖链上,示其分子式为 $C_{72}H_{114}O_{38}$.其碳谱 δ 值(见表 1~3)与 **2** 比较,除了 28 位糖链信号有较大变化外,苷元和 3 位糖链的 δ 值一致.其 28 位糖链只有四个糖,少了一组 3 位被苷化的 β-*D*-吡喃木糖信号,末端 β-*D*-吡喃木糖和 4 位被苷化的 α-*L*-吡喃鼠李糖的 δ 值变化甚微,剩下两组糖信号和一组乙酰基信号.内侧糖 δ 值与 **1** 降解中得到的次苷 15 的内侧 2,4 位被苷化的 β-*D*-吡喃夫糖 δ 值一致[1],说明内侧 β-*D*-吡喃夫糖上没有乙酰基取代,故其 3 位(70.32)向高场位移了 5.74.余下一组糖和一组乙酰基 δ 值与 4 位被乙酰化的 β-*D*-吡喃葡萄糖 δ 值一致[2,3].从而确定 **3** 的结构为皂树酸-3-*O*-β-*D*-吡喃半乳糖-(1→2)-[β-*D*-吡喃木糖-(1→3)]-β-*D*-吡喃葡萄糖醛酸-28-*O*-β-*D*-吡喃木糖-(1→4)-α-*L*-吡喃鼠李糖-(1→4)-[4″-*O*-乙酰基-β-*D*-吡喃葡萄糖-(1→2)]-β-*D*-吡喃夫糖苷,命名为九子参苷 C(rubicunoside C),是一个 3,28-双链单乙酰基的三萜七糖苷(图式 1).

4 的 neg.FAB-MS 示其分子量为 1798,比 1 多了 56amu.其碳谱 δ 值(见表 1~3)与 **1** 比较,除了 3 位糖链中 β-*D*-吡喃葡萄糖醛酸的 6 位(169.49)向高场位移了 2.39,并且多了一组正丁氧基信号:65.24, 30.90, 19.28, 13.80 外,其余 δ 值一致,说明 **4** 是 **1** 的正丁酯衍生物,由于在分离纯化中常使用正丁醇,所以 **4** 可能是一人工产物,从而确定 **4** 的结构为皂树酸-3-*O*-β-*D*-吡喃半乳糖-(1→2)-[β-*D*-吡喃木糖-(1→3)]-[6′-*O*-正丁基]-β-*D*-吡喃葡萄糖醛酸-28-*O*-β-*D*-吡喃木糖-(1→3)-β-*D*-吡喃木糖-(1→4)-α-*L*-吡喃鼠李糖-(1→4)-[2″-*O*-乙酰基-β-*D*-吡喃鸡纳糖-(1→2)]-[3′-*O*-乙酰基]-β-*D*-吡喃夫糖苷,命名为九子参苷 D(rubicunoside D),是一个 3,28-双链双乙酰基的三萜八糖苷(图式 1).

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

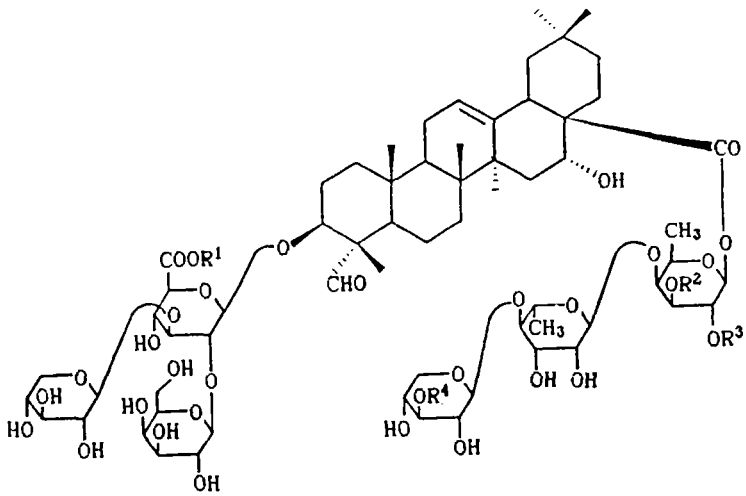
表 1 化合物 1～4 苷元部分 ^{13}C NMR 化学位移值(δ, C_5D_5N)

	1	2	3	4
1-C	39.00	38.50	38.33	39.00
2-C	26.00	25.50	25.39	26.00
3-C	84.57	84.59	84.44	84.67
4-C	55.18	55.24	55.25	55.15
5-C	48.88	48.92	48.87	49.00
6-C	20.50	21.00	20.77	20.50
7-C	33.24	33.00	32.97	33.00
8-C	40.34	40.43	40.44	40.36
9-C	47.00	47.08	47.08	47.00
10-C	36.33	36.40	36.40	36.36
11-C	24.00	23.86	23.89	24.00
12-C	122.25	122.30	122.19	122.24
13-C	144.50	144.57	144.69	144.53
14-C	42.19	42.27	42.25	42.21
15-C	36.02	36.20	36.12	36.36
16-C	74.42	74.39	74.38	74.43
17-C	49.29	49.40	49.55	49.32
18-C	41.66	41.71	41.78	41.66
19-C	47.00	47.15	47.63	47.00
20-C	30.81	30.85	30.81	30.81
21-C	36.33	36.40	36.40	36.36
22-C	33.00	32.21	31.94	32.00
23-C	210.36	210.30	210.03	210.37
24-C	11.20	11.20	11.22	11.22
25-C	15.91	15.95	15.97	15.94
26-C	17.48	17.55	17.26	17.51
27-C	27.09	27.14	27.16	27.09
28-C	176.03	176.04	176.09	176.06
29-C	33.24	33.27	33.24	33.24
30-C	24.55	24.64	24.66	24.58

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2 化合物 1～4 3 位糖链 ^{13}C NMR 化学位移值(δ, C_5D_5N)

		1	2	3	4
3－O－	GlcUA－1	104.24	104.22	104.31	104.24
	GlcUA－2	76.68	76.67	76.73	76.64
	GlcUA－3	86.20	86.32	86.26	85.93
	GlcUA－4	71.74	71.74	71.88	71.74
	GlcUA－5	78.65	78.64	78.60	76.72
	GlcUA－6	171.88	171.80	172.04	169.49
	OBut				65.24, 30.90
					19.28, 13.80
	Gal－1	104.01	104.02	103.99	104.07
	Gal－2	73.71	73.73	73.82	73.69
	Gal－3	74.28	74.39	74.02	74.06
	Gal－4	71.39	71.40	71.42	71.05
	Gal－5	77.37	78.33	78.41	78.40
	Gal－6	61.69	61.77	61.88	61.71
	Xyl‴－1	105.10	105.11	105.08	105.03
	Xyl‴－2	75.35	75.50	75.35	75.33
	Xyl‴－3	78.65	78.64	78.60	78.65
	Xyl‴－4	70.84	70.85	70.74	70.87
	Xyl‴－5	67.37	67.37	67.39	67.37



	R^1	R^2	R^3	R^4
1	H	$COCH_3$	-Qui$\overset{2}{—}$OAc	Xyl
2	H	$COCH_3$	-Qui$\overset{4}{—}$Glc	Xyl
3	H	H	-Glc$\overset{4}{—}$OAc	H
4	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	$COCH_3$	-Qui$\overset{2}{—}$OAc	Xyl

图式 1 九子参苷 A(1), B(2), C(3), D(4)的结构

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 3 化合物 1～4 28 位糖链 ^{13}C NMR 化学位移值(δ, C_5D_5N)

		1	2	3	4
28-O-	Fuc-1	94.54	94.53	94.68	94.55
	Fuc-2	75.11	75.12	75.18	75.14
	Fuc-3	76.24	76.06	70.32	76.25
	Fuc-4	83.65	83.48	83.05	83.65
	Fuc-5	70.29	70.29	71.11	70.30
	Fuc-6	17.11	17.14	16.68	17.11
	CH_3COO	170.47	170.55		170.48
	CH_3COO	20.79	21.26		20.80
	Qui-1	105.78	105.58		105.79
	Qui-2	78.51	76.06		78.65
	Qui-3	75.57	77.50		75.55
	Qui-4	76.44	84.87		76.42
	Qui-5	73.20	70.55		73.22
	Qui-6	17.76	17.93		17.76
	CH_3COO	170.19			170.20
	CH_3COO	20.69			20.69
	Rha-1	101.27	101.07	101.14	101.32
	Rha-2	71.48	71.53	71.26	71.49
	Rha-3	72.41	72.47	72.37	72.42
	Rha-4	83.65	83.48	83.05	83.65
	Rha-5	68.38	68.37	68.65	68.40
	Rha-6	18.61	18.59	18.74	18.62
	Xyl′-1	105.91	105.88	106.44	105.90
	Xyl′-2	74.06	74.06	75.18	74.43
	Xyl′-3	87.30	87.32	78.41	87.28
	Xyl′-4	69.01	69.04	70.92	69.02
	Xyl′-5	66.87	66.88	67.39	66.87
	Xyl″-1	106.24	106.40		106.27
	Xyl″-2	75.11	75.12		75.14
	Xyl″-3	78.15	78.12		78.14
	Xyl″-4	70.84	70.91		70.87
	Xyl″-5	67.37	67.37		67.37
	Glc-1		106.46	105.61	
	Glc-2		75.35	72.10	
	Glc-3		78.52	77.34	
	Glc-4		71.87	75.51	
	Glc-5		78.33	76.18	
	Glc-6		62.99	62.82	
	CH_3COO			171.48	
	CH_3COO			20.94	

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 实验

实验仪器、材料和提取分离方法见前文[1]，得到 1.45g 九子参苷 B(**2**)、1.30g 九子参苷 C(**3**)、0.33g 九子参苷 D(**4**).

2 浅黄色无定形粉末，$[\alpha]_D^{15}$ −11.31°(*c* 1.5, C_5H_5N). ν_{max}: 3400, 2930, 1730, 1625, 1080, 1050cm^{-1}. δ_C 数据见表 1～3. m/z (neg. FAB−MS): 1861[M−1]$^-$, 1730[M−1−Xyl]$^-$, 1598[M−1−2Xyl]$^-$, 1452[M−1−2Xyl−Rha]$^-$, 1290[M−1−2Xyl−Rha−Glc]$^-$, 1144[M−1−2Xyl−Rha−Glc−Qui]$^-$, 956[M−1−2Xyl−Rha−Glc−Qui−Fuc(OAc)]$^-$, 821[M−1−2Xyl−Rha−Glc−Qui−Fuc(OAc)−Xyl]$^-$, 661[M−1−2Xyl−Rha−Glc−Qui−Fuc(OAc)−Xyl−Gal]$^-$, 469[M−1−2Xyl−Rha−Glc−Qui−Fuc(OAC)−Xyl−Gal−GlcUA]$^-$.

3 白色无定形粉末，$[\alpha]_D^{16}$ −15.97°(*c* 0.9, C_5H_5N). ν_{max}: 3400, 2930, 1730, 1610, 1080, 1045cm^{-1}. δ_C 数据见表 1～3. m/z (neg. FAB−MS): 1585[M−1]$^-$, 1452[M−1−Xyl]$^-$, 1306[M−1−Xyl−Rha]$^-$, 956[M−1−Xyl−Rha−Glc−Fuc(OAc)]$^-$, 822[M−1−Xyl−Rha−Glc−Fuc(OAc)−Xyl]$^-$, 661[M−1−Xyl−Rha−Glc−Fuc(OAc)−Xyl−Gal]$^-$, 485[M−1−Xyl−Rha−Glc−Fuc(OAc)−Xyl−Gal−GlcUA]$^-$.

4 白色无定形粉末，$[\alpha]_D^{15}$ −11.64°(*c* 1.5, C_5H_5N). ν_{max}: 3400, 2930, 1730, 1075, 1040cm^{-1}. δ_C 数据见表 1～3. m/z (neg. FAB−MS): 1797[M−1]$^-$, 1742[M−1−But]$^-$, 1611[M−1−But−Xyl]$^-$, 1448[M−1−But−Xyl−Gal]$^-$, 1272[M−1−But−Xyl−Gal−GlcUA]$^-$, 1667[M−1−Xyl]$^-$, 1504[M−1−Xyl−Gal]$^-$, 1272[M−1−Xyl−Gal−GlcUA(OBut)]$^-$.

致谢 本工作 IR、NMR 和 FAB−MS 谱由中国科学院昆明植物研究所分析测试中心测定，植物材料由昆明植物研究所吴征镒研究员鉴定，样品采集和粗提得到云南白药厂赵守仁和李红梅同志帮助，在此一并致谢.

参考文献

1 谭宁华，赵守训，周 俊，陈昌祥，化学学报，**1995**, *53*, 1024.

2 T. Fujioka, T. Nagao, H. Okabe, K. Mihashi, *Chem. Pharm. Bull.*, **1992**, *40*, 1105.

3 徐文豪，药学学报，**1987**, *22*, 869.

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Rubicunosides B, C, D —— Three New Triterpenoide Saponins with Acetylated Saccharides From *Silene Rubicunda*

TAN Ning-Hua[a] ZHOU Jun[b*] ZHAO Shou-Xun[a] CHEN Chang-Xiang[b]

([a]*Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing*, 210009)

([b]*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences, Kunming*, 650204)

Abstract Three new triterpenoid saponins with acetylated saccharides, named rubicunosides B (**2**), C(**3**), D(**4**), were isolated from the roots of *Silene rubicunda* and characterized on the basis of spectral evidence as 3-*O*-β-*D*-galactopyranosyl-(1→2)-[β-*D*-xylopyranosyl-(1→3)]-β-*D*-glucuronopyranosyl quillaic acid 28-*O*-β-*D*-xylopyranosyl-(1→3)-β-*D*-xylopyranosyl-(1→4)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→4)-[β-*D*-glucopyranosyl-(1→4′)-β-*D*-quinovopyranosyl-(1→2)]-[3′-OAc]-β-*D*-fucopyranoside (**2**), 3-*O*-β-*D*-galactopyranosyl-(1→2)-[β-*D*-xylopyranosyl-(1→3)]-β-*D*-glucuronopyranosyl quillaic acid 28-*O*-β-*D*-xylopyranosyl-(1→4)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→4)-[4″-OAc-β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)]-β-*D*-fucopyranoside (**3**), and 3-*O*-β-*D*-galactopyranosyl-(1→2)-[β-*D*-xylopyranosyl-(1→3)]-[6′-*O*-*n*-butyl]-β-*D*-glucuronopyranosyl quillaic acid 28-*O*-β-*D*-xylopyranosyl-(1→3)-β-*D*-xylopyranosyl-(1→4)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→4)-[2″-OAc-β-*D*-quinovopyranosyl-(1→2)]-[3′-OAc]-β-*D*-fucopyranoside (**4**), respectively.

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net