

# 栲树一新皂苷类化学成分的研究

雷海民<sup>1\*</sup>, 李强<sup>1</sup>, 毕葳<sup>1</sup>, 柏冬<sup>1</sup>, 林文翰<sup>2</sup>

(1. 北京中医药大学 中药学院, 北京 100102 2. 北京大学 药学院 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 为了研究北京产栲树 (*Koelreuteria paniculata* Laxm.) 种子的化学成分, 本文利用溶剂提取和 C<sub>18</sub>-反相硅胶柱色谱进行分离, 根据化合物的理化性质和光谱数据鉴定其结构。分离鉴定了 1 个皂苷类化合物, 命名为栲树皂苷 C, 结构为 28-O-异戊酰基-3β, 16α, 22β, 28-四羟基齐墩果烷-3-O-[α-L-吡喃鼠李糖基-(1→3′)-β-D-吡喃半乳糖基-(1→4′)]-β-D-吡喃半乳糖醛酸苷, 该化合物为首次从自然界中发现的新化合物。

**关键词:** 无患子科; 栲树; 栲树皂苷 C

中图分类号: R284.1; R284.2 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2007)02-0171-03

## A new saponin from *Koelreuteria paniculata*

LEI Hai-min<sup>1\*</sup>, LI Qiang<sup>1</sup>, BI Wei<sup>1</sup>, BAIDong<sup>1</sup>, LIN Wen-han<sup>2</sup>

(1. College of Traditional Chinese Pharmacy, Beijing University of Traditional Chinese Medicine, Beijing 100102, China; 2. National Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100083, China)

**Abstract** **Aim** To investigate the chemical constituents of seeds of *Koelreuteria paniculata* Laxm., components were separated by means of solvent extraction and chromatography on C<sub>18</sub>, the structure of compound was determined by spectral analysis and chemical evidences. One saponin was obtained and identified as 28-O-isopentyl-3β, 16α, 22β, 28-tetrahydroxyoleanane-3-O-[α-L-rhamnopyranosyl-(1→3′)-β-D-galactopyranosyl-(1→4′)]-β-D-galacturonopyranoside named paniculata saponin C. This saponin is a new compound.

**Key words** Sapindaceae; *Koelreuteria paniculata* Laxm.; paniculata saponin C

无患子科 (Sapindaceae) 栲树属 (*Koelreuteria*) 植物, 全世界共有 4 个种, 中国产有 3 个种, 1 个变种。分别为栲树 (*K. paniculata* Laxm.), 台湾栲树 (*K. henryi* Dummer), 复羽叶栲 (*K. bipinnata* Franch); 变种为全缘叶栲树 (*K. bipinnata* var. *integrifoliola* T.)<sup>[1]</sup>。《神农本草经》记载, 栲华“主目痛, 消目肿”。栲树叶提取物中富含没食子酸、没食子酸乙酯等, 对多种细菌和真菌有抑制作用<sup>[2]</sup>。Song YN 等<sup>[3]</sup>报道从台湾栲树醇提取物弱极性部位分到环木脂化合物, 体外对人肺癌 (A-549)、人乳腺癌 (MCF-7) 和大肠腺癌 (HT-29) 等 8 种细胞株有细胞

毒作用和微管聚合酶抑制作用, 与抗癌鬼臼毒素相近。作者对北京产栲树 (*K. paniculata* Laxm.) 叶的乙酸乙酯提取物进行活性测定, 证明其具有抗癌、免疫抑制、抗病毒、自由基清除和活血化瘀等作用。并从栲树叶分离鉴定了 16 个化合物的结构<sup>[4,5]</sup>。前文<sup>[6]</sup>鉴定了 8 个化合物的结构。本文鉴定了 1 个新皂苷类化合物的结构, 为 28-O-异戊酰基-3β, 16α, 22β, 28-四羟基齐墩果烷-3-O-[α-L-吡喃鼠李糖基-(1→3′)-β-D-吡喃半乳糖基-(1→4′)]-β-D-吡喃半乳糖醛酸苷 (1)。

化合物 1 白色粉末。FAB-MS 给出分子离子峰为  $m/z$  1042[M]<sup>+</sup>, 伪分子离子峰为  $m/z$  1065 [M+Na]<sup>+</sup>。结合氢谱、碳谱、HMBC 谱、HMQC 谱、DEPT 谱分析确定分子组成为 C<sub>53</sub>H<sub>86</sub>O<sub>20</sub>, 不饱和度为 11。浓硫酸醋酐反应呈紫红色, 提示该化合物

收稿日期: 2006-08-08

基金项目: 国家自然科学基金重点课题资助项目 (29732040)。

\* 通讯作者 Tel: 86-10-84738641

E-mail: leihaimin@yahoo.com.cn

为皂苷类化合物。波谱学综合分析推测该化合物苷元为齐墩果烷型(A片段),糖部分由3种不同的六碳糖组成,另含1个异戊酰基片段(B片段)。苷元部分(A片段)的确定:与柴胡皂苷元及齐墩果酸 3-O-β-D吡喃葡萄糖苷苷元部分碳谱<sup>[7]</sup>比较,推测A片段为 3β, 16α, 22β, 28-四羟基齐墩果烷,该结果得到 FAB-MS(*m/z*): 457, 439, 421 的确证。HMBC(DMSO-*d*<sub>6</sub>)中 δ 0.75(3H, s, H23)与 δ 88.6(d, C3), 55.0(d, C5), 15.4(q, C24)相关, δ 0.96(3H, s, H24)与 δ 88.6(d, C3), 55.0(d, C5), 26.6(q, C23)相关, δ 1.08(1H, t, H18)与 δ 67.6(d, C16), 72.1(d, C22), 40.8(s, C14)相关,也证实了该苷元羟基位置。糖部分确定:经 β-苦杏仁酶及酸水解,并与对照品比较证实了半乳糖、鼠李糖、半乳糖醛酸的存在,这一结果也得到 FAB-MS(*m/z*) 163, 147, 177 的证实,与文献糖甲苷<sup>[7]</sup>碳谱比较, α-L吡喃鼠李糖、β-D吡喃半乳糖碳谱数据基本一致。β-D吡喃半乳糖醛酸的 C3 和 C4 的化学位移分别向低场位移 δ 4.0 以上,结合 HMBC(DMSO-*d*<sub>6</sub>)中 δ 5.01(1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-R1)与 δ 81.6(d, C-Gal 3)相关, δ 4.32(1H, d, *J* = 7.32 Hz, H-Gal 1)与 δ 78.2(d, C-Gal 4)相关,提示 α-L吡喃鼠李糖连接在 β-D吡喃半乳糖醛酸的 C3 位, β-D吡喃半乳糖连接在 β-D吡喃半乳糖醛酸的 C4 位,苷键的构型也得到偶合常数的证实。异戊酰基片段(B片段)的确定:HMBC(DMSO-*d*<sub>6</sub>)中 δ 1.42(1H, m, HB3)和 δ 1.52(1H, m, HB3')分别与 δ 174.7(s, CB1), 40.0(d, CB2), 16.32(q, CB2'), 11.91(q, CB4)相关, δ 2.27(1H, m, HB2)与 δ 174.7(s, CB1), 26.42(t, CB3), 16.32(q, CB2'), 11.91(q, CB4)相关, δ 1.09(3H, d, HB2')与 δ 174.7(s, CB1), 40.0(d, CB2), 26.42(t, CB3)相关, δ 1.05(3H, d, HB4)与 δ 40.0(d, CB2), 26.42(t, CB3)相关,上述关连片段提示有异戊酰基片段存在。A片段、B片段及糖片段的连接位置和连接顺序提示异戊酰基片段(B片段)和糖片段分别与苷元(A片段)不同位置相连,糖连接顺序正如上述糖部分。HMBC(DMSO-*d*<sub>6</sub>)中 δ 4.34(1H, d, *J* = 6.5 Hz, H-Gal1)与 δ 88.5(d, C3)相关,推测糖与苷元以 3 位连接,为 β 构型,苷元部分 C28 向高场移动 δ 10 提示异戊酰基片段(B片段)与苷元部分 C28 羟基相连接。综上所述,推断该化合物的结构为 28-O-异戊酰基-3β, 16α, 22β, 28-四羟基齐墩果烷 3-O-[α-L吡喃鼠李糖基-(1→3')-β-D吡喃半乳糖基-(1→

4')] -β-D 吡喃半乳糖醛酸苷。该化合物为一新化合物,命名为栲树皂苷 C(paniculata saponin C)。

实验部分

质谱用 ZAB-HS 型质谱仪测定;核磁共振谱用 Varian-500 MHz 和 Varian-300 MHz 型核磁共振仪测定, TMS 为内标, DMSO-*d*<sub>6</sub> 为溶剂; C<sub>18</sub>-反相硅胶系进口分装(Pharmacia)。所用溶剂均为分析纯,由北京化工厂生产。

原植物采自北京郊区八达岭,由北京大学陈虎彪教授鉴定,标本收藏于北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室。

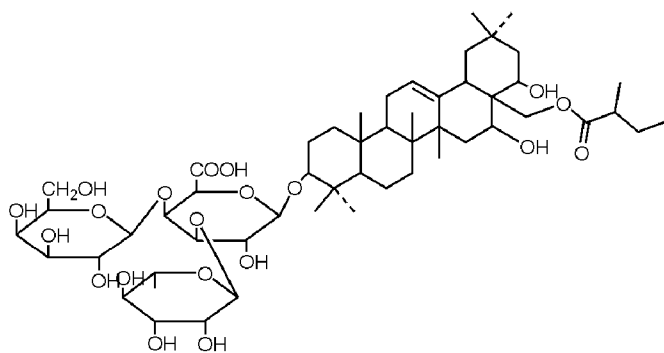


Figure 1 Structure of compound 1

1 提取和分离

取栲树种子 1.35 kg(1997年10月采),晾干,磨成粗粉,石油醚回流提取 3 次,回流液减压浓缩,得油状物 220 g 脱脂后的药材继用 95% EtOH 提取 2 次,减压浓缩,得浸膏 30 g 加水 60 mL 混溶,依次用乙酸乙酯、正丁醇萃取,减压浓缩至干。取正丁醇浸膏 5 g 经 C<sub>18</sub>-反相硅胶柱色谱,甲醇-水不同比例梯度洗脱,从甲醇-水(60:40)洗脱流分得化合物 1(9.2 mg)。

2 结构鉴定

酶水解条件 化合物 1 1 mg 加水 5 mL 及苦杏仁酶 5 mg 37 °C 恒温 40 h 过滤,滤液与半乳糖、鼠李糖、半乳糖醛酸标准品进行纸色谱比较,纸色谱条件:新华滤纸,展开剂:正丁醇-醋酸-水(4:1:5)上层展开,显色剂:邻苯二甲酸-苯胺正丁醇溶液。

酸水解条件 化合物 1 20 μg 点于硅胶 G 薄层板上,在 60 °C 恒温槽中浓盐酸蒸汽水解 48 h 后,与半乳糖、鼠李糖、半乳糖醛酸标准品进行比较,展开剂:正丁醇-醋酸-乙醇-水(4:1:1:1)展开,显色剂:邻苯二甲酸-苯胺正丁醇溶液。

化合物 1 白色粉末。Liebmann-Burchard 反

应紫红色。FAB-MS( $m/z$ ): 1 065, 1 043, 941, 897, 881, 735, 735, 541, 457, 439, 421, 177, 163, 147。  
 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  0.75 (3H, s, H-A23), 0.79 (3H, s, H-A26), 0.86 (3H, s, H-A29), 0.865 (3H, s, H-A30), 0.88 (3H, s, H-A25), 0.92 (3H, t,  $J = 6.6$  Hz, H-B4), 0.96 (3H, s, H-A24), 1.08 (t, 1H,  $J = 5.2$  Hz, H-A18), 1.09 (3H, d,  $J = 5.2$  Hz, H-B2'), 1.12 (3H, s, H-A27), 1.24 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-Rha6), 2.27 (1H, m, H-B2), 1.42 (1H, m, H-B3), 1.52 (1H, m, H-B3'), 4.34 (1H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-Gal1), 4.32 (1H, d,  $J = 7.32$  Hz, H-Gal1), 5.01 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-R1), 5.24 (1H, s, H-A12)。  
 $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ): 38.3 (t) C-A1, 26.0 (t) C-A2, 88.5 (d) C-A3, 38.6 (s) C-A4, 55.0 (d) C-A5, 17.8 (t) C-A6, 30.3 (t) C-A7, 40.8 (s) C-A8, 46.0 (d) C-A9, 36.1 (s) C-A10, 23.0 (t) C-A11, 123.0 (d) C-A12, 141.6 (s) C-A13, 40.8 (s) C-A14, 32.3 (t) C-A15, 67.6 (d) C-A16, 42.9 (s) C-A17, 41.3 (d) C-A18, 46.7 (t) C-A19, 31.0 (s) C-A20, 43.2 (t) C-A21, 72.1 (d) C-A22, 26.6 (q) C-A23, 15.4 (q) C-A24, 16.1 (q) C-A25, 16.3 (q) C-A26, 26.6 (q) C-A27, 59.7 (d) C-A28, 24.9 (q) C-A29, 33.2 (q) C-A30, 174.7 (s) C-B1, 40.0 (d) C-B2, 16.3 (q) C-B2', 26.42 (t) C-B3, 11.9 (q) C-B4, 102.6 (d) C-Gal1, 70.6 (d) C-Gal2, 81.6 (d) C-Gal3, 78.2 (d) C-Gal4, 75.1 (d) C-Gal5, 171.6 (s) C-Gal6, 103.5 (d) C-Gal1, 71.7 (d) C-Gal2, 73.5

(d) C-Gal3, 69.4 (d) C-Gal4, 75.0 (d) C-Gal5, 61.3 (t) C-Gal6, 100.5 (d) C-Rha1, 70.8 (d) C-Rha2, 70.6 (d) C-Rha3, 72.5 (d) C-Rha4, 68.3 (d) C-Rha5, 17.8 (q) C-Rha6。

## References

- [1] Institute of Botany, Academic Sinica. *Iconographia Compositum Sinicorum. Tomus II* (中国高等植物图鉴) [M]. Beijing: Beijing Academic Press, 1972: 723.
- [2] Ma GY, Shen YW, Lu XZ. Antibacterial components from *Koeleria paniculata* Lax. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29: 84-85.
- [3] Song YN, Zhang HL, Chang CJ. Cytotoxic cyclolignans from *Koeleria henryi* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57: 1670-1674.
- [4] Yang XF, Fu HZ, Lei HM, et al. Chemical constituents from the leaves of *Koeleria panichlata* Laxm. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1999, 34: 457-462.
- [5] Yang XF, Lei HM, Fu HZ, et al. Study on the flavonoids from the seeds of *Koeleria panichlata* Laxm. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 2000, 35: 208-211.
- [6] Yang XF, Lei HM, Fu HZ, et al. Chemical constituents from the seeds of *Koeleria panichlata* Laxm. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 2000, 35: 279-283.
- [7] Yu DQ, Yang JS. *Analytical Chemical Handbook Vol 7* (分析化学手册: 第7卷) [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1999: 367, 799, 902.