

白蒺藜果实的化学成分研究

王如意 陈 光 喻长远*

(北京化工大学 生命科学与技术学院, 北京 100029)

摘 要: 采用硅胶柱层析、凝胶柱层析从白蒺藜(*Tribulus terrestris* L.)醇提液正丁醇萃取层中分离纯化得到 8 个化合物,运用核磁共振、质谱等光谱方法鉴定结构分别为:N-对羟基苯乙酮基-3-甲氧基-4-羟基取代桂皮酰胺(I),槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷(II),3'-甲氧基-槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷(III),3'-甲氧基-槲皮素-3-O- β -D-龙胆二糖苷(IV),海柯皂苷元-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1-4)- β -D-吡喃半乳糖苷(V),海柯皂苷元-3-O- β -D-吡喃半乳糖基-(1-2)-[β -D-木糖基(1-3)]- β -D-吡喃葡萄糖基-(1-4)- β -D-吡喃半乳糖苷(VI),苯甲酸(VII),尿嘧啶核苷(VIII)。其中化合物IV, VII, VIII为首次从该植物中分离得到,也是首次从该属植物中分离获得。

关键词: 白蒺藜; 皂苷; 黄酮; 生物碱; 苯甲酸; 尿嘧啶核苷

中图分类号: R284.2

引 言

白蒺藜(*Tribulus terrestris* L.),蒺藜科蒺藜属植物,是一味临床上广泛应用的中药,我国古代药书记载其具有平肝解郁,祛风活血,明目,止痒等功效^[1]。现代中药提取分离和药理学研究表明,白蒺藜中的甾体皂苷类物质是其主要药效成分,具有改善心血管循环,调节脂肪代谢,及抗菌、抗衰老、壮阳等作用^[2]。

1 材料与仪器

ZCX-II型柱层析硅胶,200~300目,青岛海洋化工有限公司;GF254型薄层层析硅胶,分析纯,青岛海洋化工有限公司;聚酰胺薄膜,10 cm×20 cm,浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂;ODS-A,12 nm, S-50 μ m, AA12S50, YMC CO., LTD, Japan。白蒺藜,2006年购自河北,为白蒺藜的干燥果实。

Waters Quattro Premier XE 质谱仪,美国 Waters;AV600型超导体核磁共振仪,德国 Bruker。

2 白蒺藜中化合物的提取分离

白蒺藜干燥果实约 20 kg,破碎后分 20 批次用

70%乙醇回流提取 2 次,提取液浓缩后依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取,得到石油醚部分、氯仿层部分、乙酸乙酯层部分、正丁醇层部分(200 g)和水层部分。

取 150 g 正丁醇层浸膏,拌入 150 g 硅胶,用三氯甲烷-甲醇(体积比分别为 50:1,30:1,20:1,10:1,5:1,2:1,1:1)梯度洗脱,分别得到正丁醇层 50:1,30:1,20:1,10:1,5:1,2:1,1:1 部分。

10:1 部分,经硅胶柱层析,二氯甲烷-甲醇梯度洗脱(体积比分别为 50:1,30:1,20:1,10:1,5:1),每 100 mL 为 1 份,从第 24,25,26 份中均得到化合物 I(约 500 mg)。

5:1 部分,经硅胶柱层析,三氯甲烷-甲醇梯度洗脱(体积比分别为 50:1,30:1,20:1,10:1,5:1),每 100 mL 为 1 份,再分别用 ODS, LH-20 柱上柱并用甲醇-水系统洗脱,纯化得化合物 II(约 150 mg), III(约 80 mg), IV(约 100 mg)。

2:1 及 1:1 部分,经硅胶柱层析,三氯甲烷-乙醇-水梯度洗脱(体积比分别为 50:1,30:1,20:1,10:1,5:1;水适量),每 100 mL 为 1 份,再分别用 ODS, LH-20 柱上柱并用甲醇-水系统洗脱,纯化得化合物 V(约 300 mg), VI(3.20 g)及 VII(约 800 mg)。

20:1 部分,经硅胶柱层析,三氯甲烷-无水乙醇梯度洗脱(体积比分别为 50:1,30:1,20:1,10:1,5:1),每 100 mL 为 1 份,再分别用 ODS, LH-20 柱上柱并用甲醇-水系统洗脱,纯化得化合物 VIII(约 400 mg)。

收稿日期: 2008-12-23

第一作者: 男,1983 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: yucy@mail.buct.edu.cn

3 化合物结构鉴定

3.1 生物碱类

化合物 I 微黄色针晶(甲醇), mp. 218~220 °C。正离子电喷雾质谱的准分子离子峰为 350.4($M^+ + Na$) 和负离子电喷雾质谱准分子离子峰 326.3($M^+ - H$), 表明本品分子量为 327, 为单数, 初步推断此化合物为含氮化合物; 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.90(2H, $J = 4.5$ Hz, 4', 8'-H), 7.36(d, $J = 7.8$ Hz, 3-H), 7.17(1H, d, $J = 2.0$ Hz, 5-H), 7.02(1H, dd, $J = 3.3$ Hz, 9-H), 7.03(2H, d, $J = 3.3$ Hz, 5', 7'-H), 6.88(d, $J = 8.4$ Hz, 2-H), 6.81(1H, d, $J = 4.2$ Hz, 8-H), 4.65(2H, s, CO-CH₂-N), 3.82(3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) 数据见表 1。与文献报道^[3]的 terrestriamide 基本一致, 故鉴定为蒺藜酰胺, 即 N-对羟基苯乙酰基-3-甲氧基-4 羟基取代桂皮酰胺。

表 1 化合物 I 的 ^{13}C -NMR 数据

Table 1 ^{13}C -NMR chemical shift of compound I

C	δ	C	δ	C	δ	C	δ
1	127.00	6	122.09	1'	45.99	6'	162.87
2	111.40	7	139.86	2'	193.79	7'	115.84
3	148.31	8	119.15	3'	126.86	8'	130.83
4	148.82	9	166.14	4'	130.83	OCH ₃	56.04
5	116.13			5'	115.84		

3.2 黄酮类

化合物 II 黄色粉末, HCl-Mg 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, mp 220~222 °C, 1H -NMR(DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 6.19(1H, s, H-6), 6.40(1H, s, H-8), 7.58(1H, s, H-2'), 6.85(1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-5'), 7.58(1H, br, d, $J = 6.0$ Hz), 5.46(1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 12.63(1H, s, 5-OH); δ 5.25(2H, brs), 5.45(1H, brs) 为糖上的羟基信号, δ 5.46(1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1') 为糖上的端基质子信号, 高场区 δ 4.22(2H, brd), 3.59(1H, d, $J = 6.0$ Hz), 3.57(2H, m) 为糖上的其他质子信号。碳谱数据见表 2。以上光谱数据与文献^[4]对照, 基本一致, 故鉴定该化合物为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 III 黄色粉末, HCl-Mg 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 1H -NMR(DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 6.17(1H, s, H-6), 6.40(1H, s, H-8), 7.50(1H, s,

表 2 化合物 II, III, IV 的 ^{13}C -NMR 数据

Table 2 ^{13}C -NMR chemical shift of compound II, III, IV

C	II	III	IV	C	II	III	IV
2	156.79	156.94	156.91	Glc			
3	133.80	133.40	133.50	1	101.37	101.33	101.49
4	177.89	177.71	177.78	2	74.57	74.81	74.70
5	161.71	161.66	161.65	3	78.02	76.91	76.87
6	99.13	99.45	99.23	4	70.42	70.32	70.22
7	164.66	165.63	164.00	5	78.02	77.90	77.18
8	93.96	94.30	94.27	6	61.45	61.09	61.23
9	156.62	156.53	156.67				
10	104.41	104.14	104.49	Gal			
1'	121.63	121.58	121.47	1			103.61
2'	115.67	113.96	113.83	2			73.90
3'	145.27	147.37	147.39	3			76.74
4'	148.93	149.88	149.90	4			70.22*
5'	116.66	115.68	115.72	5			77.02
6'	122.05	122.48	122.59	6			68.27

* 重叠的碳信号

H-2'), 6.92(1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.50(1H, d, $J = 8.4$ Hz), 5.56(1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 12.58(1H, s, 5-OH); δ 5.06(2H, brs), 5.34(1H, brs) 为糖上的羟基信号, δ 5.56(1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1') 为糖上的端基质子信号, 高场区 δ 4.02(2H, brd), 3.84(1H, d, $J = 6.0$ Hz), 3.58(2H, m) 为糖上的其他质子信号。碳谱数据见表 1。对比化合物 II, 此化合物的碳谱多出一个 δ C56.16, 氢谱多出 3.38(3H, s, -OCH₃), 故该化合物为 3'-甲氧基-槲皮素-3-O-葡萄糖苷。

化合物 IV 黄色粉末, HCl-Mg 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 1H -NMR(DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 6.19(1H, s, H-6), 6.42(1H, s, H-8), 7.50(1H, s, H-2'), 6.92(1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.50(1H, d, $J = 8.4$ Hz), 5.51(1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 12.58(1H, s, 5-OH); δ 5.25(2H, brs), 5.36(1H, brs) 为糖上的羟基信号, δ 5.50(1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1') 为糖上的端基质子信号, 高场区 δ 4.07(2H, brd), 3.84(1H, d, $J = 6.0$ Hz), 3.57(2H, m) 为糖上的其他质子信号。碳谱数据见表 1。对比化合物 II, 此化合物的碳谱多出一个 δ C56.16, 氢谱多出 3.38(3H, s, -OCH₃)。而且此化合物糖区多出一个端基碳 δ C103.0 和其他 5 个糖的碳信号, 结合其中的 δ C68.0 碳信号, 故该化合物为 3'-甲氧基-槲皮素-3-

O-龙胆二糖苷。为首次从该植物、该属植物中分离得到。

3.3 皂苷类

化合物 V 白色粉末。¹H-NMR 谱显示 6 个糖端基质子, δ : 4.70 (1H, d, $J = 7.7$ Hz), 4.73 (1H, d, $J = 7.6$ Hz), 4.87 (1H, d, $J = 7.7$ Hz), 5.12 (1H, d, $J = 7.6$ Hz), 5.31 (1H, d, $J = 7.6$ Hz), 6.07 (1H, br, s)。¹³C-NMR 谱中 δ 108.87 为季碳峰, δ :

17.52, 16.02, 13.83, 11.96 为 4 个甲基峰, 推测为螺甾皂苷, δ 213.07 季碳显示分子中有羰基存在。化合物 V 的苷元部分各碳的化学位移, 与 saponin 3^[3]的各碳化学位移一致(如表 3 所示), 可确定苷元部分为海柯皂苷元。糖部分¹³C-NMR 谱与 saponin 3^[5]的糖部分碳化学位移对比, 基本一致。可确定化合物 V 为海柯皂苷元-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1-4)- β -D-吡喃半乳糖苷。

表 3 化合物 V, VI 的¹³C-NMR 数据
Table 3 ¹³C-NMR chemical shift of compound V, VI

C	saponin 3 ^[3]	V	cpd. 9 ^[4]	VI	C	saponin 3 ^[3]	V	cpd. 9 ^[4]	VI
1	36.55	36.25	36.5	36.00	Gal				
2	29.69	29.40	29.7	29.38	1'	107.10	105.49	102.2	102.13
3	76.78	76.61	78.4	78.43	2'	75.94	74.71	73.0	72.89
4	34.26	34.13	34.2	34.05	3'	78.71	78.81	75.7	75.92
5	44.31	44.19	44.4	44.16	4'	72.26	71.05	79.5	79.44
6	28.53	28.89	28.5	28.32	5'	78.50	77.20	75.2	75.30
7	31.73	31.54	31.7	31.53	6'	63.09	62.01	60.5	60.43
8	34.54	34.36	34.6	34.35	Glc				
9	55.43	55.16	55.3	55.24	1'	102.43	101.46	105.5	105.43
10	36.21	36.35	36.2	36.35	2'	73.06	71.78	81.0	81.07
11	37.93	37.87	37.9	37.73	3'	75.22	73.79	85.5	86.49
12	210.80	213.07	212.7	212.65	4'	80.80	79.64*	70.5	70.47
13	55.30	54.94	55.4	55.10	5'	75.45	74.20	77.3	77.45
14	55.48	55.45	55.8	55.65	6'	61.03	60.10	63.0	62.96
15	31.64	31.37	31.3	31.43	Xyl				
16	79.64	79.22	79.6	79.64	1'			104.7	104.67
17	54.23	53.61	54.2	54.01	2'			74.9	76.87
18	16.04	16.2	16.0	15.85	3'			77.5	78.34
19	11.50	11.96	11.6	11.46	4'			70.7	70.70
20	42.58	42.00	42.5	42.36	5'			67.2	67.11
21	13.88	13.83	13.8	13.68	Gal				
22	109.27	108.87	109.2	109.08	1'			105.3	105.25
23	31.73	31.15	31.6	31.18	2'			73.7	75.08
24	29.16	28.46	29.1	28.96	3'			73.9	74.79
25	29.95	30.22	30.5	30.28	4'			70.3	70.18
26	66.89	66.45	66.9	66.69	5'			77.3	77.30
27	17.26	17.52	17.2	17.08	6'			62.4	62.28

* 重叠的碳信号

化合物 VI 白色粉末。¹H-NMR 谱显示 6 个糖端基质子, δ : 4.68 (1H, d, $J = 7.5$ Hz), 4.70 (1H, d, $J = 7.3$ Hz), 4.86 (1H, d, $J = 7.3$ Hz), 5.10 (1H, d, $J = 7.4$ Hz), 5.35 (1H, d, $J = 7.4$ Hz), 6.17 (1H, br,

s)。¹³C-NMR 谱中 δ 109.08 为季碳峰, δ : 17.08, 115.85, 13.68, 11.46 为 4 个甲基峰, 推测为螺甾皂苷, δ 212.65 季碳显示分子中有羰基存在。化合物 VI 的苷元部分各碳的化学位移, 与化合物 9^[6]的

各碳化学位移一致(如表 3 所示),可确定苷元部分为海柯皂苷元。糖部分 ^{13}C -NMR 谱与化合物 9^[6]的糖部分碳化学位移对比,基本一致。可确定化合物 VI 为海柯皂苷元-3-O- β -D-吡喃半乳糖基(1-2)-[β -D-木糖基(1-3)]- β -D-吡喃葡萄糖基(1-4)- β -D-吡喃半乳糖苷。

3.4 其他

化合物 VII 白色针晶(氯仿-甲醇),mp:213~215 $^{\circ}\text{C}$, FeCl_3 - $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 反应阳性。与对照品对羟基苯甲酸共薄层, R_f 值一致。 ^1H -NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz), ^{13}C -NMR 数据与文献[7]基本一致,确定化合物 VII 为苯甲酸,为首次从该植物、该属植物中分离得到。

化合物 VIII 白色粉末,易溶于甲醇、水。在波长 254 nm 下显红色暗斑,碘化铋钾反应显阳性,提示该化合物含有氮,且具有共轭体系。 ^1H -NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz)谱中: δ 11.27(1H, brs, 3-NH)为氮上的活泼质子信号, δ 7.88(1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6)、5.64(1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-5)为 2 个相互耦合的烯氢质子信号, δ 5.06(2H, brs)、5.35(1H, brs)为糖上的羟基信号, δ 5.78(1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1')为糖上的端基质子信号,高场区 δ 4.02(2H, brd)、3.84(1H, d, $J = 6.0$ Hz)、3.55(2H, m)为糖上的其他质子信号。 ^{13}C -NMR(75 MHz, DMSO d_6)谱中: δ 163.36(C-4)、151.21(C-2)、141.19(C-6)、

102.20(C-5)为尿嘧啶的特征碳信号, δ 88.20(C-1')为糖的端基碳信号, δ 85.31(C-4')、74.00(C-3')、70.34(C-2')、61.33(C-5')为糖上的其他碳信号。上述理化性质及波谱数据与文献[8]对照基本一致,鉴定化合物 VIII 为尿嘧啶核苷,为首次从该植物、该属植物中分离得到。

参考文献:

- [1] 肖培根. 新编中药志[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [2] 李瑞海,李君玲,杨松松. 蒺藜总皂苷提取工艺研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2006,12(8):1-2.
- [3] 任渝江,陈海生,杨根金. 刺蒺藜果中一种新桂皮酰胺成分的分离和鉴定[J]. 药学学报,1994,29(3):204-206.
- [4] 张雁冰. 马桑叶中黄酮类化合物的分离提取及结构鉴定[J]. 中草药,2006,37(3):341-343.
- [5] Wu G, Jiang S H, Jiang F X, et al. Steroidal glycosides from *Tribulus terrestris*[J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(6): 1677-1681.
- [6] Wang Y, Othani K, Kasai R, et al. Steroidal saponins from fruits of *Tribulus terrestris*[J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(5): 1417-1422.
- [7] 王兴娜,杜建厂,谭仁祥,等. 担子菌黄卷缘茵的化学成分[J]. 中草药,2005,36(8):1126-1130.
- [8] 刘劲松,王刚,金家宏,等. 花生茎叶化学成分研究(II)[J]. 中草药,2008,39(5):664-666.

Chemical constituents of *Tribulus terrestris* L.

WANG RuYi CHEN Guang YU ChangYuan

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Silica gel column chromatography, gel column chromatography and thin layer chromatography have been used to separate and purify compounds from the alcohol extract of *Tribulus terrestris*. Eight compounds were isolated and their structures were identified as terrestriamide(I), quercetin-3-O- β -D-glucoside(II), 3'-methoxy-quercetin-3-O- β -D-glucoside(III), 3'-methoxy-quercetin-3-O- β -D-gentiobioside(IV), hecogenin -3-O- β -D-glucopyranosyl (1-4)- β -D-galactopyranoside(V), hecogenin-3-O- β -D-galactopyranoside (1-2)-[β -D -xylopyranosyl(1-3)]- β -D-glucopyranosyl (1-4)- β -D-galactopyranoside(VI), benzoic acid(VII), and uridine(VIII), respectively, by comparison of their spectral data with those reported in the literatures. Among them, compounds IV, VII, and VIII were isolated from the genus *Tribulus* for the first time.

Key words: *Tribulus terrestris* L.; saponins; flavonoid; alkaloid; benzoic acid; uridine