·化学成分研究·

玉叶金花化学成分研究

张　颖[1,2]，李　嘉[1,2]，姜平川[1,2]（1. 广西壮族自治区中医药研究院化学所，广西 南宁 530022；2. 广西中药质量标准研究重点实验室，广西 南宁 530022）

摘要：目的　研究玉叶金花 *Mussaenda pubescens*.的化学成分。**方法**　采用硅胶、sephadex　LH-20、ODS 柱色谱等方法进行分离纯化，根据理化性质及波谱数据鉴定化合物的结构。**结果**　从玉叶金花正丁醇萃取部位分离鉴定了 7 个三萜皂苷类成分，分别为 3β，19α-dihydroxyolean-12-en-28-oic acid（28→1）-β-D-glucopyranosyl ester(1)，mussaendoside R(2)，mussaendoside V(3)，mussaendoside M(4)，mussaendoside Q(5)，mussaendoside G(6)，mussaendoside U(7)。**结论**　化合物 1 为首次从该植物中分离得到。

关键词：玉叶金花；化学成分；三萜皂苷
中图分类号：R284.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1003-9783(2013)03-0278-04
doi：10.3969/j.issn.1003-9783.2013.01.019

Studies on Chemical Constituents from *Mussaenda pubescens.*

ZHANG Ying[1,2]，LI Jia[1,2]，JIANG Pingchuan[1,2](1. Department of Chemistry，Guangxi Institute of Chinese Medicine & Pharmaceutical Science，Nanning 530022 Guangxi，China；2. Guangxi Key Laboratory of the Quality Standard of Traditional Chinese Medicine，Nanning 530022 Guangxi，China)

Abstract：Objective　To study the chemical constituents from the whole plants of *Mussaenda pubescens*. **Methods**　The chemical constituents from the whole plants of *Mussaenda pubescens*. were isolated and purified by silica column chromatography，ODS and Sephadex LH-20 column chromatography. Their structures were elucidated by chemical and spectral analysis. **Results**　Seven compounds were obtained from n-BuOH-soluble fraction，and they were identified as 3β，19α-dihydroxyolean-12-en-28-oic acid（28→1）-β-D-glucopyranosyl ester（1），mussaendoside R(2)，mussaendoside V(3)，mussaendoside M(4)，mussaendoside Q(5)，mussaendoside G(6) and mussaendoside U(7). **Conclusion**　Compound(1) has been obtained from the plant of *Mussaenda pubescens*. for the first time.

Keywords：*Mussaenda pubescens*.；Chemical constituents；Triterpenoid saponins

玉叶金花为茜草科植物玉叶金花 *Mussaenda pubescens* Ait.f. 的干燥茎、根，具有清热解暑、凉血解毒的功效。广西各地有产，主要用于治疗感冒、中暑、肾炎水肿、咽喉肿痛、支气管炎等病症[1]。化学成分研究表明[2-7]玉叶金花主要含有萜类、三萜皂苷类等成分。药理研究表明，玉叶金花的水提液及正丁醇萃取部分对小鼠具有终止妊娠的作用[8]，玉叶金花水提物的冻干粉对呼吸道合胞病毒细胞(RSV)具有抑制作用[9]。本文对玉叶金花的正丁醇萃取部位进行深入系统地研究，共分离出 7 个三萜皂苷类成分，并对其进行结构解析，现报道如下。

1　材料、仪器与试剂

Bruker，ACF-500 NMR(TMS 内标，瑞士 Bruker 公司)；安捷伦 1100 系列 ESI-MS 液质联用仪；IR(Brucker Tensor 27)；硅胶 GF 254、柱色谱用硅胶

收稿日期：2012-12-26
作者简介：张颖，女，助理研究员，研究方向：中药化学成分的研究。Email：ying_zi_0505@163.com。
基金项目：广西壮族自治区科技厅项目(桂科能 12239004-2)。

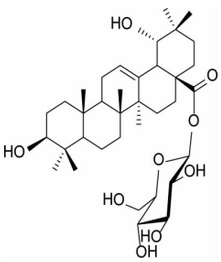
(100–200 目，青岛海洋化工厂)；D101 型大孔树脂(沧州宝恩公司)；ODS (40–63 lm，Fuji)；Sephadex LH–20(Pharmacia)。其他试剂均为分析纯。

玉叶金花药材购自广西玉林药材市场，经本所何开家主任中药师鉴定为玉叶金花 *Mussaenda pubescens* Ait.f.的干燥全草。

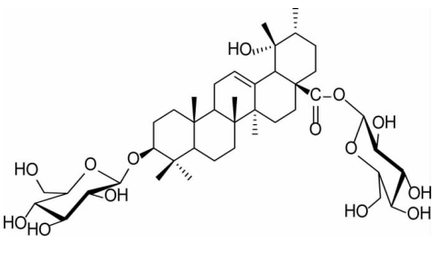
2 方法与结果

2.1 提取分离 玉叶金花全草(4.0 kg)粉碎成粗粉，用 60 %乙醇加热回流提取 3 次，每次 2 h，滤过，减压浓缩得浸膏。将浸膏用水混悬后依次用乙酸乙酯、正丁醇萃取，得正丁醇萃取浸膏 54 g。

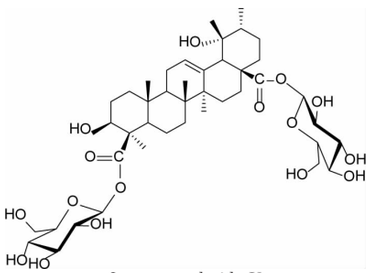
取正丁醇萃取物 54 g，水充分溶解，过滤，滤液上 D101 型大孔树脂柱，采用水、20 %乙醇、40 %乙醇、60 %乙醇、90 %乙醇依次冲洗，合并 60 %乙醇和 90 %乙醇部分，回收乙醇得浸膏 32 g。拌样湿法上硅胶柱，采用乙酸乙酯 – 甲醇系统梯度洗脱，收集各馏分。流份 Fr.7–8 经硅胶柱色谱，Sephadex LH–20、ODS 柱色谱分离纯化得化合物 1(22 mg)；流份 Fr.13–15 经 Sephadex LH–20、ODS 柱色谱分离纯化得化合物 2(70 mg)，化合物 3(12 mg)；流份 Fr.17–20 经 Sephadex LH–20、ODS 柱色谱分离纯化得化合物 4(39 mg)，化合物 5(32 mg)；流份 Fr.22–24 经 Sephadex LH–20、ODS 柱色谱分离纯化得化合物 6(35 mg)；流份 Fr.27–30 经 Sephadex LH–20、ODS 柱色谱分离纯化得化合物 7(18 mg)，化学结构见图 1。



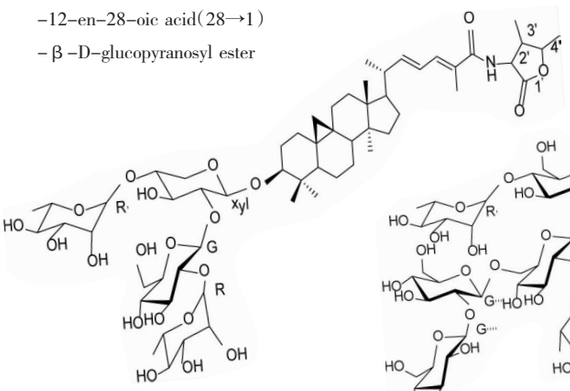
1. 3β，19α–dihydroxyolean–12–en–28–oic acid(28→1)–β–D–glucopyranosyl ester



2. mussaendoside R

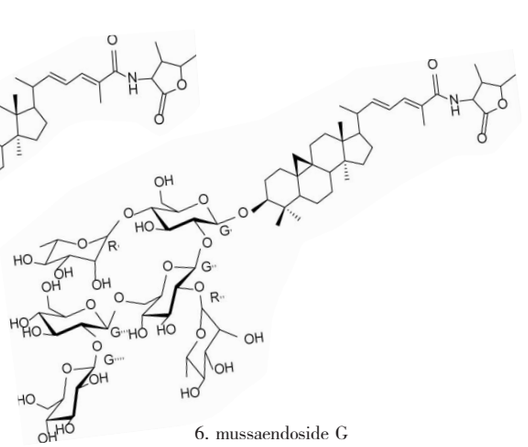


3. mussaendoside V

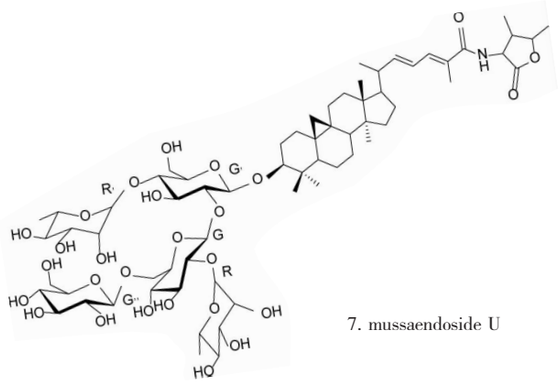


4. mussaendoside M

5. mussaendoside Q



6. mussaendoside G



7. mussaendoside U

图 1 化合物 1–7 的化学结构

Figure 1 Structures of compounds 1~7 isolated from *Mussaenda pubescens*.

2.2 结构鉴定

化合物 1：白色粉末，10 %硫酸乙醇显色呈紫红色斑点。[α]D+32.12°(c=1.10，MeOH)；uv λmax (MeOH)205 nm；ESI–MS m/z 657[M+Na]$^+$，$C_{36}H_{58}O_9$。^{1}HNMR (500MHz，pyridine–d5)：6.39(1H，d，8.0Hz，G_1–H)，5.52 (1H，s，H–12)，3.60(1H，d，3.0Hz，H–19)，3.54(1H，brs，H–18)，3.43(1H，d，10.0Hz，H–3)，1.63(3H，S，H–29)，1.22(3H，S，H–27)，1.18 (3H，S，H–23)，1.14(3H，S，H–30)，1.04(3H，S，H–25)，0.96(3H，S，H–24)，0.88(3H，S，H–26)；^{13}CNMR(125MHz，pyridine–d5)：δ177.3(C–28)，144.3 (C–13)，123.3(C–12，overlap)，81.2(C–19)，78.2

(C-3)，46.6(C-17)，44.7(C-18)，42.2(C-14)，40.3(C-8)，39.5(C-4)，38.9(C-1)，37.6(C-10)，35.6(C-20)，29.0(C-29)，28.8(C-23)，25.0(C-27)，24.7(C-30)，24.2(C-11)，19.1(C-6)，17.7(C-26)，16.5(C-24)，15.6(C-25)，96.0(G_1-C)，74.2(G_2-C)，79.0(G_3-C)，71.2(G_4-C)，79.3(G_5-C)，62.4(G_6-C)。由144.3(C-13)与123.3(C-12)得化合物1为olean-12-ene构型，H-18与H-19的偶合常数$J_{ax/eq}$=3.0 Hz说明19-OH为α构型。以上数据与文献报道基本一致[10-11]，故鉴定化合物为3β，19α-dihydroxyolean-12-en-28-oic acid(28→1)-β-D-glucopyranosyl ester。

化合物2：白色粉末，10 %硫酸乙醇溶液显色呈紫红色斑点。ESI-MS m/z 819 $[M+Na]^+$，$C_{42}H_{68}O_{14}$，^{1}HNMR(500MHz，pyridine-d5)：6.29(1H，d，8.1Hz，G'$_1$-H)，4.92(1H，d，7.7Hz，G1-H)，3.36(1H，m，H-3)，2.92(1H，brs，H-18)，0.87(3H，S)，1.00(3H，S)，1.05(3H，S)，1.18(3H，S)，1.29(3H，d，6.9Hz，H-30)，1.40(3H，S)，1.70(3H，S，H-29)；^{13}CNMR(125MHz，pyridine-d5)：δ177.1(C-28)，139.3(C-13)，128.5(C-12)，89.1(C-3)，72.7(C-19)，756.0(C-5)，54.5(C-18)，48.7(C-17)，47.7(C-9)，42.2(C-20)，40.6(C-8)，38.0(C-1)，37.0(C-10)，33.5(C-7)，29.3(C-15)，27.1(C-27)，26.7(C-2)，24.1(C-11)，18.8(C-6)，28.3(C-23)，24.7(C-29)，17.5(C-25)，17.1(C-30)，16.8(C-26)，15.7(C-24)，107(G1-C)，95.9(G'$_1$-C)，79.3(G_3-C)，79.0(G'$_3$-C)，78.8(G_5-C)，78.3(G'$_5$-C)，1.9(G_4-C)，71.3(G'$_4$-C)，75.8(G_2-C)，74.1(G'$_2$-C)，63.1(G_6-C)，62.4(G'$_6$-C)。以上数据与文献报道基本一致[2]，故鉴定化合物为mussaendoside R。

化合物3：白色粉末，10 %硫酸乙醇溶液显色呈紫红色斑点。ESI-MS m/z 825 $[M-H]^-$，$C_{42}H_{66}O_{16}$，^{1}H NMR(500 MHz，pyridine-d5)：6.32(1H，d，7.5Hz，G_1-H)，6.24(1H，d，7.6Hz，G'$_1$-H)，5.26(1H，brs，H-12)，3.38(1H，m，H-3)，2.91(1H，s，H-18)，1.05(3H，d，6.4 Hz，H-30)，1.74(3H，S)，1.67(3H，S)，1.39(3H，S)，1.23(3H，S)，1.22(3H，S)；^{13}CNMR(125MHz，pyridine-d5)：δ177.0 (C-28)，δ176.3(C-24)，139.2 (C-13)，128.6 (C-12)，78.5(C-3)，72.7(C-19)，57.5(C-5)，54.5(C-18)，50.2(C-4)，48.8(C-17)，47.4(C-9)，42.3(C-14)，42.2(C-20)，40.4(C-8)，40.1(C-1)，38.0(C-10)，37.7(C-22)，29.2(C-15)，29.0(C-2)，20.9(C-6)，27.1(C-29)，24.5(C-27)，24.4(C-23)，17.3(C-26)，16.7(C-30)，14.2(C-25)，95.8(G_1-C，G'$_1$-C，overlap)，79.2(G_3-C，G'$_3$-C，overlap)，78.9(G5-C，G'$_5$-C，overlap)，71.9(G_4-C)，71.3 (G'$_4$-C)，74.2 (G_2-C，G'$_2$-C，overlap)，62.6(G_6-C)，62.5(G'$_6$-C)。以上数据与文献报道基本一致[3]，故鉴定为mussaendoside V。

化合物4：白色粉末，10 %硫酸乙醇溶液显色呈紫红色斑点。ESI-MS m/z 1175 $[M+Na]^+$，$C_{59}H_{93}NO_{21}$，^{1}H NMR(500 MHz，pyridine-d5)：9.21(1H，d，5.0 Hz，NH)，7.28(1H，d，11Hz，H-24)，6.46 (1H，m，H-23)，5.87(1H，d，7.5 Hz，G_1-H)，5.60(1H，m，H-22)，3.51(1H，m，H-3)，2.21(3H，s，H-26)，1.32(3H，s)，1.16(3H，d，6.5Hz，4'-CH_3)，1.08(3H，s)，1.03(3H，s)，0.87(3H，s，H-18)，0.85(3H，d，6.5 Hz，3'-CH_3)；^{13}C NMR (125 MHz，pyridine-d5)：δ176.3(C-1')，δ171.3(C-27)，148.5(C-22)，129.6(C-25)，135.4(C-24)，123.7(C-23)，89.9(C-3)，39.1(C-3')，5.9(C-2')，49.6(C-14)，48.1(C-5)，48.5(C-8)，41.8(C-20)，29.2(C-16)，27.1(C-11)，26.7(C-7)，26.6(C-10)，26.5(C-28)，21.6(C-6)，20.4(C-9)，20.3(C-21)，19.9(C-30)，18.9(C-18)，16.0(4'-CH_3)，15.8(C-29)，14.0(C-26)，8.7(3'-CH_3)，106.1(xyl$_1$-C)，102.5(G_1-C)，102.4(R'1-C)，100.1(R_1-C)，79.8 (G2-C)，79.1 (xyl$_2$-C)，72.8(R'$_2$-C，R_2-C，overlap)，63.7 (G_6-C)，19.7 (R'$_6$-C)，19.1(R_6-C)。以上数据与文献报道基本一致[4]，故鉴定为mussaendoside M。

化合物5：白色粉末，10 %硫酸乙醇溶液显色呈紫红色斑点。ESI-MS m/z 1220$[M+Na]^+$，$C_{60}H_{95}NO_{23}$，^{1}H NMR (500 MHz，pyridine-d5)：9.11 (1H，d，7.5Hz，NH)，7.30(1H，d，10.9Hz，H-24)，6.43(1H，m，H-23)，5.80(1H，m，H-22)，5.67(1H，dd，7.5 Hz，7.5Hz，H-2')，3.00(1H，m，H-20)，2.90(1H，m，H-3')，2.11(3H，s，H-26)，1.38(3H，s)，1.16(3H，d，6.5Hz，4'-CH_3)，1.08 (3H，s)，1.01(3H，s)，0.85 (3H，d，6.5Hz，3'-CH_3)；^{13}C NMR(125 MHz，pyridine-d5)：δ175.7 (C-1')，δ170.8(C-27)，149.1(C-22)，135.0(C-24)，128.8(C-25)，123.5(C-23，overlap)，89.6(C-3)，77.1(C-4')，63.5(C-18)，50.6(C-14)，49.8(C-13)，41.4(C-4)，41.2(C-20)，38.2(C-3')，36.0(C-1)，26.0(C-2)，15.3(C-30)，15.5(4'-CH_3)，13.4(C-26)，8.1(3'-CH_3)，104.6(G'$_6$-C)，102.8(R'$_1$-C)，102.2(G_1-C)，102.0(R_1-C)，79.4(G'$_2$-C)，78.4(G_2-C)，76.4(G'$_5$-C)，70.7(R'$_5$-C)，69.6(R_5-C)，64.7(G_6-C)，61.6(G'$_6$-C)，18.7(R'$_6$-C)，19.1(R_6-C)。以上数据与文献报道基本一致[5]，故鉴定为mussaendoside Q。

化合物6：白色粉末，10 %硫酸乙醇溶液显色呈

紫红色斑点。ESI-MS m/z 1366 [M+Na]$^+$，$C_{66}H_{105}NO_{27}$，^{1}H NMR（500MHz，pyridine-d5）：9.14（1H，d，7.6Hz，NH），7.27（1H，d，10.9Hz，H-24），6.43（1H，m，H-23），5.69（1H，m，H-22），2.91（1H，m，H-3'），2.20（3H，s，H-26），1.21（3H，s），1.16（3H，d，6.5Hz，4'-CH_3），0.48（1H，brs，H-19β），0.22（1H，brs，H-19α）；^{13}C NMR（125MHz，pyridine-d5）：δ175.7（C-1'），δ170.7（C-27），148.0（C-22），134.9（C-24），129.1（C-25），123.5（C-23，overlap），90.0（C-3），55.5（C-2'），52.1（C-17），49.3（C-14），48.1（C-8），47.7（C-5），45.7（C-13），41.5（C-4），41.3（C-20），38.7（C-3'），35.8（C-15），33.1（C-12），32.2（C-1），26.6（C-11），26.5（C-10），26.3（C-7），26.2（C-29），21.2（C-6），20.0（C-9），19.8（C-21），19.5（C-30），18.5（C-18），15.6（C-28），15.5（4'-CH_3），13.5（C-26），8.1（3'-CH_3），105.2（G''$_1$-C），104.9（G'$_1$-C），102.8（R'$_1$-C），79.5（G'$_2$-C），75.4（G''$_2$-C），70.7（G_6-C），69.6（R_5-C），62.9（G''$_6$-C），61.6（G'$_6$-C），19.1（R_6-C），18.7（R'$_6$-C）。以上数据与文献报道基本一致[6]，故鉴定为 mussaendoside G。

化合物 7：白色粉末，10 %硫酸乙醇溶液显色呈紫红色斑点。ESI-MS m/z 1529 [M+Na]$^+$，$C_{72}H_{115}NO_{32}$，^{1}H NMR（500MHz，pyridine-d5）：9.14（1H，d，7.6Hz，NH），7.27（1H，d，10.9Hz，H-24），6.40（1H，s，R''$_1$-H），5.81（1H，brs，R'$_1$-H），5.77（1H，d，7.5Hz，G''$_1$-H），5.70（1H，m，H-2'），5.35（2H，m，G'''$_6$-H，G''''$_6$-H，overlap），4.87（1H，d，7.6Hz，G'$_1$-H），3.46（1H，m，H-3），2.20（3H，s，H-26），1.86（1H，d，6.0Hz，R''$_6$-H），1.69（1H，d，6.0Hz，R'$_6$-H），1.46（3H，s，H-29），1.26（3H，s，H-28），1.16（3H，d，6.5Hz，4'-CH_3），0.97（6H，s，H-21，H-18），0.87（6H，s，H-30，3'-CH_3），0.52（1H，brs，H-19β），0.26（1H，brs，H-19α）；^{13}C NMR（125MHz，pyridine-d5）：δ175.7（C-1'），δ170.7（C-27），129.2（C-25），148.0（C-22），134.8（C-24），123.6（C-23，overlap），90.5（C-3），77.1（C-4'），55.5（C-2'），52.1（C-17），49.3（C-14），48.1（C-8），47.8（C-5），45.7（C-13），41.4（C-4），41.3（C-20），38.7（C-3'），21.3（C-6），19.8（C-9），26.2（C-29），19.9（C-21），19.5（C-30），15.5（4'-CH_3），15.6（C-28），13.5（C-26），8.1（3'-CH_3），106.5（G''''$_1$-C），105.1（G'$_1$-C），102.9（G'''$_1$-C），102.8（R'$_1$-C），102.3（R''$_1$-C），101.9（G''$_1$-C），84.7（G'''$_2$-C），79.3（G''$_2$-C），78.5（G'$_2$-C），76.5（G''''$_2$-C），72.5（R'$_2$-C，R''$_2$-C，overlap），70.7（G_6-C），62.5（G'''$_6$-C），62.3（G''''$_6$-C），61.6（G'$_6$-C）。以上数据与文献报道基本一致[3]，故鉴定为 mussaendoside U。

3 讨论

三萜皂苷化合物是玉叶金花药材的主要成分，本文采用大孔树脂、硅胶、反相硅胶、葡聚糖凝胶 LH-20 等柱色谱技术对玉叶金花的正丁醇萃取部位进行全面系统的研究。在研究过程中发现，mussaendoside R 与 V 母核相同，并且均含有两个单糖结构，仅连接糖的位置不同，两者极性相似；mussaendoside M、G、Q、U 含有 4-6 个单糖结构，极性较大，分离纯化具有较大难度，同时氢谱、碳谱的高场信号重叠严重，结构鉴定具有较大的难度。目前，玉叶金花在中成药中已得到广泛地应用，具有清热解暑、凉血解毒的功效，但是玉叶金花三萜皂苷的药理活性研究较少，本研究结果丰富了玉叶金花的化学成分，为进一步对其进行药理活性研究提供基础，具有重要意义。

参考文献：

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海：上海科学技术出版社，1986：176.

[2] Zhao WM，Xu JP，Qin GW，et al. Saponins from *Mussaenda pubescens*[J]. Phytochemistry，1995，39（1）：191-193.

[3] Zhao WM，Wolfender JL，Hostettmang K，et al. Triterpenes and triterpenoid saponins from *Mussaenda pubescens* [J]. Phytochemistry，1997，45(5)：1073-1078.

[4] Xu JP，Xu RS，Luo Z，et al. Mussaendosides M and N，new saponins from *Mussaenda pubescens* [J]. Journal of natural products，1992，55(8)：1124-1128.

[5] Zhao WM，Xu JP，Qin GW，et al. New triterpenoid saponins from *Mussaenda pubescens* [J]. Journal of natural products，1994，57（12）：1613-1618.

[6] Zhao WM，Xu RS，Qin GW，et al. Saponins from *Mussaenda pubescens* [J]. Phytochemisthy，1996，42(4)：1131-1134.

[7] Zhao WM，Yang GJ，Xu RS，et al. Three monoterpenes from *Mussaenda pubescens* [J]. Phytochemistry，1996，41(6)：1553-1555.

[8] Qin GW，Xu RS. Recent advances on bioactive natural products from chinese medicinal plants [J]. Med Res Rev，1998，18(6)：375-382.

[9] Li YL，Ooi LSM，Wang H，et al. Activities of medicinal herbs traditionally used in southern mainland China [J]. Phytother Res，2004，18：718-722.

[10] Doddrell DM，Khong PW，Lewis KG. The stereochemical dependence of 13C chemical shifts in olean-12-enes and urs-12-enes as aid to structural assignment [J]. Tetrahedron Letters，1974，27：2381-2384.

[11] Blia AR，Palme E，Catalano S，et al. New triterpenoid saponins from the roots of *Potentilla tormentilla*[J]. Journal of natural products，1994，57(3)：333-338.

（编辑：宋威）