

筒鞘蛇菰的化学成分(I)[△]

西南林学院植化室(昆明 650224)

沈小玲* 胡英杰

中国科学院昆明植物研究所

沈月毛 木全章

摘 要 从筒鞘蛇菰的乙醇提取物中分离并鉴定了 4 个化合物,即松柏甙(coniferin, I),甲基松柏甙(methylconiferin, II),β-谷甾醇(III)和乙酸羽扇豆醇酯(lupeol acetate, IV),其中 II 为新化合物。

关键词 筒鞘蛇菰 松柏甙 甲基松柏甙

筒鞘蛇菰 *Balanophora involucrate* Hook. f. 又名鹿仙草,是蛇菰科蛇菰属草本寄生植物,具解毒,健胃理气,清热利湿功效,民间用于治疗胃气疼、黄疸、痔疮、风湿关节炎及心悸等症^[1]。其化学成分未见报道。我们从其乙醇提取物中分离并鉴定了 4 个化合物。分别为松柏甙(coniferin, I),甲基松柏甙(methylconiferin, II),β-谷甾醇(β-sitosterol, III),乙酸羽扇豆醇酯(lupeol acetate, IV)。其中,乙酸羽扇豆醇酯系首次从该属植物中分到,甲基松柏甙为新天然化合物。

I 为白色针状细晶,分子式 C₁₆H₂₂O₈。¹³C-NMR 谱中,δ(CD₃SOCD₃) 100.5, 77.0, 76.8, 73.3, 69.8, 60.8ppm 的信号显示一个 D-葡萄糖基的存在,低场出现的 8 个 SP² 碳吸收及 δ61.7ppm 的 CH₂ 信号说明该化合物为苯丙烯醇类的葡萄糖甙。¹H-NMR 谱中,δ6.98(1H, s), 6.98(1H, d, J=8.2Hz), 6.84(1H, d, J=8.2Hz) 的 3 个芳烃质子信号表明苯环的 1,2,4-三取代;δ6.43(1H, dt, J=15.7Hz), 6.22(1H, d, J=15.9, 5.2Hz) 的 2 个 SP² 碳上质子说明反式双键的存在;δ4.83(1H, d, J=7.3Hz) 的端氢信号指示糖甙的 β 型。δ3.76 的 OCH₃ 为苯环上取代基。由此 I 初步定为松柏甙。I 与已知松柏甙 NMR 谱数据比较^[2],二者是一致的。I 的结构最后确定为松柏甙。

II 为白色针状细晶,分子式 C₁₇H₂₄O₈。I 的 UV, IR 光谱与松柏甙几乎完全一样,其 NMR 谱也相似,说明二者为同一类化合物。II 的¹H-NMR 及¹³C-NMR 谱均显示比 I 多一个 OCH₃ 信号,由此说明 II 为松柏甙的甲基化物,在其¹³C-NMR 谱(C₅D₅N)中,δ73.4, 62.6ppm 的 2 个 CH₂ 信号与 I 相比,有一个 CH₂ 向低场移动较多,说明甲基化发生在 CH₂OH 上,δ62.6ppm 的 CH₂OH 显然属于葡萄糖的 C₆-吸收,则 II 的甲基化发生在 C₃-OH 上,II 的结构确定为 3'-O-甲基松柏甙,简称甲基松柏甙。化合物 I 和 II 的化学结构式见图。

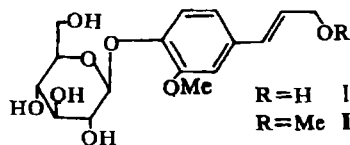


图 化合物 I 和 II 的化学结构式

1 仪器

IR-577 型分光光度计测定红外光谱, I, II, III 为 KBr 压片, IV 为液膜法。UV-210 A 型仪测紫外光谱;Brucker AM-450 型波谱仪测¹H-NMR, ¹³C-NMR 谱, TMS 作内标, C₅D₅N, CD₃SOCD₃, CDCl₃ 作溶剂。

2 提取和分离

筒鞘蛇菰干粉 1.9kg 用工业酒精浸泡 3 次,每次 24h,合并浸提液,浓缩至干,得乙醇

* Address: Shen Xiaoling, Department of Phytochemistry, Southwest College of Forestry, Kunming

△ 本项目为中科院昆明植物所植物化学开放实验室资助课题

粗提物 220g。将粗提取物用甲醇加热溶解，过滤，滤液浓缩至干得甲醇可溶物 160g。

甲醇可溶物经反复硅胶柱层析，氯仿-甲醇，石油醚-丙酮洗脱，得上述 4 个成分。

3 结构鉴定

晶 I : mp: 177~178℃, $[\alpha]_D^{20} - 68.3$ (c, 0.1, H₂O), C₁₆H₂₂O₈。UV λ_{max}^{EtOH} nm: 213.5, 258.5, 298。IR $\nu_{max} cm^{-1}$: 3390, 2900, 2870, 1600, 1580, 1510, 1450, 1080。¹HNMR δ (CD₃SOCD₃) ppm: 6.98 (1H, s, C₃-H), 6.98 (1H, d, J=8.2Hz, C₆-H), 6.84 (1H, d, J=8.2Hz, C₅-H), 6.43 (1H, d, J=15.7Hz, C₁-H), 6.22 (1H, dt, J=15.9, 5.0Hz, C₂-H), 4.83 (1H, d, J=7.3Hz, C₁-H), 4.08 (2H, brd, J=

4.9Hz, C₃'-2H), 3.76 (3H, s, C₂-OCH₃)。 ¹³CNMR 谱数据见表。

晶 I : mp: 167~169℃, $[\alpha]_D^{21} - 69.5$ (c, 0.1, H₂O), C₁₇H₂₄O₈。UV λ_{max}^{EtOH} nm: 214, 260, 294。IR $\nu_{max} cm^{-1}$: 3390, 2910, 2880, 1600, 1585, 1510, 1450, 1080。¹HNMR δ (C₅D₅N) ppm: 7.53 (1H, d, J=8.4Hz, C₆-H), 7.18 (1H, s, C₃-H), 7.04 (1H, d, J=8.4Hz, C₅-H), 6.67 (1H, d, J=15.9Hz, C₁'-H), 6.33 (1H, dt, J=15.9, 5.8Hz, C₂'-H), 5.64 (1H, d, J=7.3Hz, C₁'-H), 4.52 (1H, d, J=15.3Hz, C₆'-H), 4.39~4.13 (n, sugar-H), 4.09 (2H, d, J=5.8Hz, C₃'-2H), 3.75, 3.34 (s, 2 个 OCH₃)。 ¹³CNMR 谱数据见表。

表 1 化合物 I 和 II 的¹³CNMR 数据 (I -CD₃SOCD₃, II -C₅D₅N)

C	I	II	C	I	II
1	146.0 s	147.9 s	3'	61.7 t	73.4 t
2	149.1 s	150.5 s	1"	100.5 d	102.4 d
3	110.1 d	111.3 d	2"	73.2 d	75.0 d
4	131.3 s	132.4 s	3"	77.0 d	78.9 d
5	119.1 d	120.4 d	4"	69.8 d	71.5d J
6	115.7 d	116.9 d	5"	76.8 d	78.5 d
1'	128.9 d	132.1 d	6"	60.8 t	62.6 t
2'	128.5 d	125.6 d	OMe	55.8 s	56.4 s, 58.0 s

晶 II : mp: 137~138℃, $[\alpha]_D^{20} - 36.5$ (c, 0.1, CHCl₃), C₂₉H₅₀O。IR $\nu_{max} cm^{-1}$: 3420, 3030, 2960, 2930, 2860, 1640, 1460, 1375, 1060。经与 β -谷甾醇标准品对照确定为 β -谷甾醇。

晶 IV : mp: 124~126℃, $[\alpha]_D^{20} - 43.6$ (c, 0.1, CHCl₃), C₃₂H₅₂O₂。IR $\nu_{max} cm^{-1}$: 3030, 2920, 2870, 1740, 1635。经与乙酸羽扇豆醇酯的¹³CNMR 数据比较, 完全一致^[3], 故确定为乙酸羽扇豆醇酯。

致谢: 中国科学院昆明植物所植物化学开放实验室仪器室测试所有光谱。

参 考 文 献

1 吴征镒. 新华本草纲要(第二册). 上海: 上海科学技术出版社, 1991. 46
2 Sugiyama M, et al. Phytochemistry, 1993, 33(5): 1215
3 龚运淮. 天然有机化合物的¹³C 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1986. 138

(1995-01-27 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Involucrate

Balanophora (*Balanophora involucrata*) (I)

Shen Xiaoling, Shen Yuemao, et al

Four compounds were isolated from the plant *Balanophora involucrata* Hook. f.. Three of them were known compounds: coniferin (I), β -sitosterol (II) and lupeol acetate (IV). The other one was new, and named as methylconiferin. Its structure was determined by NMR spectra as 3'-O-methylconiferin (III).