

## 枸土化学成分的研究

新疆医学院药理学系(乌鲁木齐 830054) 帕丽达\*

日本神戸药科大学

棚桥孝雄

**摘要** 从台湾产枸土 *Fraxinus insularis* 叶中分得 2 个新的天然产物,经波谱方法分别鉴定为 insularoside-3'-O-β-D-glucoside(Ⅲ)和 insularoside-6"-O-β-glucosi-(3'→1)-β-D-glucoside(Ⅳ)。

**关键词** 枸土叶 insularoside-3'-O-β-D-glucoside insularoside-6"-O-β-glucosi-(3'→1)-β-D-glucoside

枸土 *Fraxinus insularis* Hesml 系木犀科植物,民间用于消炎,镇痛等。为了深入研究该植物成分,我们曾从其叶中分得 2 个裂环烯醚萜成分 insularoside(Ⅰ)和 insularoside-6"-O-β-D-glucoside(Ⅱ)<sup>[1,2]</sup>。本文在前报的基础上又对其所含的化学成分进行了系统的研究,又从中分得 2 种新的天然化合物,经波谱方法初步鉴定了其结构。

化合物Ⅲ:无定形粉末,溶于甲醇,其旋光度 -47°,根据<sup>1</sup>HNMR 显示在 δ7.53 ppm 有一个典型的 H-3 的裂环烯醚萜甙的特征吸收峰;δ4.78 ppm 有端基质子的吸收峰;δ1.81(dd)有一个次甲基的吸收,δ5.86(brs)有一个半缩醛氢(allylic acetal proton)的吸收,δ6.04(qd)烯氢(olefinic proton)吸收特征。这些信号和<sup>13</sup>CNMR 的数据表明Ⅲ和Ⅰ有类似的结构,但从<sup>13</sup>CNMR 中 90~110 ppm 区间有 δ100.5,74.2 外还有 δ105.3,78.2 两个峰,表明Ⅲ有 2 个糖单元,而 C<sub>3</sub> 位碳信号由 δ70.8 ppm 移至 87.6 的低场,提示 C<sub>3</sub> 位含有糖链。Ⅲ的<sup>13</sup>CNMR 谱数据与文献<sup>[1]</sup>中 insularide C 的<sup>13</sup>CNMR 谱数据比较可知,末端糖连在葡萄糖的 C<sub>3</sub> 位,由<sup>1</sup>HNMR 可明确归属各糖端基质子的共振信号,δ4.82 ppm(1 H, d, J = 8.0 Hz, glc-C-H), δ4.57

ppm(1 H, d, J = 8.0 Hz, glc-C-H),由偶合常数 J 值与糖端基 C 化学位移均表明:2 分子的糖均为葡萄糖,且为 β-构型。综上所述,Ⅲ的结构初步鉴定为 insularoside-3'-O-β-D-glucoside。

化合物Ⅳ:无定形粉末,溶于甲醇,旋光度 -73°。根据<sup>1</sup>HNMR 显示在 δ7.53 ppm 处有一个典型的 H-3 的裂环烯醚萜甙的特征吸收峰;δ4.78 ppm 有端基质子的吸收,δ1.61(dd)有一个次甲基的吸收,δ5.86(brs)有一个半缩醛氢的吸收,δ6.04(qd)烯氢吸收特征。这些信号和<sup>13</sup>CNMR 的数据表明Ⅳ同已知化合物Ⅰ有类似的结构,但从<sup>13</sup>CNMR 中 90~110 ppm 区间有 100.6,74.2 外,还有 103.0,74.9 和 105.3,75.6 3 个峰,表明Ⅳ有 3 个糖单元,而 C<sub>3</sub> 的碳信号由 78.0 ppm 移至 87.6 低场,提示 C<sub>3</sub> 位含有糖链,由 HR-SIMS 测得Ⅳ的分子量为 952,进一步表明Ⅳ有 3 分子的葡萄糖。Ⅳ的<sup>13</sup>CNMR 谱数据与文献<sup>[2]</sup>中 insularide-6"-O-β-D-glucoside C 的<sup>13</sup>CNMR 谱数据比较可知,末端糖连在葡萄糖的 C<sub>3</sub> 位。由<sup>1</sup>HNMR 可明确归属各糖端基质子的共振信号,δ4.83 ppm(1 H, d, J = 8.5 Hz, glc-C-H), δ4.99 ppm(1 H, d, J = 7.5 Hz, glc-C-H), δ4.58 ppm(1 H, d, J = 7.5

\* Address: Pa Lida, Department of Pharmacy, Xinjiang Medical College, Wulumuqi

帕丽达,1984年毕业于新疆医学院药理学系,学士学位。现在该院药理学系生药教研室从事于生药学的教学和科研工作。1993~1995年在日本神戸药科大学学习,在此期间主攻天然药物化学。1986年第3期《新疆医学院学报》上发表了“中药锁阳粉末鉴别”一文。1992年在新疆科技出版社出版的《新疆麻黄》一书中完成麻黄的组织解剖学工作。

Hz, glc-C-H), 由偶合常数  $J$  值与糖端基碳化学位移均表明: 3 分子糖均为葡萄糖, 且为  $\beta$ -构型。综上所述, IV 的结构初步鉴定为 insularoside-6''-O- $\beta$ -D-glucosyl-(3'→1)- $\beta$ -D-glucoside。化合物 I ~ IV 的化学结构式见图 1。

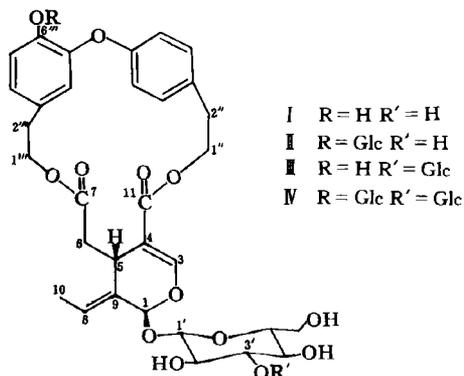


图 1 I ~ IV 的化学结构式

### 1 仪器和材料

生药原料来自台湾, 并由日本神户药科大学教授永仓直敬进行鉴定。熔点用德国 Boetius 熔点测定仪测定, 温度计未校正。紫外光谱用岛津自动分光光度计 UV-240 型; 红外光谱用岛津 Free-Ftir-8200 型; 核磁共振仪为 Varian VXR-500 (TMS 为内标); 旋光用日本分光 DIP-370 型旋光仪测定。

### 2 提取和分离

取枸杞叶 950 g, 用甲醇回流提取, 提取液减压浓缩除去叶绿素, 再用水提 3 次, 水提液用氯仿萃取, 得氯仿提取物。水相继用正丁醇萃取, 得正丁醇提取物 32.3 g。将此浸液进行 Flash Colum Chromatography Wakogel Lp-40  $C_{18}$  柱层析, 以甲醇-水 (35 : 62) 部分经 PHPLC (uoadasphere 5 $\mu$   $C_{18}$ -100A 水-甲醇 55 : 45) 得到 II (310 mg), IV (11.4 mg), 在甲醇-水 (50 : 50) 部分经 PHPLC (甲醇-水 48 : 52) 得到 I (337 mg) 和 III (22.4 mg)。

### 3 鉴定

化合物 III: 无定形粉末,  $[\alpha]_D^{22}$ -47° (c, 0.14, MeOH); UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  nm (log $\epsilon$ ): 233 (4.28), 273 (3.55)。IR  $\nu_{max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 3 560, 1 712, 1 622,

1 506, 1 076;  $^1H$ NMR ( $CD_3OD$ )  $\delta$ : 5.86 (1 H, brs,  $C_1$ -H), 7.54 (1 H, s,  $C_3$ -H), 3.79 (1 H, dd,  $J=11.0, 3.50$  Hz,  $C_5$ -H), 2.16 (1 H, dd,  $J=15.0, 11.0$  Hz,  $C_6$ -H), 2.31 (1 H, dd,  $J=15.0, 3.5$  Hz,  $C_6$ -H), 6.03 (1 H, qd,  $J=7.0, 1.0$  Hz,  $C_8$ -H), 1.61 (1 H, dd,  $J=7.0, 1.5$  Hz,  $C_{10}$ -H), 4.82 (1 H, d,  $J=8.0$  Hz,  $C_{11}$ -H), 3.27 (1 H, dd,  $J=9.0, 8.0$  Hz,  $C_{2'}$ -H), 3.39 (1 H, t,  $J=9.0$  Hz,  $C_{3'}$ -H), 3.32 (1 H, m,  $C_{5'}$ -H), 3.65 (1 H, dd,  $J=12.0, 6.0$  Hz,  $C_6$ -H), 3.86 (1 H, dd,  $J=12.0, 2.0$  Hz,  $C_6$ -H), 4.48 (1 H, ddd,  $J=11.0, 9.0, 3.5$  Hz,  $C_{1''}$ -H), 4.51 (1 H, ddd,  $J=11.0, 5.5, 4.0$ ,  $C_{1''}$ -H), 2.91 (1 H, ddd,  $J=14.5, 5.5, 3.5$  Hz,  $C_{2''}$ -H), 3.01 (1 H, ddd,  $J=14.5, 9.0, 4.5$  Hz,  $C_2$ -H), 7.20 (1 H, d,  $J=8.5$  Hz,  $C_{4''}$ -H), 6.84 (1 H, d,  $J=8.5$  Hz,  $C_{5''}$ -H), 6.84 (1 H, d,  $J=8.5$  Hz,  $C_{7''}$ -H), 7.20 (1 H, d,  $J=8.5$  Hz,  $C_{8''}$ -H), 4.02 (1 H, dt,  $J=11.0, 5.5$  Hz,  $C_{1''}$ -H), 4.27 (1 H, dt,  $J=11.0, 5.5$  Hz,  $C_{1''}$ -H), 2.75 (1 H, t,  $J=5.0$  Hz,  $C_{2''}$ -H), 6.52 (1 H, d,  $J=2.0$  Hz,  $C_{4''}$ -H), 6.92 (1 H, d,  $J=8.0$  Hz,  $C_{7''}$ -H), 6.77 (1 H, dd,  $J=8.0, 2.0$  Hz,  $C_{8''}$ -H), 4.57 (1 H, d,  $J=8.0$  Hz,  $C_{1''}$ -H), 3.40 (1 H, m,  $C_{5''}$ -H), 3.67 (1 H, dd,  $J=12.0, 6.0$  Hz,  $C_6$ -H), 3.89 (1 H, dd,  $J=12.0, 2.0$  Hz,  $C_6$ -H)。

$^{13}C$ NMR 数据见表 1。

化合物 IV: 无定形粉末,  $[\alpha]_D^{25}$ -73° (c, 0.18, MeOH), UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  nm (log $\epsilon$ ): 231 (4.27), 279 (3.29)。IR  $\nu_{max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 3 617, 1 716, 1 646, 1 508, 1 074; HR-SIMS  $m/z$ : 975.3103 [M+Na] $^+$ 。  $^1H$ NMR ( $CD_3OD$ )  $\delta$ : 5.86 (1 H, br,  $C_1$ -H), 7.54 (1 H, s,  $C_3$ -H), 3.79 (1 H, dd,  $J=11.0, 3.5$  Hz,  $C_5$ -H), 2.16 (1 H, dd,  $J=15.0, 11.0$  Hz,  $C_6$ -H), 2.31 (1 H, dd,  $J=15.0, 3.5$  Hz,  $C_6$ -H), 6.03 (1 H, qd,  $J=7.0, 1.0$  Hz,  $C_8$ -H), 1.61 (1 H, dd,  $J=8.5$  Hz,  $C_{10}$ -H), 4.83 (1 H, d,  $J=8.5$  Hz,  $C_{11}$ -H), 3.27 (1 H, dd,  $J=9.0, 8.5$ ,  $C_{2'}$ -H), 3.40 (1 H, t,  $J=9.0$  Hz,  $C_{3'}$ -H), 3.31 (1 H, m,  $C_{5'}$ -H), 3.61 (1

H, dd, J=12.0, 6.0 Hz, C<sub>6'</sub>-H), 3.87(1 H, dd, J=12.0, 2.0 Hz, C<sub>6'</sub>-H), 4.46(1 H, ddd, J=11.0, 9.0, 3.5 Hz, C<sub>1''</sub>-H), 4.54(1 H, ddd, J=11.0, 5.5, 4.0 Hz, C<sub>1''</sub>-H), 2.91(1 H, ddd, J=14.5, 5.5, 3.5 Hz, C<sub>2''</sub>-H), 3.02(1 H, ddd, J=14.5, 9.0, 4.5 Hz, C<sub>2''</sub>-H), 7.21(1 H, d, J=8.5 Hz, C<sub>4''</sub>-H), 6.96(1 H, d, J=8.5 Hz, C<sub>5''</sub>-H), 6.96(1 H, d, J=8.5 Hz, C<sub>7''</sub>-H), 7.21(1 H, d, J=8.5 Hz, C<sub>8''</sub>-H), 4.03(1 H, dt, J=11.0, 5.5 Hz, C<sub>1'</sub>-H), 4.27(1 H, dt, J=11.0, 5.5 Hz, C<sub>1'</sub>-H), 2.79(1 H, t, J=4.5

Hz, C<sub>2''</sub>-H), 6.56(1 H, d, J=2.0 Hz, C<sub>4''</sub>-H), 7.19(1 H, d, J=8.0 Hz, C<sub>7''</sub>-H), 6.88(1 H, dd, J=8.0, 2.0 Hz, C<sub>8''</sub>-H), 4.99(1 H, d, J=7.5 Hz, C<sub>1'''</sub>-H), 3.45(1 H, m, C<sub>5'''</sub>-H), 3.64(1 H, dd, J=12.0, 6.0 Hz, C<sub>6'''</sub>-H), 3.85(1 H, dd, J=12.0, 2.0 Hz, C<sub>6'''</sub>-H), 4.58(1 H, d, J=7.5 Hz, C<sub>1'''</sub>-H), 3.48(1 H, m, C<sub>5'''</sub>-H), 3.69(1 H, dd, J=12.0, 6.0 Hz, C<sub>6'''</sub>-H), 3.89(1 H, dd, J=12.0, 2.0 Hz, C<sub>6'''</sub>-H)。<sup>13</sup>CNMR 数据见表 1。

表 1 化合物 I ~ IV 的<sup>13</sup>CNMR 化学位移(ppm, CD<sub>3</sub>OD, TMS)

C 位	I	II	III	IV				
1	95.2	95.2	95.1	95.2				
3	155.4	155.4	155.3	155.3				
4	109.8	109.8	109.8	109.8				
5	31.4	31.4	31.4	31.4				
6	40.9	40.9	40.9	40.9				
7	172.7	172.6	172.7	172.5				
8	125.2	125.2	125.1	125.2				
9	130.1	130.0	130.0	130.0				
10	13.7	13.7	13.7	13.7				
11	168.0	168.0	167.9	167.9				
1'1'''1''''	101.0	101.0	103.0	105.5	105.3	100.6	103.0	105.3
2'2'''2''''	74.8	74.8	74.9	74.2	75.6	74.2	74.9	75.6
3'3'''3''''	78.0	78.0	78.0	87.6	78.2	87.6	78.0	78.2
4'4'''4''''	71.5	71.5	71.4	69.6	71.6	70.0	74.9	71.6
5'5'''5''''	78.4	78.4	78.3	78.1	77.9	78.1	78.3	77.9
6'6'''6''''	62.8	62.8	62.6	66.2	62.9	62.6	62.6	62.5
1''1'''	66.0	66.4	66.0	66.2	66.0	66.4	66.0	66.1
2''2'''	35.9	34.8	35.9	34.9	35.0	34.8	35.9	34.9
3''3'''	135.5	132.3	136.0	135.6	135.5	132.2	136.0	135.6
4''4'''	131.6	120.1	131.7	120.3	131.6	120.1	131.7	120.3
5''5'''	121.0	147.1	121.4	149.3	120.9	147.7	121.4	149.2
6''6'''	157.5	147.7	157.1	147.9	157.5	147.7	157.0	147.0
7''7'''	121.0	117.8	121.4	119.2	120.9	117.7	121.4	119.2
8''8'''	131.6	125.0	131.7	124.8	131.6	125.0	131.7	124.8

参 考 文 献

- 1 Takao T, et al. Phytochemistry, 1993, 33(2): 397  
 2 Takao T, et al. Chem Pharm Bull, 1993, 41(9): 1649  
 (1996-07-15 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Goutu (*Fraxinus insularis*)

Pa Lida

Two new natural compounds were isolated from the leaves of *Fraxinus insularis*. On the basis of chemical evidences and spectral data, they were identified as insularoside-3'-O-β-D-glucoside (III) and insularoside-6''-O-β-glucosi-(3'→1)-β-D-glucoside (IV).