

急弯棘豆化学成分的研究[△]

中国科学院西北高原生物研究所(西宁 810001) 李玉林* 廖志新 孙洪发 纪兰菊

摘 要 从急弯棘豆 *Oxytropis deflexa* (Pall) DC. 全草中分离得到 9 个化合物, 经理化常数和光谱分析确定其结构为: 蜂花酸(I), β -谷甾醇(II), 五味酯甲(III), 山奈酚(IV), 槲皮素(V), 山奈酚-3-O-6"-乙酰吡喃葡萄糖甙(VI), 紫云英甙(VII), 异槲皮甙(VIII), 山奈酚-3-O-6"-丙二酰吡喃葡萄糖甙(IX), 上述成分均首次从该植物中分得, 其中木脂素 III 和黄酮甙 VI, IX 在豆科棘豆属植物中首次发现。

关键词 急弯棘豆 木脂素 黄酮甙

急弯棘豆 *Oxytropis deflexa* (Pall) DC. 系豆科棘豆属植物, 主要分布在海拔 3000 m 以上的阳坡草地, 据文献^[1]报道急弯棘豆全草在藏药和蒙古药中广泛使用, 主治脓毒病、中毒、牙痛等症, 其化学成分尚未见报道。我们从采自青海省海北州门源县该植物全草中分离得到 9 个化合物, 经理化常数和光谱分析确定其结构为: 蜂花酸(I), β -谷甾醇(II), 五味酯甲(III), 山奈酚(IV), 槲皮素(V), 山奈酚-3-O-6"-乙酰吡喃葡萄糖甙(VI), 紫云英甙(VII), 异槲皮甙(VIII), 山奈酚-3-O-6"-丙二酰吡喃葡萄糖甙(IX), 其中联苯环辛烯类木脂素 III 及黄酮 VI、IX 首次从豆科棘豆属植物中分得, 黄酮甙 VII 为该植物的主要成分。

1 仪器及试剂

熔点用显微熔点测定仪测定(温度计未校正); IR 用日立 260-30 型红外光谱仪测定(KBr 压片); UV 用岛津 UV-240 型紫外光谱仪测定; NMR 用 FT-80A 和 Bruker AM-400MHz 核磁共振仪测定(TMS 内标); MS 用 ZAB-HS 和 HP5982A 质谱仪测定。柱层析硅胶: 100~200 目, 200~300 目(青岛海洋化工厂产); 薄层硅胶板(Merk 公司产), 柱层析 MCI(日本产); 其它试剂均为分析纯。

2 提取和分离

将急弯棘豆干草 2.8 kg 粉碎, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 回收溶剂得浸膏 295 g, 将浸膏热溶于蒸馏水中, 依次用石油醚, 氯仿-乙酸乙酯(1:1), 正丁醇萃取分别得萃取物 85 g, 12 g, 57 g。取石油醚萃取部分经 100~200 目硅胶柱层析, 石油醚-氯仿梯度洗脱得 I, II; 氯仿-乙酸乙酯部分经 100~200 目硅胶柱层析, 环己烷-氯仿、氯仿-甲醇梯度洗脱得 III~V; 正丁醇部分先经 100~200 目硅胶柱层析, 乙酸乙酯-甲醇大梯度粗分, 后经 200~300 目硅胶层析和 MCI 反相柱层析交替反复使用得 VI~IX。

3 鉴定

化合物 I: 白色粉末状固体, mp 87℃~88℃, 其 IR, EIMS, ¹HNMR 等与文献^[2]报道的蜂花酸数据相同。

化合物 II: 无色针状结晶, mp 136℃~137℃, 其 R_f 值, ¹HNMR, MS 及 IR 光谱与 β -谷甾醇标准品一致。

化合物 III: 无色柱状结晶, mp 121℃~122℃, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3380 (-OH), 1730 (-O-COAr), 1620, 1595 和 1490 (-Ar); EIMS m/z (%): 536(M⁺) (26), 414 (58), 343 (100), 312 (48), 300 (56) 和 105 (92); ¹HNMR

* Address: Li Yulin, Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining

李玉林, 1992 年毕业于中山大学化学系, 大学本科, 获理学学士学位; 同年分配至中国科学院西北高原生物研究所参加工作, 主要从事天然产物尤其是青藏高原藏药开发研究方面的工作, 1993 年晋升研究实习员, 1997 年晋升助理研究员。

[△]中国科学院八五重点课题资助

(400MHz, CDCl₃, ppm): 7.50~7.25 (5H, m, -COPh), 6.88 (1H, s, Ha), 6.56 (1H, s, Hb), 5.92 (1H, s, Hc), 5.76 和 5.65 (各 1H, d, -OCH₂O-), 3.87, 3.77, 3.54 和 3.28 (各 3H, s, -OMe), 2.50~1.90 (2H, m, He 和 Hf), 1.35 (3H, s, C₆-CH₃), 1.18 (3H, s, C₇-CH₃); ¹³CNMR (400MHz, ppm): 164.80 (-COPh), 151.19 (C₁₄), 151.64 (C₁₂), 148.54 (C₃), 141.57 (C₁), 140.02 (C₁₀), 135.08 (C₂), 133.95 (C₅), 132.63 (C_{4'}), 130.36 (C₁₀), 129.35 (C_{2',6'}), 129.10 (C_{1'}), 127.71 (C_{3',5'}), 121.97 (C₁₅), 120.98 (C₁₆), 110.06 (C₁₁), 102.22 (C₄), 100.24 (-OCH₂O-), 84.63 (C₉), 72.08 (C₈), 60.54, 60.47, 58.40, 55.56 (-OMe), 42.52 (C₇), 36.22 (C₆), 28.04 (C₇-CH₃), 16.47 (C₈-CH₃)。上述数据与文献^[3]报道的五味酯甲数据相同,故Ⅲ的结构得到确定。

化合物Ⅳ:黄色针晶, mp 271℃~272℃, HCl-Mg 粉和 Molish 反应均为阳性, 其 Rf、MS、¹HNMR 与山奈酚标准品一致。

化合物Ⅴ:黄色针晶, mp 311℃~312℃, HCl-Mg 粉和 Molish 反应均为阳性, 其 Rf、MS、¹HNMR 与槲皮素标准品一致。

化合物Ⅵ:淡黄色无定形粉末, mp 210℃~212℃, HCl-Mg 粉和 Molish 反应均为阳性, FAB-MS、¹H, ¹³CNMR 数据和文献^[4]报道的山奈酚-3-O-6"-乙酰吡喃葡萄糖甙数据相同,故化合物Ⅵ的结构确定。

化合物Ⅶ:黄色粉末, mp 223℃~224℃, HCl-Mg 粉和 Molish 反应均为阳性, FAB-MS、¹H, ¹³CNMR 数据和文献^[5,6]报道的紫云英甙数据相同,故化合物Ⅶ的结构确定。

化合物Ⅷ:黄色粉末, mp 241℃~242℃, HCl-Mg 粉和 Molish 反应均为阳性, FAB-

MS、¹H, ¹³CNMR 数据和文献^[5,6]报道的异槲皮甙数据相同,故化合物Ⅷ的结构确定。

化合物Ⅸ:黄色粉末, mp 172℃~174℃, HCl-Mg 粉和 Molish 反应均为阳性, FABMS m/z: 535 (M⁺ + 1), ¹HNMR (400MHz, DMSO-d₆, ppm): 12.60 (1H, s, C₅-OH), 10.85 (1H, s, C₇-OH), 10.20 (1H, s, C₄-OH), 8.04 (2H, C_{2',6'}-H), 6.87 (2H, d, C_{3',5'}-H), 6.45 (1H, s, C₃-H), 6.22 (1H, s, C₆-H), 5.38 (1H, d, J = 7.2Hz, C_{1''}-H), 4.19 (1H, dd, C_{6A''}-H), 4.03 (1H, dd, C_{6B''}-H), 3.11 (2H, s, -COCH₂COOH); ¹³CNMR (400MHz, ppm): 177.31 (C₄), 167.82 (-COCH₂COOH), 166.47 (-COCH₂COOH), 164.16 (C₇), 161.14 (C₅), 159.96 (C_{4'}), 156.64 (C₉), 156.36 (C₂), 133.08 (C₃), 130.78 (C_{2',6'}), 120.72 (C_{1'}), 115.02 (C_{3',5'}), 103.86 (C₁₀), 101.19 (C_{1''}), 98.67 (C₆), 93.68 (C₈), 76.06 (C_{3''}), 73.98 (C_{2''}), 73.83 (C_{5''}), 69.51 (C_{4''}), 63.51 (C_{6''}), 41.12 (-COCH₂COOH)。以上数据和文献^[7]报道的数据相同,故化合物山奈酚-3-O-6"-丙二酰吡喃葡萄糖甙的结构确定。

致谢:本所吴玉虎副研究员鉴定原植物,兰州大学分析测试中心代测核磁共振谱和质谱。

参考文献

- 1 伍迪诺夫 к ф. Растительные ресурсы, 1986, Т. 22, с. 266
- 2 陈杰,等. 植物学报, 1992, 34(1): 62
- 3 刘嘉森,等. 中国科学, 1978, 3: 232
- 4 Irmgard, et al. Phytochemistry, 1988, 27(10): 3281
- 5 中国科学院上海药物研究所植化室编. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981. 92, 112
- 6 龚永淮,等. 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. 182, 183
- 7 Burkard W, et al. Phytochemistry, 1989, 28(2): 663

(1997-01-17 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Jiwanjidou (*Oxyropis deflexa*)

Li Yulin, Liao Zhixin, Sun Hangfa, et al (Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001)

Abstract Nine compounds were isolated from the whole herb of *Oxyropis deflexa* (Pall) DC. Their structures were identified as melissic acid (I), β -sitosterol (II), schisantherin A (III), kaempferol (IV), quercetin (V), kaempferol-3-O-(6"-O-acetyl)- β -D-glucoside (VI), astraglin (VII), quercetin-3-O- β -D-glucoside (VIII) and kaempferol-3-O-(6"-O-malonyl)- β -D-glucoside (IX). All of these compounds were obtained for the first time from the plant. The lignan III, and the flavone glycosides VI and IX were obtained for the first time from *Oxytropis*.

Key Words *Oxytropis deflexa* lignan flavone glucoside

水杨梅化学成分的研究(IV)

中国科学院上海药物研究所(200031) 何直昇* 樊高骏

摘要 从水杨梅根中分得3个成分,经光谱和化学方法鉴定为:quinovic acid 3β -O- β -D-fucopyranosyl-(28 $\rightarrow$ 1)- β -D-glucopyranosyl ester (I), quinovic acid 3β -O- α -L-rhamnopyranosyl-(28 $\rightarrow$ 1)- β -D-glucopyranosyl ester (II) 和 quinovic acid 3β -O- β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside (III)。

关键词 水杨梅 三萜皂甙 化学成分

水杨梅 *Adina rubella* Hance 是茜草科水团花属植物,属常见草药,具有广泛的药理作用。我们对该植物进行了系统的研究^[1~5],经进一步的研究,本文报道另3个化合物的提取分离和结构鉴定。

化合物 I: IR 显示羧基吸收峰(1680cm^{-1} , 强峰)和糖的特征吸收峰(3400 , 1070cm^{-1} , 强宽峰)。酸水解,经纸层析检测与标准品对照,检出了 D-fucose 和 D-glucose。同时该化合物的¹HNMR, ¹³CNMR 均显示乌索烷类型化合物特征,表现在:¹HNMR 中出现4个单峰甲基 δ 0.90, 0.90, 1.12, 1.20, 二个双峰甲基 δ 0.75 ($J=6.5\text{Hz}$), 1.16 ($J=6.0\text{Hz}$), 三萜特征的 H-3 峰 δ 3.17 (1H, dd, $J=4.2, 11.6\text{Hz}$), 偶合常数表明3位氧取 β 构型, 12位烯质子在 δ 6.00出现; 乌索烷类特征的 H-18 峰 δ 2.67 (d, $J=11.4\text{Hz}$), 表明19位甲基取 β 构型。¹³CNMR 谱显示甙元30个碳信号, DEPT 显示6个甲基, 9个 CH_2 , 7个 CH , 8个季碳, 其中两个是羧基碳, 在 δ 177.9, 176.3出现, 二个烯碳出

现在 δ 129.4(CH), 133.1(C)。将其碳信号与文献 quinovic acid 的碳化学位移^[6]比较, 除 C_3 , C_{28} 因接糖发生甙化位移, 其它非常接近, 表明甙元为 quinovic acid, 糖接在 C_3 位氧原子和 C_{28} 位的羧基上。¹HNMR 显示二个糖的端基质子 δ 6.38 (1H, d, $J=8.0\text{Hz}$), 4.58 (1H, d, $J=7.7\text{Hz}$), 偶合常数表明二个糖均取 β 构型; 一个糖甲基在 δ 1.60 (3H, d, $J=6.3$)处出现 I 碱水解得 quinovic acid 3β -O- β -D-fucopyranoside^[4]。结合¹³CNMR 谱推知该化合物含一个醚键呋糖和一个酯键葡萄糖。化合物 I 的结构应为: quinovic acid 3β -O- β -D-fucopyranosyl-(28 $\rightarrow$ 1)- β -D-glucopyranosyl ester^[7]。

化合物 II: 该化合物常法乙酰化, 得全乙酰化物 IIa。¹HNMR, ¹³CNMR 谱表明该化合物为一双糖三萜皂甙, 特征峰有12位的烯质子峰(δ 6.07, m), H-3 峰(δ 3.10, dd, $J=4.2, 1.3\text{Hz}$), H-18 峰(δ 2.52, d, $J=11.6\text{Hz}$)和甙元的6个甲基峰(δ 1.25, d, $J=6.0$; 1.20s; 1.10s; 0.95s; 0.94s; 0.83, d, $J=6.7\text{Hz}$)。将其

* Address: He Zhisheng, Shanghai Institute of Pharmaceutical Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai