

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

甙元 ^{13}C NMR 信号与文献 quinovic acid 的 ^{13}C NMR 信号比较(表 2),发现甙化位置为 C_3 和 C_{28} 。 ^1H NMR 谱还显示二个糖的质子信号(见实验部分),其峰型和偶合常数表明质子取向分别与葡萄糖和鼠李糖的各质子取向相同,应为葡萄糖和鼠李糖。Ⅱ 碱水解得 quinovic acid-3 β -O- α -L-rhamnopyranoside^[1]。结合它们的端基质子 ^1H NMR 和异头碳 ^{13}C NMR 的化学位移数据表明葡萄糖以酯键方式连接,鼠李糖以醚键方式连结。综上所述,化合物 Ⅱ 的结构为:quinovic acid 3 β -O- α -L-rhamnopyranosyl-(28 $\rightarrow$ 1)- β -D-glucopyranosyl ester^[7]。

化合物 Ⅲ:IR, ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 均显示化合物 Ⅲ 为一双糖三萜皂甙,甙元同为 quinovic acid,甙化位置为 C_3 。经酸水解,在纸层析上与标准品对照,只产生 D-glucose。 ^1H NMR 谱中,在 δ 4.75(1H,d,J=7.0Hz),5.33(1H,d,J=7.1Hz)出现二个糖的端基质子,偶合常数表明二个糖均取 β 型。 ^{13}C NMR 显示二个葡萄糖的碳信号(表 2),异头碳分别为 δ 105.1,106.2,二个 C_6 信号在 δ 62.8,63.0 出现,而其中一个葡萄糖的 C_2 出现在 δ 83.6,另一个 $\text{C}_{2'}$ 出现在 δ 77.2,推测二个糖为 1 $\rightarrow$ 2 连接。从二个糖的端基质子出发,通过 ^1H - ^1H COSEY 把糖的各质子进行归属。在 NOESY 谱中,H-1''(δ 5.33)与 H-2' 有相关峰出现,进一步证明二个糖为 1 $\rightarrow$ 2 连接。其光谱数据与文献^[7]报道的数据一致。化合物 Ⅲ 的结构为:quinovic acid 3 β -O- β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside。以上三个化合物均是首次从本属植物中分得。化合物 I ~ Ⅲ 的化学结构式见图 1。

1 仪器

BUCHI 熔点测定仪(温度计未校正),JASCO DIP-181 旋光测定仪,Perkin-Elmer 599B 型红外光谱仪,Bruker Am-400 型核磁共振仪,ODS Q3 (30 ~ 50 μ) (Fuji Gel)。

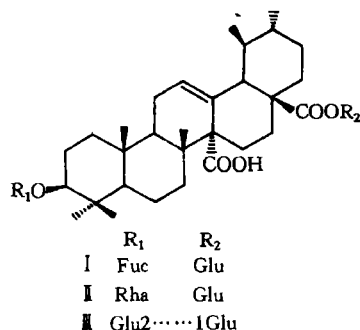


图 1 化合物 I ~ Ⅲ 的化学结构式

2 提取与分离

水杨梅根 5 kg,用 95% 的乙醇渗漉,合并渗漉液,减压浓缩致小体积,依次用石油醚,乙醚,乙酸乙酯,正丁醇分配得五个部位。正丁醇部位(293g)进行硅胶(200 ~ 300 目)柱层析,用乙酸乙酯-甲醇梯度洗脱(9 : 1,3 : 1,3 : 2)。乙酸乙酯-甲醇 9 : 1 洗脱所得流份以正相硅胶和 ODS 反复柱层析,得化合物 I (1.6 g),II (32 mg),III (25 mg)。

3 物理常数和光谱数据

化合物 I : 白色粉末;mp 230 $^{\circ}\text{C}$ ~ 234 $^{\circ}\text{C}$;IR ν_{max} (KBr) cm^{-1} : 3400,2900,1730,1690,1450,1074; ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱见表 1,2。

表 1 化合物 I, II a 和 III 的 ^1H NMR 谱数据

H	I	II a	III
H-3	3.17,dd, J=4.2,11.6Hz	3.10,dd, J=4.1,11.3Hz	3.10dd, J=4.0,11.5Hz
H-12	6.00,m	6.07,m	6.00,m
H-18	2.67,d,J=11.4Hz 1.16,d,J=6.0Hz	2.52,d,J=11.6Hz 1.25,d,J=6.0Hz	2.82,d,J=11.1Hz 1.25,d,J=6.2Hz
甲	1.20s 1.12s 0.90s	1.20s 1.10s 0.95s	1.10s 1.10s 1.05s
基	0.90s 0.75,d,J=6.5Hz	0.94s 0.83,d,J=6.7Hz	0.84s 0.80,d,J=6.5Hz
H-1'	4.58d,J=7.7Hz	5.12(s)	4.75,d,J=7.0Hz
H-1''	6.38,d,J=8.0Hz	6.40,d,J=8.2Hz	5.33,d,J=7.1Hz
Me-6'	1.60,d,J=6.3Hz	1.50,d,J=6.3Hz	

化合物 II : 白色粉末;用吡啶-乙酐乙酰化得产物 II a: 白色粉末; ^1H NMR (ppm): H-1' δ 6.40(1H,d,8.2),H-2' δ 5.20(1H,m),H-3' δ 6.00(1H,d,9.5),H-4' δ 5.78(1H,dd,9.5),H-5' δ 4.50(1H,m),H-6' δ 4.70(1H,dd,4.9,12.9),H-6' δ 4.36(1H,dd,3.3,12.9); H-1'' δ 5.12(1H,s),H-2'' δ 5.22(1H,s),H-3'' δ 5.80(1H,dd,10.6,2.7),H-4'' δ 5.18(1H,

br,d,10.6),H-5"δ4.50(1H,m),Me-6"δ1.50(3H,d,6.3);其它¹HNMR¹³CNMR 谱数据见表1,2。

化合物Ⅲ:白色粉末:mp 215℃~217℃;IR_{ν_{max}}(KBr)cm⁻¹:3400,2927,1700,1690,1450,1070;¹HNMR 和¹³CNMR 谱见

表1,2。
化合物Ⅰ,Ⅲ的水解:化合物Ⅰ,Ⅲ各5mg用3mL乙醇溶解,再加3mL10%的盐酸加热回流4h,氢氧化钾溶液中和,浓缩后取上清液纸层析,以BAW展开,与标准品对照,苯胺邻苯二甲酸盐显色。

表2 化合物Ⅰ,Ⅱa和Ⅲ的¹³CNMR 谱数据

C 位	Ⅰ	Ⅱa	Ⅲ	DEPT	C 位	Ⅰ	Ⅱa	Ⅲ	DEPT
1	38.9	38.9	39.1	CH ₂	22	36.2	36.2	37.3	CH ₂
2	26.6	26.1	26.9	CH ₂	23	27.9	28.1	28.1	Me
3	88.4	89.4	88.9	CH	24	16.8	16.8	17.0	Me
4	39.3	39.2	39.6	C	25	16.4	16.7	16.7	Me
5	55.7	55.5	55.8	CH	26	17.9	18.1	18.4	Me
6	18.4	18.7	18.7	CH ₂	27	177.9	177.8	178.3	C
7	37.4	37.6	37.7	CH ₂	28	176.3	175.8	180.5	C
8	40.1	40.2	40.1	C	29	19.0	18.9	19.0	Me
9	47.1	47.2	47.2	CH	30	21.0	21.2	21.5	Me
10	36.9	37.1	37.1	C	1'	107.0	100.0	105.1	CH
11	23.2	23.4	23.5	CH ₂	2'	72.6	70.8	83.6	CH
12	129.4	130.0	129.1	CH	3'	75.3	70.1	78.5	CH
13	133.1	132.9	134.4	C	4'	72.5	71.8	71.8	CH
14	56.6	56.7	56.9	C	5'	70.9	67.2	78.3	CH
15	26.0	25.8	26.6	CH ₂	6'	17.3	17.7	63.0	CH _{2/3}
16	25.3	25.4	25.7	CH ₂	1''	95.5	92.4	106.2	CH
17	48.8	19.2	48.9	C	2''	74.0	71.1	77.2	CH
18	54.5	54.6	55.1	CH	3''	79.1	73.4	78.0	CH
19	38.9	39.1	39.5	CH	4''	71.0	69.0	71.8	CH
20	37.3	37.6	39.5	CH	5''	78.8	73.2	78.0	CH
21	30.1	30.1	30.6	CH ₂	6''	62.2	62.4	62.8	CH ₂

参考文献

1 何直昇,等.中草药,1995,26(6):285

2 Fang S Y,*et al.* Phytochemistry,1995,39:1241

3 Fang S Y,*et al.* J Nat Prod,1996,59:304

4 方世跃,等.中草药,1996,27(3):131

5 He Zhisheng,*et al.* Phytochemistry,1996,42(5):1391

6 Rumbero-sanchez A,*et al.* Phytochemistry,1991,30(2):623

7 Lamidi M,*et al.* Phytochemistry,1995,38(1):209

(1996-12-02 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Thinleaf Adina (*Adina rubella*)(Ⅳ)

He Zhisheng and Fan Gaojun (Shanghai Institute of Materia Medica,Chinese Academy of Sciences,Shanghai 200031)

Abstract Three compounds,quinovic acid 3β-O-β-D-fucopyranosyl-(28→1)-β-D-glucopyranosyl ester (Ⅰ),quinovic acid 3β-O-α-L-rhamnopyranosyl-(28→1)-β-D-glucopyranosyl ester (Ⅱ),quinovic acid 3β-O-β-D-glucopyranosyl(1→2)-β-D- glucopyranoside (Ⅲ),were isolated from roots of *Adina rubella* Hance. Their structures were established by chemical methods and spectral analysis. The three compounds were obtained from this genus for the first time.

Key Words *Adina rubella* triterpenoid saponin

安徽高校联合培训部

兽医函授及中医函授大专班常年招生

经省教委批准,第7期兽医函授大专班及第12期中医函授大专班继续向全国常年招生。使用全国高等院校统编教材,由专家教授辅导。详情见招生简章。凡初中以上文化程度者,可免试入学。报名费5元,邮至安徽合肥市五里墩邮政9—901信箱邱瑛收。款到寄给招生简章和入学登记表。邮编:230031,电话:(0551)5112949。