

154.25 (C₂), 141.46 (C₃), 176.56 (C₄), 119.29 (C_{4a}), 121.41 (C₅), 109.50 (C₆), 157.71 (C₇), 116.60 (C₈), 149.60 (C_{8a}), 130.61 (C_{1'}), 127.97 (C_{2'}), 128.29 (C_{3'}), 130.31 (C_{4'}), 128.29 (C_{5'}), 127.97 (C_{6'}), 145.45 (C_{2''}), 103.84 (C_{3''}), 59.80 (OCH₃).

化合物 IV: 无色针状结晶, mp 138℃ (丙酮), UVλ_{max}^{MeOH} nm: 318.50, 242.50. IR cm⁻¹: 3142, 1644, 1264, 1011. EIMS m/z: 352, 337, 154, 136. ¹H NMR δ_H ppm (CDCl₃): 8.2 (1 H, C₅-H), 7.82~7.80 (2 H, C_{2',6'}-H), 7.77 (1 H, C_{2''}-H), 7.56 (1 H, C₆-H), 7.17 (1 H, C_{3''}-H), 7.05 (1 H, C_{5''}-H), 3.997 (6H, OCH₃), 3.928 (3 H, OCH₃). ¹³C NMR (CDCl₃) δ_C ppm:

154.5 (C₂), 141.0 (C₃), 174.6 (C₄), 119.5 (C_{4a}), 121.7 (C₅), 109.6 (C₆), 158.0 (C₇), 149.6 (C_{8a}), 116.8 (C₈), 123.37 (C_{1'}), 111.5 (C_{2'}), 151.1 (C_{3'}), 148.7 (C_{4'}), 110.9 (C_{5'}), 123.3 (C_{6'}), 145.58 (C_{2''}), 103.97 (C_{3''}), 59.881 (OCH₃), 55.87 (2 个 OCH₃).

致谢: 广州空军医院余宙耀、陈文吟提供原料。

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海科技出版社, 1997: 1300
- 2 Sunilk T, et al. J Indian Chem Soc, 1982, (59), 534
- 3 Wang Ying, et al. Phytochemistry, 1982, 28(9): 2323 (1998-06-05 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Thickfruit Millettia Root (*Millettia pachycarpa*) I

Chen Fengting, Zhong Shizhou*, Lu Jianghai, et al. (Guangzhou Institute of Pharmaceutical Industry, Guangzhou 510240; * Assay Center of Sun Yat-sen University)

Abstract Several compounds were isolated from the root of *Millettia pachycarpa* Benth.. On the basis of chemical evidence and spectral data, four of them were identified as: β-sitosterol (I), oleanolic acid (II), karanjin (III), and 2-(3',4'-dimethoxyphenyl) 3-methoxy, 4H-furo(2,3-h)-1-benzopyran-4-one (IV). Compound IV is new and tentatively named as pachycarin A, and compound III was isolated from this plant for the first time.

Key words *Millettia pachycarpa* Benth. pachycarin A

天葵化学成分的研究 I. 天葵苷的结构

河南中医学院植化教研室(郑州 450003)

广西壮族自治区桂林地区教师进修学院

中国协和医科大学
药物研究所
中国医学科学院

刘延泽*

王苓卿

谢 兰 贺存恒 谢晶曦**

摘 要 从毛茛科植物天葵 *Semiaquilegia adoxoides* (DC.) Mak. 干燥全草中分得一种黄酮双糖苷称天葵苷(semiaquilinoside), 经理化及波谱分析, 确定其结构为着刺槐素-(1''→2'')-O-α-L-鼠李糖基-6-C-β-D-吡喃葡萄糖苷。

关键词 天葵 黄酮碳苷 天葵苷

天葵 *Semiaquilegia adoxoides* (DC.) Mak. 系采自广西桂林地区的草药, 当地名为

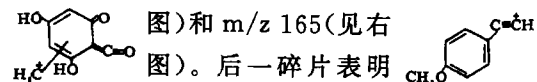
千年健、老鼠屎, 为毛茛科天葵属独种植物。该植物的地上部分和地下块根分别入药, 称

* Address: Liu Yanze, Department of Phytochemistry, Henan College of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou

** 通讯联系人

为天葵及天葵子,均有清热解毒、消肿散结、利尿的作用,用于治疗痈肿瘰癧、淋浊带下、跌打损伤等病^[1]。广西桂林地区中医王冬卿大夫用天葵全草水煎液,治疗室上性心动过速并发心源性休克、阵发性室性早搏及心肌梗死等严重心脏疾患,疗效显著。我们对其化学成分进行了初步研究。从干燥全草乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位分得2种黄酮类化合物I及II。I经化学及波谱分析推测为刺槐素(acacetin)的葡萄糖和鼠李糖组成的双糖碳苷,但结合位置、糖的构型及鼠李糖甲基的特殊性无法解释,后经X-单晶衍射给予了彻底证明,结果为:acacetin-(1'''→2'')-O-α-L-rhamnosyl-6-C-β-D-glucopyranoside,命名为天葵苷(semiaquilinoside, I),并进一步用500 MHz¹³CHMR及¹H-¹³C Cosy对上述结构进行了证明。

I为淡黄色针晶,mp 239℃~241℃, [α]_D²³ -46°(c, 0.136, H₂O), UV光谱(272, 328 nm)提示为黄酮类化合物,且具有7-OH和5-OH;¹H-NMR(90 MHz, DMSO-d₆)说明为4'-OCH₃[3.90(3 H, s, C₄'-OCH₃), 7.27(2 H, d, J=9.0 Hz, C₃',₅'-H), 8.12(2 H, d, J=9.0 Hz, C₂',₆'-H)], 5-OH(13.71)及7-OH和C₆或C₈被碳苷的黄酮,另含一包括鼠李糖在内的双糖;EI-MS给出最大分子离子峰428,并有黄酮类化合物常见的Diels-Aldol裂解机制裂分的2个碎片峰m/z 132(见左图)和m/z 165(见右图)。后一碎片表明



连有碳苷糖,为典型黄酮碳苷的裂解模型。与4'-甲氧基牡荆素的裂解碎片完全一致^[2];薄层水解法^[3]检出有鼠李糖的存在。全乙酰化物的EI-MS给出含7个CH₃CO的最大碎片离子峰886(M⁺-CH₃CO)及断裂下乙酰鼠李糖的碎片m/z 273和M⁺-乙酰鼠李糖的碎片m/z 613(M⁺-乙酰鼠李糖)及一系列脱CH₃CO-或CH₃COOH的碎片离子。以上这些事实充分说明I为4'-OCH₃、5,7-二OH黄酮双糖碳苷这一基本结构,但难以说明苷

的位置是6位或8位及鼠李糖和另一葡萄糖是怎样以双糖形式与苷元结合的。为了确定糖的连接位置及构型,我们对其进行了单晶X-衍射测定,肯定了2个糖的结合方式及成苷位置是在C-6位,因此,确定I的结构为acacetin-(1'''→2'')-O-α-L-rhamnosyl-6-C-β-D-glucopyranoside,见图1所示。¹³CNMR也证实了上述推测,各碳信号得到完全归属。与Kumamoto H等^[4]报道的金桔中的2''-O-α-L-rhamnosyl-4'-O-methyl isovitexin的结构一致,但至今未见其数据发表。

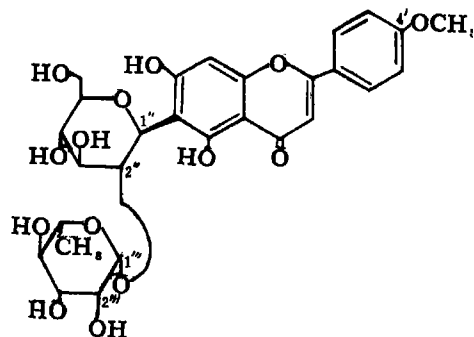


图1 I的化学结构

1 仪器和材料

熔点用Reichert型显微熔点仪,温度未校正。比旋度用Perkin-Elmer 241型旋光仪测定。红外光谱用Perkin-Elmer 683型红外光谱仪测定,KBr压片。紫外光谱用Shimadzu UV-240型仪器测定。质谱用VG-ZAB型及JEOL DX-300型仪器测定。核磁共振谱用FX-Q90型和Bruker AM-500型核磁共振仪测定。层析用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。天葵于1987年3月采自广西桂林郊区,由河南中医学院刘若庸教授鉴定。

2 提取和分离

取天葵干燥地上部分2.3 kg切碎,依次用10、8、6倍量95%EtOH回流提取3次,每次2 h,合并提取液,减压浓缩至适量体积时加入原料10%的活性炭脱色,滤除活性炭,继续减压浓缩至无醇味得乙醇提取物。将该提取物依次用石油醚(60℃~90℃)、EtOAc和n-BuOH萃取,均至几无色。萃取液分别用无水Na₂SO₄脱水,然后浓缩至干,得不同

萃取物。EtOAc 萃取部分(36.5 g)进行低压硅胶洗脱干柱层析,依次用 $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}(8:2) \rightarrow (7:3) \rightarrow (1:1)$ 洗脱, TLC 检示合并, fr. 40~70 经重复上述标层析在 $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}(1:1)$ 洗脱部分 fr. 41~54 得 **II**, 在 fr. 55~62 得一黄色针晶 **I** (230 mg)。

3 鉴定

天葵苷(semiaquilinoside, **I**): 淡黄色针晶, mp 239℃~241℃(温度计未校正), HCl-Zn 粉反应和 Molisch 反应均为阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 214, 272, 328; + NaOMe: 279, 295 sh, 375; + NaOAc: 279, 295 sh, 375; + AlCl_3 : 279, 295 sh, 304, 345; + AlCl_3/HCl : 279, 295 sh, 304, 342, 380 sh。IR (KBr) cm^{-1} : 3380 (br, OH), 1620, 1510, 1485, 1360, 1245, 1185, 1045, 840, 810。EI-MS m/z : 428, 410, 392, 298 (100), 297, 284, 165, 132, 73, 43。 ^1H NMR (90 MHz, DMSO-d_6 , δ): 13.71 (1 H, s, D_2O 交换消失, $\text{C}_5\text{-OH}$), 8.14 (2 H, d, $J=9.0$ Hz, $\text{C}_{2',6'}\text{-H}$), 7.21 (2 H, d, $J=9.0$ Hz, $\text{C}_{3',5'}\text{-H}$), 6.93 (1 H, s, $\text{C}_3\text{-H}$), 6.63 (1 H, s, $\text{C}_8\text{-H}$), 5.10 (1 H, br, rha- H_1), 4.73 (1 H, d, $J=9.0$ Hz, glu- H_1), 3.0~4.0 (m, 糖-H), 3.90 (3 H, s, OCH_3), 0.58 (3 H, br, rha- CH_3)。 ^{13}C NMR (DMSO-d_6) δ ppm: 164.1 (C_2), 104.6 (C_3), 183.5 (C_4), 161.5 (C_{4a}), 109.6 (C_5), 165.1 (C_6), 96.9 (C_7), 158.3 (C_8), 105.4 (C_{8a}), 124.3 ($\text{C}_{1'}$), 129.0 ($\text{C}_{2',6'}$), 115.5 ($\text{C}_{3',5'}$), 164.1 ($\text{C}_{4'}$), 73.3 (glu- $\text{C}_{1''}$), 71.9 (glu- $\text{C}_{4''}$), 81.9 (glu- $\text{C}_{5''}$), 62.4 (glu- $\text{C}_{6''}$),

101.8 (rha- $\text{C}_{1''}$), 71.6 (rha- $\text{C}_{2''}$), 73.3 (rha- $\text{C}_{3''}$), 71.9 (rha- $\text{C}_{4''}$), 69.4 (rha- $\text{C}_{5''}$), 18.0 (rha- $\text{C}_{6''}$), 55.9 (OCH_3)。

接常规方法进行乙酰化得白色乙酰化物, MeOH 重结晶得白色颗粒状结晶, EI-MS 给出最大离子 886 ($\text{M}-42$), 其余离子分别为 827 ($\text{M}-42-\text{CH}_3\text{COO}$), 767 ($\text{M}-42-2 \times \text{CH}_3\text{COO}+\text{H}$), 655 ($\text{M}-273$), 613 ($655-42$), 553 ($613-\text{CH}_3\text{COO}$), 494 ($553-\text{CH}_3\text{COO}$), 435 ($494-\text{CH}_3\text{COO}$)。 421, 313, 273, 259, 213, 157, 153, 139, 111, 97。

I 单晶 X-衍射分析结果如下: **I** 为淡黄色针晶, 属单斜晶系, 空间群为 $A2$, 晶胞参数 $a=10.672(2)$, $b=6.678(2)$, $c=39.701(8)$ Å; $\beta=88.35^\circ(2)$, $V=2829.2(15)$ Å³, $Z=4$, 用 NICOLET R3m/E 四圆衍射仪收集衍射数据, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 石墨单色器单色, 获独立衍射 1980 个, 其中可观察点 ($I \geq 3\sigma(I)$) 1672 个。用 SHELXTL 程序系统解析结构, 块矩阵最小二乘法精化结构参数, 差值电子密度法获得了全部氢原子的坐标。最终的偏离因子 $R=0.0609$ 。

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上海: 上海人民出版社, 1997: 313
- 2 中国科学院上海药物研究所编译. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981: 710
- 3 赵萍萍, 等. 药学报, 1987, 22(1): 70
- 4 Kumamoto H, et al. Agric Biol Chem, 1985, 49(9): 2631

(1998-03-16 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Muskroot-like Semiaquilegia

(Semiaquilegia adoxoides) I. the Structure of Semiaquilinoside

Liu Yanze, Wang Jinqing, Xie Lan, et al. (Department of Phytochemistry, Henan College of TCM, Zhengzhou 450003)

Abstract Two flavonoid glucosides (**I** and **II**) were isolated from the aerial part of *Semiaquilegia adoxoides* (DC.) Makino (*Ranunculaceae*) by repeated column chromatography with silica gel. The structure of **I**, named as semiaquilinoside was established as acacetin ($1'' \rightarrow 2''$)-O- α -L-rhamnosyl-6-C- β -D-glucopyranoside by spectral methods and X-ray analysis.

Key words *Semiaquilegia adoxoides* (DC.) Makino flavonoid C-glycoside semiaquilinoside