

云南血竭中的三个配糖体[△]

中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室(650204) 周志宏* 王锦亮** 杨崇仁**

摘 要 从云南‘雨林牌’血竭 *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen 中分离鉴定了一个新的酚苷: 3,4-二羟基烯丙基苯 4-*O*-[α -*L*-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 6)]- β -*D*-葡萄糖吡喃糖苷, 2个已知的甾体皂苷: 26-*O*- β -*D*-葡萄糖吡喃糖基-呋甾烷-5,20(22),25(27)-三烯-1 β ,3 β ,26-三醇-1-*O*-[α -*L*-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)]- α -*L*-阿拉伯吡喃糖苷和 26-*O*- β -*D*-葡萄糖吡喃糖基-呋甾烷-5,25(27)-二烯-1 β ,3 β ,22 β ,26-四醇-1-*O*-[α -*L*-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)]- α -*L*-阿拉伯吡喃糖苷, 它们的结构是根据光谱数据和物理方法确定的。

关键词 云南血竭 剑叶龙血树 龙舌兰科 配糖体

Three Glycosides from the Chinese Dragon's Blood (*Dracaena cochinchinensis*)

Zhou Zhihong, Wang Jinliang and Yang Chongren (Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract A new phenolic glycoside: 3, 4-dihydroxyallylbenzene 4-*O*-[α -*L*-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)]- β -*D*-glucopyranoside was isolated from the Yulin Brand Xuejie of the Chinese Dragon's Blood, *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen, together with two known steroidal saponins: 26-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-furostan-5, 20(22), 25(27)-triene-1 β , 3 β , 26-triol-1-*O*-[α -*L*-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)]- α -*L*-arabinopyranoside and 26-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-furostan-5, 25(27)-diene-1 β , 3 β , 22 β , 26-tetraol-1-*O*-[α -*L*-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)]- α -*L*-arabinopyranoside. Their structures were identified by spectral data and physical methods.

Key words Chinese Dragon's Blood *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen glycosides

血竭是重要的传统中药,在我国有悠久的药用历史,其功用主要为“散瘀定痛,止血生肌。治跌打折损,内伤瘀痛;外伤出血不止,瘰癧,瘰疮溃久不合”^[1]。我们曾报道了云南血竭 *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen 的化学成分及其抗真菌活性,分离鉴定了5个酚性化合物:对羟基苯甲酸乙酯、7,4'-二羟基黄烷、7-羟基-4'-甲氧基黄烷、7,4'-二羟基黄酮、loureirin 和一个甾体皂苷:新鲁斯可苷元 1-*O*-[α -*L*-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)]- α -*L*-阿拉伯吡喃糖苷^[2]。我们报道从云

南血竭稀乙醇提取部分中分离到的3个微量配糖体成分。

化合物 I 为灰白色无定形粉末,高分辨负离子 FAB-MS 质谱测定得准分子离子峰为 m/z 457.1755,提示其分子式应为 $C_{21}H_{30}O_{11}$;红外光谱 3394 cm^{-1} 有羟基吸收峰;1639 cm^{-1} 有双键吸收峰,1596 和 1510 cm^{-1} 为苯环结构的吸收峰;¹HNMR 谱图的低场区有3个信号出现; δ 7.06 (d, $J=8.24$ Hz), 6.67 (d, $J=2.12$ Hz), 6.62 (dd, $J=8.24, 2.10$ Hz),这是典型的1,3,4-三取代苯环结

* Address: Zhou Zhihong, Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming

** 通讯联系人

[△]云南应用基础研究基金资助项目:97CO37Q

构的 ABX 系统信号,并且根据 ^{13}C NMR 谱图上 2 个季碳信号(δ 148.33 和 145.02)可知苯环的 3,4 位为含氧基团取代; ^{13}C NMR 谱图在 δ 115.73 有一亚甲基(CH_2), δ 138.96 处有一个次甲基(CH)并且高场一个亚甲基(CH_2 δ 40.52)信号以及 ^1H NMR 谱图上它们对应的质子信号 δ 5.00 (2 H, m) 和 5.90 (1 H, m),说明烯丙基的存在;可推测化合物 I 为 3,4-二羟基烯丙基苯的配糖体。FAB-MS 的裂解碎片为 $457[\text{M}-\text{H}]^-$ 、 $311[\text{M}-\text{Rha}-\text{H}]^-$ 、 $149[\text{M}-\text{Rha}-\text{Glc}-\text{H}]^-$,同时联系到 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图上糖基的信号,说明 I 的糖基部分为一分子 β -D-葡萄糖吡喃糖和一分子 α -L-鼠李吡喃糖组成,且 α -L-鼠李吡喃糖基处于末端位置,并连接在 β -D-葡萄糖吡喃糖基的 6 位上。二维 NMR 的 HMQC 实验提示 δ 6.62 与 δ 119.22 有相关信号,表明 δ 119.22 为 C-6 信号,该双二重峰在 HMBC 实验中还与 δ 145.02 (C-4)、117.37 (C-2)、119.22 (C-5) 及 40.52 (C- α) 均有相关信号,证明 δ 148.33 应为与其对位

的 C₃信号。同时,鼠李糖的端基质子 δ 4.69 (d, $J=1.60$ Hz) 与葡萄糖的 C₆(δ 67.93) 信号有相关点,说明鼠李糖的 C₁位是连接在葡萄糖的 C₆位;葡萄糖的端基质子信号 δ 4.66 (d, $J=7.20$ Hz) 与苷元的 C₄位信号(δ 145.02) 有相关点,说明葡萄糖基连接在苷元的 C₄位羟基上;综上所述,化合物 I 为 3,4-二羟基烯丙基苯 4-O-[α -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物 II 鉴定为已知的 26-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基-呋甾烷-5,20(22),25(27)-三烯-1 β ,3 β ,26-三醇-1-O-[α -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)]- α -L-阿拉伯吡喃糖苷,该甾体皂苷曾分离自产于墨西哥的龙舌兰科植物 *Nolina recurvata*^[3]。

化合物 III 鉴定为已知的 26-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基-呋甾烷-5,25(27)-二烯-1 β ,3 β ,22 β ,26-四醇-1-O-[α -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)]- α -L-阿拉伯吡喃糖苷,该化合物曾分离自假叶树科植物 *Ruscus ponticus*^[4]。

化合物 I ~ III 的化学结构式见图 1。

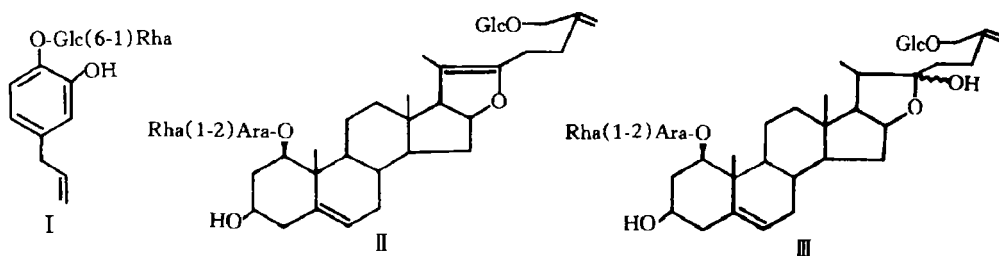


图 1 化合物 I ~ III 的化学结构式

1 仪器和材料

IR 使用 Bio-Rad FTS-135 仪以 KBr 压片法测试;UV 使用 Shimadzu UV-210A 仪以甲醇为溶剂测定,旋光谱使用 SEPA-300 仪以甲醇为溶剂测定; ^{13}C NMR, ^1H NMR 使用 Bruker-400,以 TMS 为内标在 CD_3OD 中测定;HMQC NMR, HMBC NMR 使用 Bruker-500,以 TMS 为内标在 CD_3OD 中测定;负 FA-MS 质谱在 VG Autospec 300 质谱仪上测定。样品使用 Sephadex LH-20, TSK gel, MCI gel, RP-8 等材料进行柱层析

分离。

2 提取和分离

云南产‘雨林牌’血竭 500 g,用苯回流 3 次,过滤;残渣用 20%乙醇加热溶解,用乙酸乙酯、正丁醇分别萃取,得正丁醇部分 8.0 g。正丁醇部分用 Sephadex LH-20 柱层析分离以 50%甲醇-水洗脱,得三部分;第二部分用 MCI gel 柱层析分离甲醇-水系统梯度洗脱,得 F-2-1 和 F-2-2 两部分;F-2-1 部分以 RP-8 柱层析分离纯化用 40%甲醇-水进行洗脱,得化合物 I (30 mg);F-2-2 部分用 TSK gel

柱层析分离纯化以 50% 甲醇-水洗脱, 得两流份, 分别用 RP-8 柱层析纯化以 40% 甲醇-水洗脱得化合物 I (20 mg) 和 II (30 mg)。

3 鉴定

3,4-二羟基烯丙基苯 4-*O*-[α -*L*-鼠李吡喃糖基 (1 $\rightarrow$ 6)]- β -*D*-葡萄糖吡喃糖苷 (I): [α]_D²¹-68.65°; UV $\lambda_{\max}$ nm: 204.5, 216.0, 277; IR $\nu_{\max}$ cm⁻¹: 3 394, 1 639, 1 596, 1 510, 1 435, 1 275, 1 237, 1 213, 1 068, 915; HRFAB-MS: *m/z* 457.1755 [C₂₁H₂₉O₁₁]⁻; FAB-MS: *m/z* 457 [M-H]⁻, 311 [M-Rha-H]⁻, 149 [M-Rha-Glc-H]⁻; ¹³CNMR: 137.36 (C-1), 117.37 (C-2), 148.33 (C-3), 145.02 (C-4), 119.22 (C-5), 121.01 (C-6), 40.52 (C- α), 138.96 (C- β), 115.73 (C- γ), Glc: 104.63 (C-1), 74.87 (C-2), 77.00 (C-3), 71.52 (C-4), 77.62 (C-5), 67.93 (C-6), Rham: 102.18 (C-1), 72.14 (C-3), 74.03 (C-3), 72.41 (C-4), 69.81 (C-5), 17.93 (C-6); ¹HNMR: δ 6.67 (1H, d, *J* = 2.12 Hz, 2-H), 6.62 (1H, dd, *J* = 8.24, 2.10 Hz, 5-H), 7.06 (1H, d, *J* = 8.24 Hz, 6-H), 6.68 (2H, d, *J* = 6.68 Hz, α -H), 5.90 (1H, m, β -H), 5.00 (2H, m, γ -H)。

26-*O*- β -*D*-葡萄糖吡喃糖基-呋甾烷-5,20 (22),25 (27)-三烯-1 β ,3 β ,26-三醇-1-*O*-[α -*L*-鼠李吡喃糖基 (1 $\rightarrow$ 2)]- α -*L*-阿拉伯吡喃糖苷 (II): [α]_D²¹-26.00°; UV $\lambda_{\max}$ nm: 203.0, 214.0; IR $\nu_{\max}$ cm⁻¹: 3 403, 1 699, 1 650, 1 452, 1 379, 1 259, 1 225, 1 138, 1 075, 1 048, 984; FAB-MS: *m/z* 867 [M-H]⁻; ¹³CNMR: 85.83 (C-1), 37.20 (C-2), 69.19 (C-3), 43.43 (C-4), 139.65 (C-5), 125.91 (C-6), 39.48 (C-7), 33.83 (C-8), 51.44 (C-9), 44.50 (C-10), 24.93 (C-11), 41.17 (C-12), 43.43 (C-13), 56.36 (C-14), 35.19 (C-15), 84.47 (C-16), 65.94 (C-17), 15.11 (C-18), 15.27 (C-19), 107.86 (C-20), 11.72 (C-21), 152.88 (C-22), 35.39 (C-23), 32.87 (C-24), 143.44 (C-25), 72.82 (C-26),

115.75 (C-27), Glc: 103.19 (C-1), 75.10 (C-2), 77.95 (C-3), 70.72 (C-4), 78.15 (C-5), 62.68 (C-6), Rha: 101.58 (C-1), 72.18 (C-2), 72.35 (C-3), 69.67 (C-4), 74.16 (C-5), 18.35 (C-6); Ara: 100.88 (C-1), 75.74 (C-2), 76.00 (C-3), 71.72 (C-4), 67.56 (C-5); ¹HNMR: δ 5.55 (1H, d, *J* = 5.36 Hz, 6-H), 5.27 (1H, s, Rha: 1-H), 5.12, 4.96 (各 1H, s, 27-H), 4.61 (1H, t, *J* = 5.00 Hz, 1-H), 4.26 (1H, d, *J* = 5.40, Glc: 1-H), 4.25 (1H, d, *J* = 5.60, Ara: 1-H), 1.25 (3H, d, *J* = 6.00 Hz, Rha: 6-H), 1.08 (3H, s, 21-H), 1.40 (1H, s, 19-H), 0.67 (3H, s, 18-H)。

26-*O*- β -*D*-葡萄糖吡喃糖基-呋甾烷-5,25 (27)-二烯-1 β ,3 β ,22 β ,26-四醇-1-*O*-[α -*L*-鼠李吡喃糖基 (1 $\rightarrow$ 2)]- α -*L*-阿拉伯吡喃糖苷 (III): [α]_D²¹-52.88°; UV $\lambda_{\max}$ nm: 203.5, 264.0; IR $\nu_{\max}$ cm⁻¹: 3 403, 1 650, 1 454, 1 379, 1 257, 1 228, 1 137, 1 048, 986; FAB-MS: *m/z* 885 [M-H]⁻; ¹³CNMR: 84.56 (C-1), 37.25 (C-2), 69.14 (C-3), 43.45 (C-4), 139.67 (C-5), 125.91 (C-6), 32.38 (C-7), 34.07 (C-8), 51.51 (C-9), 43.45 (C-10), 24.69 (C-11), 41.48 (C-12), 41.18 (C-13), 57.92 (C-14), 32.72 (C-15), 82.55 (C-16), 65.30 (C-17), 17.16 (C-18), 15.28 (C-19), 41.54 (C-20), 16.16 (C-21), 113.65 (C-22), 32.93 (C-23), 28.78 (C-24), 147.19 (C-25), 72.81 (C-26), 112.34 (C-27), Glc: 103.30 (C-1), 75.10 (C-2), 77.90 (C-3), 71.75 (C-4), 78.14 (C-5), 62.86 (C-6), Rha: 101.57 (C-1), 72.33 (C-2), 72.17 (C-3), 74.16 (C-4), 69.66 (C-5), 18.36 (C-6); Ara: 100.93 (C-1), 75.70 (C-2), 76.00 (C-3), 70.69 (C-4), 67.39 (C-5); ¹HNMR: δ 5.54 (1H, d, *J* = 5.32 Hz, 6-H), 5.28 (1H, s, Rha: 1-H), 5.09, 4.92 (各 1H, s, 27-H), 4.25 (1H, d, *J* = 7.60, Glc: 1-H), 4.25 (1H, d, *J* = 7.20, Ara: 1-H), 1.28 (3H, d, *J* = 5.82 Hz, Rha: 6-H) 1.04 (3H, s, 21-H),

1. 20 (1 H,s,19-H),0.84 (3 H,s,18-H)。

致谢:本实验室仪器组测定理化数据和
本课题组杨庆雄先生在甾体皂苷的光谱解析
方面提供的支持。

参考文献

1 江苏新医学院编著. 中药大辞典. 上海:上海人民出版社,1977:926

2 王锦亮,等. 云南植物研究,1995,17(3):336

3 Mimaki Y, et al. Phytochemistry,1996,42(6):1609

4 Korkashvili T Sh, et al. Soobshch Aked Nauk Gruz SSR 1985,120(3):561

(1999-02-01)

紫花鄂北贝母含氯元素二萜成分的结构

同济医科大学药学院(武汉 430030) 吴继洲* 文玉屏** 阮汉利 姚念环

中国科学院昆明植物研究所 赵勤实 孙汉董

日本京都大学药学部 森实千香子 饭田 彰

日本摄南大学药学部 藤多哲朗

摘 要 从紫花鄂北贝母 *Fritillaria ebeiensis* var. *purpurea* G. D. Yu et P. Li 磷茎非生物碱部分中分离到 4 种 *ent*-kaurane 骨架的二萜。晶 I $C_{20}H_{33}OCl$, mp 153 C ~ 154 C, 经波谱分析鉴定其结构为 *ent*-kauran-16 β -hydroxy-17-chloride, 命名为鄂贝新醇 (fritillaziebinol)。晶 I、II 和 N 经波谱解析及与标准品对照, 分别鉴定为 *ent*-kauran-16 β , 17-diol, *ent*-kauran-3 β , 16 β , 17-triol, *ent*-3 β -acetoxy-kauran-16 β , 17-diol, I 系新的天然含氯二萜, II ~ N 在该植物中首次得到。

关键词 贝母属 紫花鄂北贝母 鄂贝新醇 对映-贝壳杉烷 含氯二萜

Structure of a New Chloro-substitued Diterpenoid, Fritillaziebinol from Zihua Ebei Beimu Bulbs (*Fritillaria ebeiensis* var. *purpurea*)

Wu Jizhou, Zhao Qinshi, Fujita Tetsuro, et al. (College of Pharmacy, Tongji University of Medical Sciences, Wuhan 430030)

Abstract The bulb of *Fritillaria ebeiensis* var. *purpurea* G. D. Yu et P. Li is a liliaceous plant growing in the Suizhou district of Hubei province, China. This Plant, easily cultivable in the district, has high alkaloid content and shows conspicuous antitussive and expectorant effects. The bulbs treated with lime and then bleached in the sun, are called "Ebeibeimu", and are commercially available as a substitute for the principal Chinese traditional medicine "Beimu". With regard to the alkaloid constituents of the bulbs, we have already reported the presence of six *C*-nor-*D*-homo steroidal alkaloids, but the non basic constituents have not been reported. In our continuing studies on its chemical constituents, a novel *ent*-kaurane diterpenoid with chloro-substitued C-17 fritillaziebinol (I) was isolated with three known diterpenoids, II, III and N from bulbs of *Fritillaria ebeiensis* var. *purpurea* G. D. Yu et P. Li. The compounds II ~ N have been identified as the known diterpenoids *ent*-kauran-16 β , 17-diol, *ent*-kauran-3 β , 16 β , 17-triol, and *ent*-3 β -acetoxy-kauran-16 β , 17-diol on the basis of spectral data, TLC and mixed mp comparison with authentic samples. Compound I, $C_{20}H_{33}OCl$, mp 153 C ~ 154 C, named fritillaziebinol, is a new *ent*-kauran diterpenoid with chloro-substitued C-17 has been established as *ent*-kauran-16 β -hydroxy-17-chloride on the basis of spectral methods including 2D-NMR techniques

* Address: Wu Jizhou, College of Pharmacy, Tongji University of Medical Sciences, Wuhan
** 96 级研究生

• 804 •