· 有效成分 ·

翻白叶的化学成分△

中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室 (650204) 钟海军* 陈纪军** 王惠英 罗士德

摘 要 首次从翻白叶 *Potentilla griffithii* Hook. f. var. *velutina* Card. 全草的甲醇提取物中分得 6个化合物，分别为黄酮苷和三萜类化合物。经光谱及化学方法分别鉴定为翻白叶苷 A (potengriffioside A, Ⅰ)、委陵菜酸 (tormentic acid, Ⅱ)、野蔷薇苷 (rosamultin, Ⅲ)、euscaphic acid (Ⅳ)、kaji-ichigoside F_1 (Ⅴ)、24-deoxy-sericoside (Ⅵ)。其中化合物Ⅰ为新化合物，其结构为山柰酚-3-O-β-D-6-O-(对羟基桂皮酰基)-吡喃葡萄糖苷〔kaempferol-3-O-β-D-6-O-(*p*-hydroxycinnamoyl)-glucopyranoside〕。

关键词 蔷薇科 翻白叶 黄酮苷 翻白叶苷 A

Chemical Investigation on *Potentilla griffithii* var. *velutina*

Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences (Kunming 650204) Zhong Haijun, Chen Jijun, Wang Huiying and Luo Shide

Abstract A new flavone glycoside named potengriffioside A (Ⅰ) together with five known triterpenoids—— tormentic acid (Ⅱ), rosamultin (Ⅲ), euscaphic acid (Ⅳ), kaji-ichigoside F_1 (Ⅴ) and 24-deoxy-sericoside (Ⅵ) were isolated from the methanol extract of the whole plant of *Potentilla griffithii* Hook. f. var. *velutina* Card. (*Rosaceae*) for the first time. Based on spectroscopic and chemical evidences, the structure of potengriffioside A (Ⅰ) was elucidated as kaempferol-3-O-β-D-6-O-(*p*-hydroxycinnamoyl) glucopyranoside.

Key words *Rosaceae* *Potentilla griffithii* Hook. f. var. *velutina* Card. flavone glycoside potengriffioside A

翻白叶 *Potentilla griffithii* Hook. f. var. *velutina* Card. 系蔷薇科委陵菜属植物，分布于云南、四川等地，有消食行气之功用，可用来治疗食积胃痛、痢疾等[1]。药理试验表明其粗提物有抗病毒活性。同属植物富含单宁和黄酮类化合物[2]。而该植物的化学成分未见报道，通过对其系统的化学研究，从全草的甲醇提取物中分离得到翻白叶苷 A (potengriffioside A, Ⅰ)、委陵菜酸 (tormentic acid, Ⅱ)、野蔷薇苷 (rosamultin, Ⅲ)、euscaphic acid (Ⅳ)、kaji-ichigoside F_1 (Ⅴ)、24-deoxy-sericoside (Ⅵ)。其中化合物Ⅰ是一新化合物，命名为翻白叶苷 A。

化合物Ⅰ：黄色粉末，mp 214 ℃~ 215 ℃；$[\alpha]_D^{28}$ - 56.6°(c 0.2, MeOH)。对 1% $AlCl_3$ 呈黄色荧光。根据 FAB-MS中的准分子离子峰 m/z 593 $(M-H)^-$和 HRFAB-MS[593.1171(Calc. 593.1195)]推定其分子式为 $C_{30}H_{26}O_{13}$。UV中的 268 nm(带Ⅱ)和 315 nm(带Ⅰ)及 IR中 3 700~ 3 000, 1 685, 1 608, 1 503, 1 460 cm^{-1}说明化合物Ⅰ为黄酮，加之 IR中的 1 068 cm^{-1}强吸收峰表明Ⅰ为黄酮苷。^{1}HNMR中的 δ 6.35(1H, d, J= 1.9 Hz)和 δ 6.11(1H, d, J= 1.9 Hz)信号说明Ⅰ的 A环 5, 7位被取代，而 δ 7.95(2H, br. d, J= 8.7 Hz)和 δ 6.83(2H, br. d, J= 8.7 Hz)说明Ⅰ的 B环上有两组邻位质子，故 C-4′被取代，^{1}HNMR还给出糖端基质子信号 δ 5.42 (1H, d, J= 7.5 Hz)，这些数据与黄芪苷的信号极为相似，此外还有一组与对羟基桂皮酰基相对应的共振信号，说明该化合物可能为黄芪苷与对羟基桂皮酰基组成的化合物。分析该化合物的^{13}CNMR化学位移值，进一步表明化合物Ⅰ是由黄芪苷与对羟基桂皮酸组成的。为了确定对羟基桂皮酰基的连接位置，将此化合物在碱性条件下水解 (水解条件见实验部分)，所得水解产物 Ⅰa的 FAB-MS准分子离子峰为 m/z 447 $(M-H)^-$，其^{13}CNMR和^{1}HNMR数据与黄芪苷 (山柰酚-3-O-β-葡萄糖)相吻合[3]，说明对羟基桂皮酰基与糖相连接。将化合物Ⅰa按常法进

* Address: Zhong Haijun, Kunming Institute of Plant, Chinese Academy of Sciences, Kunming
** 联系人
△云南省自然科学基金资助 (97B008Q)

一步酸水解,经 TLC检查出山柰酚和葡萄糖。比较化合物Ⅰ与Ⅰa ^{13}CNMR数据发现,二者苷元的 ^{13}CNMR信号完全一致,不同之处仅在于组成化合物Ⅰ的葡萄糖 C-6的 ^{13}CNMR信号由Ⅰa的 δ61.0向低场移至 δ63.2, C-5的 ^{13}CNMR信号由Ⅰa的 δ77.5向高场位移至 δ74.5,糖的其余各碳的 ^{13}CNMR信号基本未发生变化,说明化合物Ⅰ分子中的对羟基桂皮酰基与葡萄糖的 C-6位成酯苷。综上,推定化合物Ⅰ的结构为山柰酚-3-*O*-β-*D*-6-氧-(对羟基桂皮酰基)-吡喃葡萄糖苷 [kaempferol-3-*O*-β-*D*-6-*O*-(*p*-hydroxycinnamoyl)-glucopyranoside],此为一新化合物,命名为翻白叶苷 A(potengriffioside A),其化学结构式见图 1。

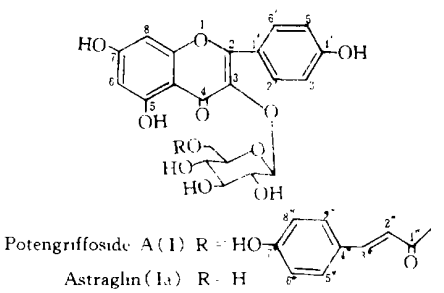

图 1 化合物Ⅰ和Ⅰa的化学结构式

1 仪器和材料

翻白叶 (*Potentilla griffithii* Hook. f. var. *velutina* Card.)采自云南昆明。由本所罗士德教授鉴定。熔点用四川大学科仪厂生产的 XRC-1型显微熔点仪测定,温度计未校正。旋光用 JASCO-20仪测定,FABMS和 EIMS用 VG Auto Spec-3000型质谱仪测定,EIMS用 70 eV或 20 eV电离源。UV用岛津 210-A型仪测定。IR用 Bio-Rad FTS型红外光谱仪测定,NMR用 Bruker AM-400和 Bruker DRX-500超导核磁共振仪测定,DMSO-d_6或 CD_3OD或 C_5D_5N作溶剂,TMS为内标。青岛海洋化工厂出品的硅胶,天津骨胶厂出品的 D_{101}的大孔吸附树脂,日本三菱化成公司出品的 MCI CHP-20以及 Merck公司出品的 RP-18作为柱层析材料;TLC用青岛海洋化工厂出品的普通硅胶板和 Merck公司出口的 HP RP-18 F_{254}薄板。展开剂:(1)甲醇-氯仿(1∶19~1.5∶8.5, v/v);(2)丙酮-氯仿(1∶9~3.5∶6.5);(3)水-甲醇-氯仿(0.2∶2∶8, 0.3∶3∶7, 0.5∶3.5∶6.5);(4)水-甲醇(4∶6~2∶8)。显色剂:(1)Ⅰ$_2$;(2)5% H_2SO_4-EtOH;(3)1% $AlCl_3$-EtOH。

2 提取和分离

翻白叶全草 6.0 kg,粉碎后经甲醇冷浸,每次浸泡 3 d,共 3次。浸提液减压浓缩得浸膏 92.0 g,该浸膏悬浮于 10% 甲醇水溶液中,分别用石油醚、氯仿、正丁醇萃取,浓缩后得石油醚部分 41.2 g,氯仿部份 82.1 g,正丁醇部分 312.4 g。正丁醇部份经 D_{101}大孔树脂柱层析,依次以 20%、70%和 95%乙醇洗脱,得 20%和 70%乙醇洗脱流份 51.8 g, 181.6 g。70%乙醇洗脱流份经硅胶柱层析,用氯仿-甲醇-水(8∶2∶0.2, 7∶3∶0.3, 6.5∶3.5∶0.5)依次洗脱,每 1 000 mL收集一次流份。8∶2∶0.2混合溶剂洗脱流份(1~12)合并后反复经硅胶柱 [甲醇-氯仿(1∶19~1.5∶8.5, v/v),丙酮-氯仿(1∶9~3.5∶6.5)]和 RP-18柱 [水-甲醇(4∶6~2∶8)]层析,得化合物Ⅰ~Ⅵ。

3 鉴定

翻白叶苷 A(potengriffioside A, Ⅰ):黄色粉末,mp 214 ℃~215 ℃; $[\alpha]_D^{28}$ -56.6°(c 0.20, CH_3OH); UV(CH_3OH) λ_{max} 315, 268, 208 nm; IR ν_{max}^{KBr} 3 463, 3 259, 1 685, 1 657, 1 630, 1 608, 1 591, 1 545, 1 503, 1 460 cm^{-1}; ^{1}HNMR (DMSO-d_6, 400 MHz) δ: 7.95 (2H, br. d, J= 8.7 Hz, H-2′, H-6′), 6.83 (2H, br. d, J= 8.7 Hz, H-3′, H-5′), 6.35 (1H, d, J= 1.9 Hz, H-8), 6.11 (1H, d, J= 1.9 Hz, H-6), 5.42 (1H, d, J= 7.5 Hz, glc H-1), 6.06 (1H, d, J= 16.0 Hz, *p*-OH-Cir H-2″), 6.76 (2H, d, J= 8.3 Hz, *p*-OH-Cin H-5″, H-9″), 7.27~7.33 (3H, m, *p*-OH-Cin H-6″, H-8″, H-3″); ^{13}CNMR (DMSO-d_6, 100 MHz) δ: 156.6 (s, C-2), 133.6 (s, C-3), 177.7 (s, C-4), 161.4 (s, C-5), 99.1 (d, C-6), 164.4 (s, C-7), 94.0 (d, C-8), 156.8 (s, C-9), 104.1 (s, C-10), 121.1 (s, C-1′), 131.1 (d, C-2′), 115.4 (d, C-3′), 160.2 (s, C-4′), 115.4 (d, C-5′), 131.1 (d, C-6′), 101.2 (d, glc C-1), 74.4 (d, C-2), 74.4 (d, C-2), 76.5 (d, C-3), 70.3 (d, C-4), 74.5 (d, C-5), 63.2 (t, C-6), 166.5 (s, *p*-OH-Cin C-1″), 113.9 (d, C-2″), 144.9 (d, C-3″), 125.2 (s, C-4″), 130.4 (d, C-5″), 116.1 (d, C-6″), 160.0 (s, C-7″), 116.0 (d, C-8″), 130.4 (d, C-9″); FAB-MS(%) m/z 593 [(M-H)$^-$, 71], 447 [(M-147-H)$^-$, 5], 325 (10), 285 (100), 269 (17), 227 (14), 97 (16)。

翻白叶苷 A的皂化:取化合物Ⅰ 50 mg,用 5 mL乙醇溶解,加 5% Na_2CO_3水溶液 0.5 mL置于 40 ℃的恒温水浴中,温热 48 h,用 1%盐酸将溶液酸化至 pH7,浓缩后硅胶柱层析分离,使用氯仿-丙酮

(8∶2)洗脱得水解产物(Ⅰa, 18 mg)。

黄芪苷(astraglin, Ⅰa): 黄色粉末, ^{1}HNMR (DMSO-d_6, 400 MHz) δ 8.02(2H, d, J= 8.8 Hz, H-2′, H-6′), 6.87(2H, d, J= 8.8 Hz, H-3′, H-5′), 6.42 (1H, d, J= 2.0 Hz, H-8), 6.19(1H, d, J= 2.0 Hz, H-6), 5.44(1H, d, J= 7.2 Hz, glc, H-1); ^{13}CNMR (DMSO-d_6, 100 MHz) δ 156.5(s, C-2), 133.4(s, C-3), 177.6(s, C-4), 161.3(s, C-5), 98.9(d, C-6), 164.4(s, C-7), 93.8(d, C-8), 156.5(s, C-9), 104.1 (s, C-10), 121.0(s, C-1′), 131.0(d, C-2′), 115.3 (d, C-3′), 160.1(s, C-4′), 115.3(d, C-5′), 131.0 (d, C-6′), 101.1(d,糖 C-1), 74.4(d, C-2), 76.6(d, C-3), 70.0(d, C-4), 77.5(d, C-5), 61.0(t, C-6); FAB-MS(%) m/z 447[(M-H)$^-$, 100], 385(68), 255(18), 97(12), 80(19)。

委陵菜酸(tormentic acod, Ⅱ): 白色粉末, mp 222 ℃~224 ℃; $[\alpha]_D^{27}$ -9.0°(c 0.4, EtOH); IR ^{1}H ^{13}CNMR EIMS数据与文献[4,5]的委陵菜酸一致,故鉴定Ⅱ为委陵菜酸。

野蔷薇苷(rosamultin, Ⅲ): 白色粉末, mp 210 ℃~211 ℃; $[\alpha]_D^{27}$ +5.2°(c 0.20, EtOH); IR ^{1}H ^{13}CNMR FABMS数据与文献[6]野蔷薇苷一致,故鉴定为Ⅲ为野蔷薇苷。

euscaphic acid(Ⅳ): 白色粉末, mp 264 ℃~265 ℃; $[\alpha]_D^{27}$ +20.6°(c 0.40, EtOH); IR ^{1}H ^{13}CNMR EIMS数据与文献[7,8]的 euscpahic acid一致,故鉴定为Ⅳ为 escaphic acid。

kaji-ichigoside F_1(Ⅴ): 白色粉末, mp 202 ℃~204 ℃; $[\alpha]_D^{27}$ +6.7°(c 0.4, EtOH); IR ^{1}H ^{13}CNMR FABMS数据与文献[7]一致,故鉴定为Ⅴ为 kaji-ichigoside F_1。

24-deoxy-sericoside(Ⅵ): 白色粉末, mp 152 ℃~153 ℃; $[\alpha]_D^{27}$ +13.4°(c 0.3, EtOH); IR ^{1}H ^{13}CNMR FABMS数据与文献[9]的 24-deoxy-sericoside一致,故鉴定Ⅵ为 24-deoxy-sericoside。

参考文献

1 江苏新医学院编. 中药大辞典(下册). 上海: 科学技术出版社, 1986. 2705
2 江苏省植物研究所编. 新华本草纲要. 第 3册. 上海: 上海科技出版社, 1990. 106
3 Harbone J B, Mabrg J J. The Flavonoide. New York: Chapman and Hall Ltd, 1987. 46
4 Villar A, Paya M, Horfigucla M D, *et al*. Planta Med, 1986, (1): 43
5 都恒青, 赵曦, 赵天增, 等. 药学学报, 1983, 18(4): 314
6 Jiao Z J, Lin X Q, Liu Z M. Phytochemistry, 1993, 32(1): 155
7 Liang G Y, Alexander I G, Peter G U, *et al*. J Nat prod, 1989, 52(1): 162
8 Numata A, Yang P M, Takakahashi S, *et al*. Chem pharm Bull, 1989, 37(3): 648
9 Zhou X H, Kassi R, Ohtini K, *et al*. Phytochemistry, 1992, 31 (10): 3642

(1999-11-24收稿)

美丽红豆杉化学成分的研究

河北医科大学药学院(石家庄 050017) 李作平*
日本东北大学 史清文

摘 要 从美丽红豆杉 *Taxus mairei* Lemee et Levl S. Y. Hu树皮的甲醇提取物中分得 6个紫杉烷二萜类化合物,根据理化性质和光谱分析分别鉴定为 taxumairol B(Ⅰ)、7,2′-二去乙酰氧基-austropicatine (Ⅱ)、taxine Ⅱ (Ⅲ)、taxinine A (Ⅳ)、taxinine M (Ⅴ)和 taxezopidine G (Ⅵ)。除Ⅰ以外,其余 5个化合物均是首次从该植物中分得。

关键词 美丽红豆杉 紫杉烷二萜类化合物

Studies on the Chemical Constituents of the Bark of *Taxus mairei*

College of Pharmacy, Hebei University of Medical Sciences (Shijiazhuang 050017) Li Zuoping
Tohoku University (Japan) Shi Qingwen

Abstract Six taxane diterpenoids were isolated from the bark of *Taxus mairei* Lemée et Lévl S. Y. Hu. Based on physicochemical evidences and spectral analysis, their structures were identified as

* Address: Li Pingzuo, College of Pharmacy, Hebei University of Medical Sciences, Shijiazhuang

李作平 1976年由北京医科大学药学系毕业后分配到河北医科大学药学院天然药物化学教研室任教至今,现为副教授。20多年来,除从事教学工作外,主要进行中药化学成分的提取、分离和中成药质量标准制定方面的研究工作。曾做过苦参、夏枯草、合欢花等化学成分的分离鉴定和獐牙菜中齐墩果酸的含量测定等工作。