

δ 5.03 (1H, d, $J=8$ Hz, H-1'') 和 δ 6.24 (1H, d, $J=6$ Hz, H-1') 为两个端基 H, 可知该化合物为二糖苷, 且糖苷键均为 β 构型。化合物 XI 的 ^{13}C -NMR (500 Hz, pyridine- d_5) 共有 42 个碳信号峰, δ 105.3 和 95.6 是糖端基碳信号, 两者在 DEPT 谱上均显示为叔碳信号, 在 δ 95~110 只有两个碳信号, 也说明该化合物是带有两个糖的苷。化合物的 HMBC 谱中酯羰基 δ 176.3 碳信号与 δ 6.24 ^1H -NMR 信号呈远程相关, 这表明 δ 6.24 的 H 是直接和苷元相连的葡萄糖的端基质子。还看到末端糖的端基质子 H 信号 δ 5.03 与首位糖的 6 位碳信号 δ 69.6 呈远程相关, 这表明首位糖是通过碳 6 位与末端葡萄糖相连。根据 ^1H - ^1H COSY、HSQC、DEPT 及 HMBC 谱, 对碳信号、重要的氢信号及其相互连接位置进行了归属。化合物 XI 酸水解后的主斑点与积雪草酸薄层色谱的 R_f 值和斑点颜色均一致; 同时化合物 XI 苷元部分的碳谱数据与积雪草酸的碳谱数据基本一致, 这表明化合物 XI 的苷元为积雪草酸。将该化合物的碳谱数据与积雪草苷去鼠李糖部分碳谱数据相比, 发现两者的碳谱基本一致, 这表明二者的结构相同。最终化合物 XI 鉴定为 2 α , 3 β , 23-三羟基齐墩果-12-烯-28-酸-28-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖酯, 即积雪草二糖苷 (asiaticodiglycoside), 为一新化合物。

化合物 XIII 和化合物 XIV: 白色粉末 (CHCl₃-MeOH), mp 217~219 °C, Libermann-Burchard 反应阳性。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 423 (OH)、1 733 (C=O)、1 378 (CH₃)。正离子 ESI-MS 中可看到准分子离子峰 m/z : 975 (M+H)⁺、(M+Na)⁺ 及脱去三糖的碎片离子 m/z 487 (M+H-146-162-162-18), 故其分子量为 974。 ^{13}C -NMR 中可看到烯碳区有 4 个烯碳 (δ : 123.3, 126.4, 143.5 和 137.8), 同时还发现碳数为 70 个, 因此推测该化合物为两个三萜皂苷的

混合物。进一步进行 HPLC 分析, 在 205 nm 检测波长下, 流动相在恒组分洗脱和梯度洗脱均显示单一色谱峰, 这表明两者理化性质非常相似, HPLC 不能将其分开, 推测两者为同分异构体。4 个烯碳为两组烯碳, 一组为 δ 123.3 和 143.5, 符合 Δ^{12} -齐墩果烷型三萜母核中烯碳的化学位移特征, 另一组为 δ 126.4 和 137.8, 符合 Δ^{12} -乌苏烷型三萜母核中烯碳的化学位移特征。进一步推测其为乌苏烷型和齐墩果烷型的结构异构的同分异构体, 同时有关积雪草化学成分研究的相关文献也报道积雪草中三萜酸和三萜皂苷存在多对乌苏烷型和齐墩果烷型的结构异构的同分异构体^[7]。化合物 XIII 和化合物 XIV 的碳谱数据与文献报道的碳谱数据^[7]基本一致, 故化合物 XIII 和化合物 XIV 鉴定为羟基积雪草苷 (madecassoside) 和积雪草苷-B (asiaticoside-B)。

References:

- [1] Qin L P, Zhuang W G, Zheng H C, et al. Advances in study on *Centella asiatica* [J]. *World Notes: Phytomed* (国外医药: 植物药分册), 1997, 12(4): 154-157.
- [2] Zainol M K, ABD-Hamid A, Yusof S, et al. Antioxidative activity and total phenolic compounds of leaf, root and petiole of four accessions of *Centella asiatica* (L.) Urban [J]. *Food Chem*, 2003, 81: 575-581.
- [3] Cheng L, Guo J S, Luk J, et al. The healing effects of *Centella* extract and asiaticoside on acetic acid induced gastric ulcers in rats [J]. *Life Sci*, 2004, 74: 2237-2249.
- [4] Babu T D, Uttan G K, Padikkala J. Cytotoxic and anti-tumor properties of certain taxa of Umbelliferae with special reference to *Centella asiatica* (L.) [J]. *J Ethnopharmacol*, 1995, 48: 53-57.
- [5] Mabato S B, Sahu N P, Luger P, et al. Stereochemistry of a trisaccharide from *Centella asiatica*. X-Ray determination of the structure of asiaticoside [J]. *J Chem Soc Perkin Trans II*, 1987(10): 1509.
- [6] Matsuda H, Morikawa T, Ueda H, et al. Medicinal food-stuffs. X X VI. Saponin constituents of Gotu Kola (2): Structures of new ursane-and oleanane-type triterpene oligoglycosides, centellasaponins B, C, and D, from *Centella asiatica* cultivated in Sri Lanka [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(10): 1368-1371.
- [7] Sahu N P, Roy S K, Mabato S B. Spectroscopic determination of structures of triterpenoid trisaccharides from *Centella asiatica* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(10): 2852-2854.

藏药大果大戟中的巨大戟烷型二萜酯类成分

李玉林^{1,2}, 索有瑞¹

(1. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 目的 研究藏药大果大戟 *Euphorbia wallichii* 丙酮提取物中的化学成分。方法 用溶剂提取, 常规硅胶柱色谱分离和葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 纯化, 采用化学方法和现代波谱分析技术 (包括 IR, HRESIMS, HRSIMS,

收稿日期: 2005-03-16

基金项目: 中国科学院“西部之光”人才培养计划项目; 中国科学院知识创新工程特别支持项目 (CXLY-2002-8)

作者简介: 索有瑞 (1960-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师。 E-mail: yrsuo@mail.nwipb.ac.cn

1D 和 2D NMR 等) 鉴定其化学结构。结果 从青海产大果大戟根的丙酮提取物中分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为: 羊毛甾醇(lanosterol, I)、巨大戟二萜-20-肉豆蔻酸酯(ingenol-20-myristinate, II)、巨大戟二萜-3-肉豆蔻酸酯(ingenol-3-myristinate, III)、没食子酸(gallic acid, IV)、1-O- α -L-阿拉伯糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖苷-3,7-二甲基-2-烯-7-羟基-辛醇(1-O- α -L-arabinofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl-3,7-dimethyl-oct-2-en-7-ol, V)、1-O-没食子酰葡萄糖苷(1-O-galloyl- β -D-glucose, VI)。结论 巨大戟烷型二萜酯类化合物 II 和 III 为新化合物, 其他化合物均为首次从该植物中分离得到, 单萜二糖苷类化合物 V 系首次在该属中发现。

关键词: 大戟科; 大果大戟; 巨大戟烷型二萜酯; 单萜二糖苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)12-1763-05

Ingenane diterpene ester constituents from Tibetan medicine *Euphorbia wallichii*

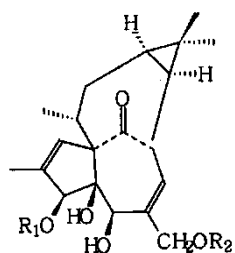
LI Yu-lin^{1,2}, SUO You-rui¹

(1. Northwest Institute Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract; Objective To study the chemical constituents from the acetone extract in the root of Tibetan medicine *Euphorbia wallichii*. **Methods** The constituents were separated by column chromatography with silica gel and purified by Sephadex LH-20. Their structures were identified on the basis of spectral analysis such as IR, HRESIMS, HRSIMS, and 1D- and 2D-NMR techniques (¹H-¹H COSY, HMQC, HMBC). **Results** Six compounds were isolated from the acetone extract in the root of *E. wallichii*. Their structures were identified as lanosterol (I), ingenol-20-myristinate (II), ingenol-3-myristinate (III), acid (IV), 1-O- α -L-arabinofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl-3,7-dimethyl-oct-2-en-7-ol (V), 1-O-galloyl- β -D-glucose (VI). **Conclusion** Ingenane diterpene esters ingenol-20-myristinate (II) and ingenol-3-myristinate (III) are new compounds and other compounds are found from this plant for the first time. It is the first time that monoterpene disaccharide glycoside, compound V, is isolated from the plants of *Euphorbia* L.

Key words: Euphorbiaceae; *Euphorbia wallichii* Hook. f.; ingenane diterpene ester; monoterpene disaccharide glycoside

大戟科中最大的一个属即大戟属(*Euphorbia* L.)在全世界有2 000余种,我国有80多种^[1]。本属植物的特征是含有白色或黄白色果汁,并有双重特性:不但有皮肤刺激性和毒性,而且有重要的药用价值,可用作通便、利尿,治疗水肿、结核、牛皮癣、疥疮和无名肿毒,尤其是除疣、抗肿瘤等^[2]。大果大戟(*E. wallichii* Hook. f.)生长于海拔2 700~4 600 m的山坡林下及山坡草地。全草入药,具有泻水、消肿、散结、杀虫之效,可退热、祛寒、破瘀、利胆、催吐等^[3]。用其根部丙酮提取物对鳞翅目粉蝶科幼虫进行毒力测定,结果表明其300倍的丙酮浸膏稀释液,在24 h内,对3龄云纹粉蝶幼虫的灭杀率达到90%以上。其化学成分已有报道,主要为二萜、三萜类化合物^[4~6]。在对其活性成分进一步的研究过程中,笔者从其根的丙酮提取物中分离得到6个化合物,分别鉴定为羊毛甾醇(I)、巨大戟二萜-20-肉豆蔻酸酯(II)、巨大戟二萜-3-肉豆蔻酸酯(III)、没食子酸(IV)、1-O- α -L-阿拉伯糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖苷-3,



II R₁=H R₂=OC(CH₂)₁₂CH₃

III R₁=OC(CH₂)₁₂CH₃ R₂=H

图1 化合物II和III的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of compounds II and III

7-二甲基-2-烯-7-羟基-辛醇(V)、1-O-没食子酰葡萄糖苷(VI)。其中巨大戟烷型二萜酯类化合物II和III为新化合物。化合物II和III的结构如图1。

1 仪器与材料

大果大戟于2000年8月采自青海省玉树藏族自治州,经中国科学院西北高原生物研究所潘锦堂研究员鉴定为大戟科大果大戟*E. wallichii* Hook. f.。

PHMK显微熔点仪; Nicolet NEXUS 670 FT-IR 光谱仪; Advance DMX500 核磁共振仪; Bruker AM400 核磁共振仪; Bruker Apex II 高分辨质谱仪; 柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品; 凝胶色谱用

Sephadex LH20 为 Pharmacia 公司产品;化学试剂均为分析纯。

2 提取与分离

取 3.2 kg 干燥的大果大戟根粉碎,用工业丙酮冷浸 3 次,每次 7 d,回收浸提液,得丙酮提取物 420 g,取 300 g 进行硅胶柱色谱,石油醚-石油醚-醋酸乙酯-醋酸乙酯-甲醇-甲醇梯度洗脱,收集,得 13 部分样品。将第 1、2 部分样品合并后进行硅胶色谱,用石油醚-氯仿梯度洗脱得 7 份,第 3 份硅胶柱色谱再经石油醚-醋酸乙酯洗脱分离得化合物 I (50 mg);将第 3 部分样品硅胶柱色谱,用石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱得化合物 II (35 mg) 和 III (120 mg);将第 6 部分样品硅胶柱色谱,经石油醚-乙醚-甲醇梯度洗脱得化合物 IV (28 mg);将第 12 部分样品硅胶柱色谱,经醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱分为 5 份,第 4 份再经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 V (45 mg);将第 13 部分样品硅胶柱色谱,经醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱分为 9 份,第 7 份用 Sephadex LH-20 纯化得化合物 VI (72 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶,分子式 $C_{30}H_{50}O$, mp 130~132 °C。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.09 (1H, m, H-24), 3.24 (1H, dd, $J=4.5, 4.3$ Hz)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 35.41 (C-1), 27.91 (C-2), 78.91 (C-3), 38.69 (C-4), 50.96 (C-5), 21.48 (C-6), 28.02 (C-7), 134.03 (C-8), 133.52 (C-9), 37.24 (C-10), 18.21 (C-11), 25.67 (C-12), 44.10 (C-13), 49.99 (C-14), 30.67 (C-15), 29.74 (C-16), 49.63 (C-17), 15.60 (C-18), 18.57 (C-19), 35.80 (C-20), 18.92 (C-21), 35.25 (C-22), 24.73 (C-23), 125.16 (C-24), 130.72 (C-25), 25.67 (C-26), 17.66 (C-27), 24.42 (C-28), 28.07 (C-29), 15.50 (C-30)。以上数据与文献报道^[7]羊毛甾醇的数据一致。

化合物 II: 浅黄色胶体, $[\alpha]_D^{20} - 14^\circ$ (c, 0.1, CH_3OH), IR 显示分子中存在羟基 (3432 cm^{-1})、羰基 (1724 cm^{-1}); HRESIMS 显示准分子离子峰 m/z : 576.424 7 [$M^+ + NH_4$] (calcd. 576.425 9), 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 确定分子式 $C_{34}H_{54}O_6$; 1H -NMR 谱: 0.88 (3H, t), 1.26 (20H, s), 1.59 (2H, m), 2.34 (2H, t), ^{13}C -NMR 谱: 174.54 (-OOC-), 34.54 (-CH₂-), 31.14 (-CH₂-), 29.89~29.32 (-CH₂-), 25.11 (-CH₂-), 22.89 (-CH₂-), 14.33 (-CH₃-), 表明存在 1 个长链脂肪酰基, ESIMS 给出

m/z 1134 ($2 \times M^+ + NH_4$), 576 ($M^+ + NH_4$), 313 ($M^+ - H_2O - C_{14}H_{27}O_2$), 295 ($M^+ - 2 \times H_2O - C_{14}H_{27}O_2$), 则证实这个长链脂肪酰基为正十四酰基^[8]; 1H -NMR 谱数据 δ 0.96 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-18), 1.08, 1.11 (各 3H, s, H-16, 17), 1.84 (3H, s, H-19), 4.54, 4.70 (各 1H, ABq, $J=10.3$ Hz, H-20), 4.41 (1H, s, H-3), 5.90 (1H, d, $J=1.3$ Hz, H-1), 6.06 (1H, d, $J=4.3$ Hz, H-7) 显示巨大戟醇型二萜的特征^[9]。H-20 化学位移向低场移动表明正十四酰基可能连接在 20 位, HMBC 谱显示 H-20 (δ 4.54, 4.70) 和 C-1' 即酯羰基 (δ 174.54) 之间有远程相关峰, 故化合物 II 为巨大戟二萜-20-肉豆蔻酸酯。其 1H -NMR、 ^{13}C -NMR (DEPT) 和 HMBC 数据分别见表 1~3。

化合物 III: 浅黄色胶体, $[\alpha]_D^{20} + 22^\circ$ (c, 0.2, CH_3OH), IR 显示分子中存在羟基 (3435 cm^{-1})、羰基 (1722 cm^{-1}); HRESIMS 显示准分子离子峰 m/z : 576.423 7 [$M^+ + NH_4$] (calcd. 576.425 9), 其分子式也为 $C_{34}H_{54}O_6$; 和化合物 II 结构相似, 1H -NMR 谱数据 δ 0.96 (3H, d, $J=7.2$ Hz, H-18), 1.05, 1.08 (各 3H, s, H-16, 17), 1.79 (3H, s, H-19), 4.06, 4.14 (各 1H, ABq, $J=12.0$ Hz, H-20), 5.53 (1H, s, H-3), 6.00 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-1), 6.02 (1H, d, $J=7.0$ Hz, H-7) 也显示其巨大戟醇型二萜的特征。同时分子中也存在正十四酰基: ESIMS 给出 m/z : 1134 ($2 \times M^+ + NH_4$), 576 ($M^+ + NH_4$), 313 ($M^+ - H_2O - C_{14}H_{27}O_2$), 295 ($M^+ - 2 \times H_2O - C_{14}H_{27}O_2$), 其 1H -NMR 谱也显示长链脂肪酰基的特征 (表 1)。和化合物 II 不同的是其 H-3 的化学位移则向低场有较大移动, 表明正十四酰基可能连接在 3 位, HMBC 谱显示 H-3 (δ 5.53, 4.70) 和 C-1' 即酯羰基 (δ 174.65) 之间有远程相关峰, 故化合物 III 为巨大戟二萜-3-肉豆蔻酸酯。其 1H -NMR、 ^{13}C -NMR (DEPT) 和 HMBC 数据分别见表 1~3。

化合物 IV: 白色柱状晶体, 分子式 $C_7H_6O_5$, mp 242~244 °C。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.20 (1H, brs, -COOH), 9.20 (2H, brs, OH-3, 5), 8.80 (1H, brs, OH-4), 6.91, 6.90 (2H, s, H-2, 6)。 ^{13}C -NMR (100 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 120.50 (C-1), 108.77 (C-2, 6), 145.42 (C-3, 5), 138.01 (C-4), 167.46 (-COOH)。以上数据与文献报道^[10]没食子酸的数据一致。

化合物 V: 淡黄色胶状物, IR 显示分子中存在

表1 化合物Ⅱ、Ⅲ(500 MHz, CDCl₃)和Ⅴ的¹H-NMR(500 Hz, DMSO)Table 1 ¹H-NMR data of compounds Ⅱ, Ⅲ (500 MHz, CDCl₃), and Ⅴ (500 Hz, DMSO)

位置	Ⅱ (δ _H , J/Hz)	Ⅲ (δ _H , J/Hz)	位置	Ⅴ (δ _H , J/Hz)
H-1	6.00 d (1.5)	5.90 d (1.4)	H-1	4.08 m, 4.18 m
H-3	5.53 s	4.41 s	H-2	5.26 t (6.3, 6.3)
H-5	4.00 s	3.65 s	H-4	1.95 t (7.0, 7.2)
H-7	6.02 d (7.0)	6.06 d (4.2)	H-5	1.39 m
H-8	4.18 dd (12.0, 4.4)	4.88 dd (11.5, 3.5)	H-6	1.30 m
H-11	2.52 m	2.33 m	H-8	1.06 s
H-12	2.28 m, 1.76 m	2.30 m, 1.76 m	H-9	1.06 s
H-13	0.66 dd (15.2, 7.2)	0.70 dd (13.2, 6.4)	H-10	1.62 s
H-14	0.93 m	0.93 m	Glc-1	4.13 d (7.8)
H-16	1.05 s	1.08 s	Glc-2	2.95 m
H-17	1.08 s	1.11 s	Glc-3	3.10 m
H-18	0.96 d (9.0)	0.96 d (7.0)	Glc-4	2.97 m
H-19	1.79 s	1.84 s	Glc-5	3.25 m
H-20	4.14 d (12.4)	4.70 d (12.8)	Glc-6	3.86 d (10.0)
	4.06 d (12.8)	4.54 d (12.8)		3.37 d (11.0)
H-2'	2.39 m	2.34 m	Ara-1	4.77 s
H-3'	1.64 m	1.59 m	Ara-2	3.61 m
H-4'~13'	1.25 s	1.26 s	Ara-3	3.78 m
H-14'	0.88 t (6.4, 6.8)	0.88 t (6.8, 7.1)	Ara-4	3.70 m
			Ara-5	3.55 d (11.5)
				3.40 (7.7)

表2 化合物Ⅱ、Ⅲ(125 MHz, CDCl₃)和Ⅴ的¹³C-NMR(125 Hz, DMSO)和DEPTTable 2 ¹³C-NMR and DEPT data of compounds Ⅱ and Ⅲ (125 MHz, CDCl₃), and Ⅴ (125 Hz, DMSO)

位置	Ⅱ (δ _C)	Ⅲ (δ _C)	DEPT	位置	Ⅴ (δ _C)	DEPT	位置	Ⅱ (δ _C)	Ⅲ (δ _C)	DEPT	位置	Ⅴ (δ _C)	DEPT
C-1	129.60	131.95	CH	C-1	65.81	CH ₂	C-18	17.59	17.00	CH ₃	Ara-2	83.34	CH
C-2	139.15	135.86	C	C-2	121.68	CH	C-19	15.60	15.38	CH ₃	Ara-3	78.62	CH
C-3	80.45	82.48	CH	C-3	141.51	C	C-20	66.50	66.70	CH ₂	Ara-4	85.25	CH
C-4	84.41	84.83	C	C-4	40.70	CH ₂	C-1'	174.54	174.65	C	Ara-5	62.82	CH ₂
C-5	73.99	75.70	CH	C-5	23.30	CH ₂	C-2'	34.54	34.47	CH ₂			
C-6	136.96	139.57	C	C-6	44.43	CH ₂	C-3'	25.11	24.80	CH ₂			
C-7	127.88	127.68	CH	C-7	70.53	C	C-4'	29.89	29.52	CH ₂			
C-8	44.21	43.32	CH	C-8	30.56	CH ₃		29.89	29.52	CH ₂			
C-9	207.41	207.10	C	C-9	30.56	CH ₃		29.85	29.52	CH ₂			
C-10	72.80	71.58	C	C-10	17.40	CH ₃		29.68	29.40	CH ₂			
C-11	39.77	38.34	CH	Glc-1	102.58	CH		29.56	29.40	CH ₂			
C-12	32.12	31.78	CH ₂	Glc-2	74.73	CH		29.50	29.21	CH ₂			
C-13	23.39	23.12	CH	Glc-3	78.02	CH		29.41	29.01	CH ₂			
C-14	23.13	22.81	CH	Glc-4	71.83	CH	C-11'	29.32	28.96	CH ₂			
C-15	24.06	23.95	C	Glc-5	76.80	CH	C-12'	31.15	30.88	CH ₂			
C-16	28.70	28.36	CH ₃	Glc-6	68.45	CH ₂	C-13'	22.89	22.54	CH ₂			
C-17	15.67	15.45	CH ₃	Ara-1	109.78	CH	C-14'	14.33	13.98	CH ₃			

表3 化合物Ⅱ、Ⅲ和Ⅴ的HMBC

Table 3 Key HMBC correlation of compounds

Ⅱ, Ⅲ, and Ⅴ

化合物	δ _H	δ _C
Ⅱ	5.53 (H-3)	174.65 (C-1')
	5.53 (H-3)	71.58 (C-10), 15.38 (C-19)
Ⅲ	4.70, 4.54 (H-20)	174.54 (C-1')
Ⅴ	4.77 (H-1'')	68.45 (C-6')
	4.13 (H-1')	65.81 (C-1)
	5.26 (H-2), 1.95 (H-4)	16.54 (C-10)

羟基(3 370 cm⁻¹)、双键(1 630 cm⁻¹); HRSIMS 显示准分子离子峰 m/z : 489.231 4[M⁺+Na]⁺(calcd.

489.231 2), 结合¹H-NMR、¹³C-NMR 确定分子式 C₂₁H₃₈O₁₁; 薄层酸水解并与糖的标准品对照, 检测出葡萄糖和阿拉伯糖, ¹³C-NMR 谱中葡萄糖基信号 δ 68.45 (C-6'), 71.83 (C-4'), 74.73 (C-2'), 76.80 (C-5'), 78.02 (C-3'), 102.58 (C-1') 和¹H-NMR 谱中葡萄糖端基质子信号 δ 4.13 (d, $J=7.7$ Hz) 表明葡萄糖为 β 型, 阿拉伯糖信号 δ 62.82 (C-5), 78.62 (C-2''), 83.34 (C-3''), 85.25 (C-4''), 109.28 (C-1'') 和¹H-NMR 谱中阿拉伯糖端基质子信号 δ 4.79 (s) 表明阿拉伯糖为 α 型, 葡萄糖 C-6' 信号和阿拉伯糖 C-

1"信号均向低场位移,表明阿拉伯糖的1位与葡萄糖的6位相连,这也由HMBC谱确定: H-1" (δ 4.79)和C-6' (δ 68.45)之间的远程相关峰。除去双糖信号,其苷元的10个碳谱信号 17.40(CH₃), 23.3(CH₂), 30.56(d, CH₃), 40.70(CH₂), 44.43(CH₂), 65.81(CH₂), 70.53(C), 121.68(CH), 141.51(C); 及8个氢谱信号 4.08(1H, m), 4.18(1H, m), 5.26(1H, t), 1.95(2H, t), 1.39(2H, m), 1.30(2H, m), 1.06(6H, s), 通过¹H-¹H COSY, HMQC 和 HMBC 谱确定该化合物苷元结构为: -O-CH₂-CH=C(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-C(OH)(CH₃)₂, 即 1-O-substituted-3,7-dimethyl-oct-2-en-7-ol, 双糖中葡萄糖端基质子 δ 4.13(Glc-1)和苷元 δ 65.81(C-1)之间有远程相关峰,说明双糖分子和苷元的1位相连接,结合文献^[11]确定化合物V为: 1-O- α -L-阿拉伯糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖苷-2-烯-3,7-二甲基-7-羟基-辛醇。其¹H-NMR、¹³C-NMR(DEPT)和HMBC数据分别见表1~3。

化合物VI: 白色粉末, 分子式为C₁₃H₁₆O₁₀, mp 212~214 °C。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道^[12]的1-O-没食子酰葡萄糖苷数据一致。

References:

- [1] Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences. *Flora Qinghaiica* (青海植物志) [M]. Xining: Qinghai People's Publishing House, 1999.
- [2] Shi Y P, Jia Z J. Recent studies on diterpene esters and their bioactive from *Euphorbia* Genus in China [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1997, 18(7): 1107-1112.
- [3] Ni Z C. *Economic Plants of Tibet* (西藏经济植物) [M]. Beijing: Beijing Science Press, 1990.
- [4] Wang H, Zhang X F, Cai X H. Three new diterpenoids from *Euphorbia wallichii* [J]. *Chin J Chem* (中国化学), 2004, 22(2): 199-202.
- [5] Wang H, Zhang X F, Ma Y B. Diterpenoids from *Euphorbia wallichii* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35(6): 611-614.
- [6] Wang H, Zhang X F, Pan L. Chemical constituents from *Euphorbia wallichii* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2003, 15(6): 483-486.
- [7] Kong L Y, Min Z D. Studies on chemical constituents of roots of *Euphorbia pekinensis* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1996, 31(7): 524-529.
- [8] Jia Z J, Ding Y L. New diterpenoids from *Euphorbia wallichii* [J]. *Planta Med*, 1994, 57: 569-571.
- [9] Shi J G, Jia Z J, Yang L. Diterpenoids from *Euphorbia micractina* [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1994, 15(6): 861-863.
- [10] Liu W Z, Ma Q G, Gu X F, et al. Isolation and identification of triterpenoids and acids from *Euphorbia fischeriana* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2003, 15(5): 396-397.
- [11] Ji C J, Tan N H, Fu J, et al. Monoterpene disaccharide glycosides from *Rodgersia pinnata* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2004, 26(4): 465-470.
- [12] Zhang L Z, Zhao W H, Guo Y J, et al. Studies on chemical constituents in fruits of Tibetan medicine *Phyllanthus emblica* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2003, 28(10): 940-943.

瓜子金根的化学成分研究

张东明, 单卫华

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

摘要:目的 研究远志属植物瓜子金 *Polygala japonica* 根中的化学成分。方法 利用正相、反相硅胶柱和大孔树脂柱色谱分离, 并通过波谱技术进行结构鉴定。结果 从乙醇提取物的丙酮溶出物中分离得到了8个化合物, 其结构鉴定为 β -D-(3-O-芥子酰基)-呋喃果糖基- α -D-(6-O-芥子酰基)-吡喃葡萄糖苷 [β -D-(3-O-sinapoyl)-fructofuranosyl- α -D-(6-O-sinapoyl)-glucopyranoside, I], 荷花山桂花糖 A (arillatose A, II), 西伯利亚远志糖 A₅ (sibiricose A₅, III), 西伯利亚远志糖 A₆ (sibiricose A₆, N), 2- β -D-吡喃葡萄糖基-1,3,7-三羟基吡喃 (neolancerin, V), 远志吡喃 III (polygalaxanthone III, VI), 西伯利亚远志吡喃 A (sibiricaxanthone A, VII) 和远志醇 (VIII)。结论 化合物 I~VII 均为首次从该植物中分离得到; 化合物 V 为首次从天然产物中分得。

关键词: 瓜子金; 根; 2- β -D-吡喃葡萄糖基-1,3,7-三羟基吡喃

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)12-1767-05

收稿日期: 2005-02-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20372087); 回国人员科研启动基金

作者简介: 张东明(1963-), 男, 中国协和医科大学中国医学科学院药物研究所副研究员, 研究方向为天然药物化学。

Tel: (010)63165227 E-mail: Zhangdm@imm.ac.cn