

图 1 化合物 VII 的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of compound VII

## References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.  
 [2] Kang H, Xiang L, Fan G Q, et al. Studies on chemical constituents in radix and rhizome of *Rheum nanum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 35(5): 394-396.

- [3] Xiang L, Zheng J H, Guo D A, et al. Studies on anthraquinone constituents in *Rheum subanceolatum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(5): 395-397.  
 [4] Vicente S, Eliseo S. Synthesis of ambrettolide from phloionollic acid [J]. *J Chem Soc Perk Trans I*, 1982 (7): 1837-1839.  
 [5] Liu G Y, Ma S C, Zheng J, et al. Chemical constituents of *Helicia nilagirica* seeds (1) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36(6): 814-817.  
 [6] Li Y Y, Zhang G L. Chemical constituents and the cytotoxic activity of *Myrioperon extensum* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2003, 15(2): 113-115.  
 [7] Mo S Y, Yang Y C, Shi J G, et al. Chemical constituents of *Phellimus ignarius* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(4): 339-341.

## 花木蓝根中新的 3-硝基丙酰基吡喃葡萄糖

杨凤英<sup>1</sup>, 吕 敏<sup>1</sup>, 苏艳芳<sup>1\*</sup>, 李春正<sup>1</sup>, 司徒领<sup>2,3</sup>, BAE Young-Soo<sup>3</sup>

(1. 天津大学药学院, 天津 300072; 2. 天津市制浆造纸重点实验室, 天津科技大学, 天津 300222; 3. Department of Wood Science & Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

**摘要:**目的 研究花木蓝 *Indigofera kirilowii* 根的化学成分。方法 采用液-液萃取、硅胶柱色谱、重结晶等方法分离纯化, 根据核磁共振谱、质谱等鉴定化合物的结构。结果 从花木蓝根的乙醇提取物中分离鉴定了以下化合物: 3,4-二-O-(3-硝基丙酰基)-D-吡喃葡萄糖  $\alpha$ -和  $\beta$ -端基异构体约 3:1 的混合物 (I 和 II), ononin (7-hydroxy-4'-methoxyisoflavone-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, III) 和 6-O-(3-硝基丙酰基)-D-吡喃葡萄糖  $\alpha$ -和  $\beta$ -端基异构体约 1:1 的混合物 (IV 和 V)。结论 化合物 I 和 II 为新化合物, 化合物 III 为首次从木蓝属植物中分离得到, 化合物 IV 和 V 为首次从花木蓝中分离得到。

**关键词:**花木蓝; 3-硝基丙酰基-D-吡喃葡萄糖; 异黄酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)10-1448-03

New 3-nitropropanoyl-D-glucopyranoses in root of *Indigofera kirilowii*YANG Feng-ying<sup>1</sup>, LÜ Min<sup>1</sup>, SU Yan-fang<sup>1</sup>, LI Chun-zheng<sup>1</sup>, SI Chuan-ling<sup>2,3</sup>, BAE Young-Soo<sup>3</sup>

(1. School of Pharmaceutical Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Pulp & Paper, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China; 3. Department of Wood Science & Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

**Abstract:** **Objective** To study the chemical constituents in the roots of *Indigofera kirilowii*. **Methods** Compounds were isolated and purified by liquid-liquid extraction, repetitive silica gel chromatography, and re-crystallization. Their structures were identified on the basis of various modern spectroscopic analyses. **Results** From the alcohol extract of the roots of *I. kirilowii* the following compounds have been isolated and identified:  $\alpha$ - $\beta$  anomers (3:1) of 3,4-di-O-[3-nitropropanoyl]-D-glucopyranoses (I and II), ononin (7-hydroxy-4'-methoxyisoflavone-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, III), and  $\alpha$ - $\beta$  anomers (1:1) of 6-O-[3-nitropropanoyl]-D-glucopyranose (IV and V). **Conclusion** Compounds I and II are new ones, compound III is reported from the plants of *Indigofera* Linn., and compounds IV and V are isolated from the title plant for the first time.

**Key words:** *Indigofera kirilowii* Maxim. ex Palibin; 3-nitropropanoyl-D-glucopyranose; isoflavone

3-硝基丙酰基葡萄糖是由3-硝基丙酸(3-NPA)与葡萄糖1、2、3、4、6位的羟基酯化形成的一类化合物,迄今报道的有单取代、二取代、三取代、四取代等约20种化合物。这类化合物在人或某些动物体内很快水解生成3-NPA,后者与琥珀酰脱氢酶活性位点上的硫醇基结合,抑制琥珀酰脱氢酶的活性,从而阻断ATP的形成,严重影响细胞的能量代谢,导致人或动物中毒<sup>[1]</sup>。目前已经在豆科木蓝属(*Indigofera* Linn.)、黄芪属(*Astragalus* Linn.)、小冠花属(*Coronilla* Linn.)、百脉根属(*Lotus* Linn.),以及金虎尾科风掌果属(*Hiptage* Gaertn.)、棒果木科的一些植物中发现3-硝基丙酰基葡萄糖类化合物<sup>[1]</sup>。

木蓝属多种植物的根是“木蓝山豆根”的主要来源植物,在陕西、河南、湖北、山西等省作为中药山豆根的代用品应用,具清热解毒、消肿利喉之功效。以木蓝山豆根代替山豆根使用后,部分病人在服药后几天内出现以神经系统为主的中毒症状,严重者导致死亡<sup>[2]</sup>。为明确木蓝山豆根的毒性成分,本实验对其主要来源植物之一花木蓝 *I. kirilowii* Maxim. ex Palibin 的化学成分进行了较为系统的研究<sup>[3]</sup>,报道从花木蓝根中获得的一个异黄酮和4个3-硝基丙酰基葡萄糖类化合物。

### 1 仪器与试剂

<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、DEPT、COSY、HMQC、HMBC谱用Bruker Advance DPX 400和INOVA 500核磁共振波谱仪测定;高分辨ESI-MS用Ion-Spec质谱仪测定;柱色谱用硅胶、薄层色谱用硅胶GF<sub>254</sub>均为青岛海洋化工厂产品;所用试剂均为分析纯。花木蓝 *I. kirilowii* Maxim. ex Palibin 根于2004年9月采自天津蓟县,并经天津中医药大学黄石渠教授鉴定,植物标本保存于天津大学药学院。

### 2 提取与分离

花木蓝根14.7 kg,用95%乙醇回流提取3次,每次2 h,然后用60%乙醇回流提取2 h。95%和60%乙醇提取液合并后浓缩至无醇味,加适量水混悬,水混悬液依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯萃取。醋酸乙酯萃取物(160 g)经硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮(1:1~1:9)梯度洗脱,500 mL为一馏份,得到166个馏份:馏份61~64经硅胶柱色谱,用氯仿-丙酮(55:45)洗脱,共收集29个馏份,其中馏份9~12再经硅胶柱色谱,氯仿-丙酮(6:4)洗脱,共收集15个馏份,其中馏份4、5用少量丙酮浸泡洗去色素等杂质,得到化合物I和II;馏份84~89经硅胶柱色谱,用氯仿-丙酮(55:45)洗脱,共收集44个流

份,其中馏份21~29再经硅胶柱色谱,氯仿-丙酮(89:11)洗脱,共收集26个馏份,馏份6~12用氯仿-甲醇(2:1)反复洗涤除去颜色,得到化合物III;馏份84~89柱色谱分离后所得馏份31~40经硅胶柱色谱,用氯仿-甲醇(9:1)洗脱,共收集20个馏份,其中从馏份14~17得到化合物IV和V。

### 3 结构鉴定

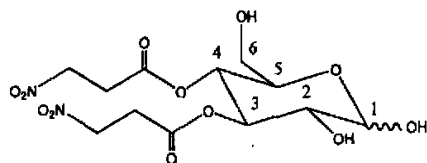
化合物I和II以约3:1的混合物分离得到,为白色结晶性粉末(丙酮),硅胶薄层色谱板上以磷酸-乙醇喷雾显色呈单一亮黄色斑点,提示可能为3-硝基丙酰基葡萄糖类化合物。根据高分辨ESI-MS谱中的准分子离子峰 $[M+Na]^+ m/z$  405.075 3,结合<sup>13</sup>C-NMR谱和DEPT谱,确定其分子式为C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(计算值为 $[M+Na]^+ 405.075 2$ )。<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR显示为二取代的3-硝基丙酰基吡喃葡萄糖的 $\alpha$ 、 $\beta$ -端基异构体的混合物,利用DEPT谱、COSY谱、HMQC谱完成一对端基异构体所有糖上C、H信号的归属以及3-硝基丙酰基C、H信号的归属(表1)。其中C-6的化学位移值分别为 $\delta$  61.7和61.9,处于较高场,提示葡萄糖残基的6-OH未被酯化。HMBC谱中3-硝基丙酰基的羰基碳信号与葡萄糖单位H-3、H-4之间的远程偶合相关峰,提示两个酯化位置分别为葡萄糖的3位和4位。因此,最后确定化合物I和II结构为3,4-二-O-(3-硝基丙酰基)- $\alpha$ 、 $\beta$ -D-吡喃葡萄糖(图1),为两个新化合物<sup>[3]</sup>。

化合物III:白色颗粒状结晶(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 3.68(s, OCH<sub>3</sub>), 4.21~4.63(H-2'', 3'', 4'', 5'', 6''), 5.81(d,  $J=7.5$  Hz, H-1''), 7.06(d,  $J=9.0$  Hz, H-3', 5'), 7.29(dd,  $J=8.5, 2.5$  Hz, H-6), 7.44(d,  $J=2.5$  Hz, H-8), 7.74(d,  $J=9.0$  Hz, H-2', 6'), 8.11(s, H-2), 8.36(d,  $J=8.5$  Hz, H-5); <sup>13</sup>C-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 153.4(C-2), 125.4(C-3), 175.8(C-4), 128.1(C-5), 116.4(C-6), 162.7(C-7), 104.5(C-8), 120.1(C-4a), 158.2(C-8a), 125.1(C-1'), 131.1(C-2', 6'), 114.6(C-3', 5'), 160.4(C-4'), 102.2(C-1''), 75.2(C-2''), 78.8(C-3''), 71.5(C-4''), 79.7(C-5''), 62.8(C-6''), 55.6(OCH<sub>3</sub>)。将数据与文献比较<sup>[4]</sup>,鉴定化合物III为ononin(7-hydroxy-4'-methoxyisoflavone-7-O- $\beta$ -D-glucopyranoside)。

化合物IV和V以混合物分离得到,呈淡黄色油状物,硅胶薄层色谱以磷酸-乙醇喷雾显色呈单一亮黄色斑点,提示可能为3-硝基丙酰基葡萄糖类化合物。<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR谱数据见表1,与文献比

表1 化合物 I、II、IV 和 V 的  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  谱数据 (氘代丙酮, 400 MHz)Table 1  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  Spectroscopic data for compounds I – II and IV – V (in acetone- $d_6$ , 400 MHz)

| 序号      | $^1\text{H-NMR}$     |                      |                           |                          | $^{13}\text{C-NMR}$  |                      |                       |                     |
|---------|----------------------|----------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
|         | I ( $\alpha$ -端基异构体) | II ( $\beta$ -端基异构体) | IV ( $\alpha$ -端基异构体)     | V ( $\beta$ -端基异构体)      | I ( $\alpha$ -端基异构体) | II ( $\beta$ -端基异构体) | IV ( $\alpha$ -端基异构体) | V ( $\beta$ -端基异构体) |
| 1       | 5.20 d (3.5)         | 4.66 d (7.5)         | 5.12 d (3.6)              | 4.53 d (7.6)             | 93.3 d               | 97.9 d               | 93.4                  | 97.8                |
| 2       | 3.62 dd (10.0, 3.5)  | 3.40 dd (8.0, 9.5)   | 3.33 (重叠)                 | 3.19 dd (8.0, 8.8)       | 71.4 d               | 74.0 d               | 73.2                  | 75.7                |
| 3       | 5.37 dd (10.0, 9.5)  | 5.15 dd (9.5, 9.5)   | 3.71 dd (9.2, 9.2)        | 3.43 dd (8.8, 8.8)       | 74.9 d               | 76.7 d               | 74.5                  | 77.4                |
| 4       | 4.99 dd (10.0, 9.5)  | 4.95 dd (10.0, 9.5)  | 3.33 (重叠)                 | 3.38 (重叠)                | 70.6 d               | 70.7 d               | 71.1                  | 71.3                |
| 5       | 4.01 m               | 3.60 (重叠)            | 3.96 ddd (2.4, 5.5, 10.0) | 3.51 ddd (2.0, 6.0, 9.6) | 70.3 d               | 74.8 d               | 70.1                  | 74.5                |
| 6       | 3.57 dd (12.0, 2.5)  | ca. 3.52 (重叠)        | 4.37 dd (2.0, 11.6)       | 4.42 dd (2.0, 12.0)      | 61.7 t               | 61.9 t               | 65.2                  | 65.2                |
|         | 3.50 dd (12.0, 5.0)  |                      | 4.22 dd (5.6, 11.6)       | 4.18 dd (6.0, 12.0)      |                      |                      |                       |                     |
| 3-硝基丙酰基 |                      |                      |                           |                          |                      |                      |                       |                     |
| 1       |                      |                      |                           |                          | 170.7 s              | 170.5 s              | 170.9                 | 171.0               |
|         |                      |                      |                           |                          | 170.2 s              | 170.2 s              |                       |                     |
| 2       | ca. 3.05             | ca. 3.05             | ca. 3.07                  | ca. 3.07                 | 31.6 t               | 31.7 t               | 31.4                  | 31.4                |
|         |                      |                      |                           |                          | 31.6 t               | 31.5 t               |                       |                     |
| 3       | ca. 4.77             | ca. 4.77             | ca. 4.77                  | ca. 4.77                 | 70.7 t               | 70.8 t               | 70.7                  | 70.7                |
|         |                      |                      |                           |                          | 70.7 t               | 70.7 t               |                       |                     |

图1 化合物 I ( $1\alpha\text{-OH}$ ) 和 II ( $1\beta\text{-OH}$ ) 的结构Fig. 1 Structure of compounds I ( $1\alpha\text{-OH}$ ) and II ( $1\beta\text{-OH}$ )

较<sup>[5,8]</sup>, 鉴定化合物 IV 和 V 为 6-O-(3-硝基丙酰基) $\alpha$ ,  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖,  $\alpha$ -和  $\beta$ -端基异构体的比例约为 1:1。

## References:

- [1] Anderson R C, Majak W, Rassmussen M A, et al. Toxicity and metabolism of the conjugates of 3-nitropropanol and 3-nitropropionic acid in forages poisonous to livestock [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(6): 2344-2350.
- [2] Su Y F, Zhang X X, Yang J, et al. Studies on chemical constituents of *Indigofera carlesii* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35(6): 608-611.
- [3] Su Y F, Li C Z, Gao Y, et al. Acryloylated glucose 3-nitropropanoates from *Indigofera kirilowii* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(12): 1785-1786.
- [4] Lewis P, Kalia S, Wähälä K. The phase transfer catalysed synthesis of isoflavone-O-glucosides [J]. *J Chem Soc Perkin Trans 1*, 1998, 16: 2481-2484.
- [5] Garcez W S, Garcez F R, Barison A. Additional 3-nitropropanoyl esters of glucose from *Indigofera suffruticosa* (Leguminosae) [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2003, 31(2): 207-209.
- [6] Majak W, Benn M. Additional esters of 3-nitropropanoic acid and glucose from fruit of the New Zealand karaka tree, *Corynocarpus laevigatus* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(4): 901-903.

## 木奶果根中的新倍半萜内酯

徐 静<sup>1</sup>, 管华诗<sup>1</sup>, 林 强<sup>2\*</sup>

(1. 中国海洋大学医药学院, 山东 青岛 266003; 2. 海南大学 热带生物资源重点实验室, 海南 海口 570228)

**摘要:**目的 研究木奶果 *Baccaurea ramiflora* 根的化学成分。方法 采用各种色谱技术进行分离纯化, 通过理化常数和 UV、IR、ESI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、Dept90、Dept135、 $^1\text{H-}^1\text{H}$  COSY、 $^1\text{H-}^1\text{H}$  NOESY、HMQC、HMBC 光谱分析鉴定化合物结构。结果 分离和鉴定出一种新化合物。结论 该化合物为新化合物, 命名为表二氢羟基马桑毒素。

**关键词:**木奶果; 倍半萜内酯; 表二氢羟基马桑毒素

收稿日期: 2007-02-22

作者简介: 徐 静(1981—), 女, 山东省青岛市人, 中国海洋大学 2006 级博士研究生, 研究生方向为药物化学。

Tel: 13156229808 E-mail: happyjing3@163.com

\* 通讯作者 林 强 E-mail: linqiang@hainu.edu.cn