

• 化学成分 •

西南远志中一个新的咕吨酮苷

周凌云², 周凡蕊¹, 华燕^{1*}

1. 西南林业大学, 云南 昆明 650224

2. 皖南医学院, 安徽 芜湖 241002

摘要: 目的 对西南远志 *Polygala crotalarioides* 的化学成分进行研究。方法 运用硅胶、RP-18 及 Sephadex LH-20 等柱色谱方法分离西南远志的化学成分, 通过理化常数和 MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 等波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从西南远志中分离得到 2 个化合物, 分别为 1, 3, 6-三羟基-7-甲氧基咕吨酮-4-β-D-呋喃芹糖-(1→2)-[β-D-呋喃芹糖(1→6)]-β-D-吡喃葡萄糖苷(1)和 1, 3, 6-三羟基-7-甲氧基咕吨酮-4-β-D-呋喃芹糖-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷(2)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为西南远志咕吨酮苷 F (crotalarioides xanthone F)。

关键词: 西南远志; 西南远志咕吨酮苷 F; 远志属; 1, 3, 6-三羟基-7-甲氧基咕吨酮-4-β-D-呋喃芹糖-(1→2)-[β-D-呋喃芹糖(1→6)]-β-D-吡喃葡萄糖苷; 1, 3, 6-三羟基-7-甲氧基咕吨酮-4-β-D-呋喃芹糖-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)07-1261-03

A new xanthone glycoside from *Polygala crotalarioides*ZHOU Ling-yun², ZHOU Fan-rui¹, HUA Yan¹

1. Southwest Forestry University, Kunming 650224, China

2. Wannan Medical College, Wuhu 241002, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Polygala crotalarioides*. **Methods** Two compounds were isolated by various chromatographies over silica gel column, reverse phase column (RP-18), and Sephadex LH-20. Their structures were elucidated by spectroscopic analysis and chemical means. **Results** A new compound, 1, 3, 6-trihydroxy-7-methoxyxanthone 4-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-[β-D-apiofuranosyl-(1→2)]-β-D-glucopyranoside (1), along with another compound, 1, 3, 6-trihydroxy-7-methoxyxanthone-4-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside (2) was isolated from *P. crotalarioides*. **Conclusion** Compound 1 is a new compound named crotalarioides xanthone F.

Key words: *Polygala crotalarioides* Buch. -Ham.; crotalarioides xanthone F; *Polygala* L.; 1, 3, 6-trihydroxy-7-methoxyxanthone-4-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-[β-D-apiofuranosyl-(1→2)]-β-D-glucopyranoside; 1, 3, 6-trihydroxy-7-methoxyxanthone 4-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside

西南远志 *Polygala crotalarioides* Buch. -Ham. 属远志科远志属植物, 是云南佤族民间的一种珍奇中草药, 有增进食欲、强筋健骨和性功能亢进之功效。作为一种民间中草药, 西南远志主要用于顺气化痰、安神补心、活血止痛^[1-3]。药理研究表明, 其具有明显的抗疲劳、抗缺氧和抗低温作用, 能提高机体的抗应激能力, 增强体力并使机体适应各种不良刺激的作用^[4]。笔者在前期工作中已报道了 5 个新的咕吨酮类化合物的分离和结构鉴定^[5-6], 为从该

植物中寻找更多的活性单体成分, 本实验对采自云南临沧的西南远志进行了进一步的化学成分研究, 得到另外两个咕吨酮苷, 分别为 1, 3, 6-三羟基-7-甲氧基咕吨酮-4-β-D-呋喃芹糖(1→2)-[β-D-呋喃芹糖(1→6)]-β-D-吡喃葡萄糖苷[1, 3, 6-trihydroxy-7-methoxy-xanthone-4-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-[β-D-apiofuranosyl-(1→2)]-β-D-glucopyranoside, 1]和 1, 3, 6-三羟基-7-甲氧基咕吨酮-4-β-D-呋喃芹糖-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷[1, 3, 6-trihydroxy-7-methoxy-

收稿日期: 2010-11-12

基金项目: 西南林业大学重点基金项目 (200704Z)

*通讯作者 华燕 Tel: (0871)3863022 E-mail: huayan@mail.kib.ac.cn

xanthone-4- β -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside, **2**]. 其中化合物 **1** 为新化合物, 命名为西南远志咕吨酮苷 F (*crotalarioides* xanthone F), 结构式见图 1。

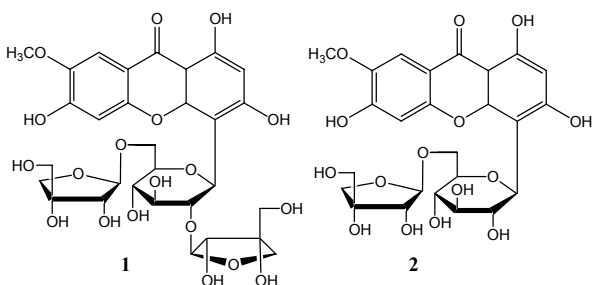


图1 化合物 1 和 2 的结构式

Fig. 1 Structures of compounds 1 and 2

1 材料

MS 和 HR-MS 分别在 VG AUTO Spec 3000 和 Finnigan MAT 90 质谱仪上测定; 1D 和 2D NMR 在 Bruker AM-400 和 DRX-500 核磁共振仪上测定, TMS 作内标; 柱色谱硅胶 (200~300 目和 300~400 目) 和薄层色谱硅胶均由青岛海洋化工厂生产; 反相填充材料 RP-18 为 40~60 μ m, Merk 生产; Sephadex LH-20 为 Amersham Pharmacia Biotech AB SE-75184 Uppsala Sweden 生产; 大孔树脂 HPD100 由山东鲁抗医药股份有限公司生产; 显色剂为 5% H_2SO_4 乙醇溶液, 喷洒后适当加热。

西南远志 1 kg, 2007 年 6 月采自云南省云县, 由中国科学院昆明植物研究所陈书坤研究员鉴定为西南远志 *Polygala crotalarioides* Buch.-Ham. 的干燥根, 标本现保存在中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

2 提取和分离

西南远志干燥根约 1 kg, 粉碎后用 75% 乙醇回流提取 4 次, 合并提取液, 减压浓缩回收乙醇, 水溶液通过 HPD100 树脂, 用水、75% 乙醇、95% 乙醇依次洗脱。75% 洗脱液回收溶液后得到 96 g 粗提物。粗提物硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇-水 (7:4:1) 洗脱, 其中第 5 组分 (7.1 g) 经硅胶 (氯仿-甲醇-水 8:2:0.1 $\rightarrow$ 7:3:0.5), RP-18 柱 (甲醇-水 4:6 $\rightarrow$ 6:4), Sephadex LH-20 (甲醇) 反复柱色谱, 得到化合物 **1** (14 mg)、**2** (32 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 质谱 FAB-MS m/z : 699 $[M-H]^-$ 为基峰, 结合 ^{13}C -NMR (DEPT) 谱可推出分子式为 $C_{30}H_{36}O_{19}$ 。其 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与分得的

另一化合物 1, 3, 6-三羟基-7-甲氧基咕吨酮-4- β -D-呋喃芹糖 (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (**2**) 比较, 显示两者苷元部分完全一致, 只是糖基部分多了一个五碳糖。对照化合物 **1** 与 **2** 的核磁数据可知, 此五碳糖为 β -D-呋喃芹糖, 内侧糖基为 β -D-葡萄糖。糖基的连接次序可利用 HMBC 谱确定。在 HMBC 谱上可看到以下远程相关: 内侧葡萄糖基的 H-1 (δ_H 5.73) 与苷元 C-3 [δ_C 162.6 (s)]、C-4a [δ_C 157.8 (s)]、C-4 [δ_C 108.8 (s)] 相关; 芹糖基的 H-1' (δ_H 5.63) 与葡萄糖基的 C-2 [δ_C 73.6 (d)] 相关; 另一芹糖基的 H-1 (δ_H 5.65) 与葡萄糖基的 C-6 [δ_C 69.1 (t)] 相关。综上所述, 化合物 **1** 结构可鉴定为 1, 3, 6-三羟基-7-甲氧基咕吨酮-4- β -D-呋喃芹糖 (1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-呋喃芹糖 (1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-吡喃葡萄糖苷, 为一新化合物。

4 光谱数据

化合物 **1**: 黄色粉末, 分子式 $C_{30}H_{36}O_{19}$ 。质谱 FAB-MS m/z : 699 $[M-1]^-$ (100); 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 7.74 (1H, s, H-8), 7.07 (1H, s, H-5), 6.56 (1H, s, H-2), 5.73 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1_{glc}), 5.65 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-1_{api}), 5.63 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-1'_{api}), 3.72 (3H, s, OCH₃-7); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_5D_5N) δ : 180.3 (C-9), 165.9 (C-1), 162.6 (C-3), 157.8 (C-4a), 156.2 (C-4b), 153.2 (C-6), 146.9 (C-7), 112.8 (C-8a), 108.8 (C-4), 105.8 (C-8), 103.9 (C-5), 102.8 (C-9a), 95.3 (C-2), 56.1 (OCH₃-7); glucose: 76.0 (C-1), 73.6 (C-2), 80.8 (C-3), 71.9 (C-4), 81.4 (C-5), 69.1 (C-6); apiose: 111.1 (C-1), 77.8 (C-2), 80.5 (C-3), 75.1 (C-4), 65.7 (C-5); apiose: 111.1 (C-1'), 77.8 (C-2'), 80.7 (C-3'), 75.5 (C-4'), 66.5 (C-5')。其结构可鉴定为 1, 3, 6-三羟基-7-甲氧基咕吨酮-4- β -D-呋喃芹糖 (1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-呋喃芹糖 (1 $\rightarrow$ 6)]- β -D-吡喃葡萄糖苷, 命名为西南远志咕吨酮苷 F。

化合物 **2**: 黄色粉末, 分子式 $C_{25}H_{28}O_{15}$ 。质谱 FAB-MS m/z : 567 $[M-H]^-$ (100); 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 7.75 (1H, s, H-8), 7.09 (1H, s, H-5), 6.61 (1H, s, H-2), 5.79 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1_{glc}), 5.67 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-1_{api}), 3.78 (3H, s, OCH₃-7); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_5D_5N) δ : 180.3 (C-9), 165.6 (C-1), 163.4 (C-3), 157.7 (C-4a), 156.4 (C-4b), 153.2 (C-6), 147.1 (C-7), 112.7 (C-8a), 109.0 (C-4), 105.7 (C-8), 103.9 (C-5), 103.0 (C-9a), 94.8 (C-2), 56.2 (OCH₃-7); glucose: 75.7 (C-1), 72.9 (C-2), 80.8 (C-3), 72.2 (C-4), 81.7 (C-5), 69.5 (C-6); apiose: 111.2 (C-1),

77.9 (C-2), 80.7 (C-3), 75.2 (C-4), 65.8 (C-5)。其波谱数据与文献报道的已知化合物 1, 3, 6-三羟基-7-甲氧基咕吨酮-4-β-D-呋喃芹糖-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷一致^[7]。

参考文献

- [1] 吴征镒. 新华本草纲要 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- [2] 四川省中药研究所. 四川常用中草药 [M]. 成都: 四川人民出版社, 1971.
- [3] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.

- [4] 张平夫, 李明炬, 孙学惠. 佉族草药“丫磨娘”强壮作用的药理研究 [J]. 贵州科学, 1995, 13(1): 35-38.
- [5] Hua Y, Zhou J, Liu Y Q, *et al.* Three new xanthones from *Polygala crotalarioides* [J]. *Chin Chem Lett*, 2006, 17(6): 773-775.
- [6] Hua Y, Zhou J, Liu Y Q, *et al.* Two new xanthones from *Polygala Crotalarioides* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(3): 273-275.
- [7] Ikeya Y, Sugama K, Maruno M. Xanthone C-glycoside and acylated sugar from *Polygala tenuifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(11): 2305-2308.

《中草药》杂志荣获第二届中国出版政府奖

2011 年 3 月 18 日, “书香中国”第二届中国出版政府奖颁奖典礼在北京展览馆剧场隆重举行。《中草药》杂志荣获第二届中国出版政府奖期刊奖, 天津中草药杂志社总经理、《中草药》执行主编陈常青研究员代表《中草药》杂志参加了颁奖典礼。

中国出版政府奖是国家设立的新闻出版行业的最高奖, 2007 年首次开奖, 每 3 年评选 1 次。第二届中国出版政府奖首次设立期刊奖。经期刊奖评委会办公室精心组织, 认真评选, 从全国 1 万多种期刊中评选出 59 种获奖期刊, 其中期刊奖 20 种 (科技类和社科类期刊各 10 种), 提名奖 39 种 (科技类期刊 19 种, 社科类期刊 20 种)。

本届期刊奖评委会评委共 40 位, 主要由期刊出版界专家、研究院所和高等院校各学科领域的著名专家学者及有关部门长期从事期刊管理的领导组成。本次评选组织工作充分体现了公平、公正、公开原则, 获奖期刊代表了我国期刊业的最高水平, 集中体现了我国期刊业近年来改革发展的突出成就, 也体现出了党和政府对出版行业改革发展的高度重视和大力支持, 体现了鼓励原创, 激励创新, 推动期刊实现跨越式发展的政策导向, 必将激励更多的出版单位、出版人肩负责任, 坚守阵地, 与时俱进, 勇于创新, 多出精品力作。

《中草药》杂志于 1970 年创刊, 40 余年来, 几代编辑工作者一直坚持“质量第一”, 坚持普及与提高相结合的办刊方针。杂志以“新”——选题新、发表成果创新性强, “快”——编辑出版速度快, “高”——刊文学术水平和编辑质量高为办刊特色, 载文覆盖面广、信息量大、学术水平高。严格遵守国家标准和国际规范, 在此次评选中以优质的编校质量, 广泛的品牌影响力获得了评委的一致好评, 最终脱颖而出。这是《中草药》杂志继获得第二届国家期刊奖、第三届国家期刊奖提名奖、新中国 60 年有影响力的期刊、中国精品科技期刊、百种中国杰出学术期刊等奖项后取得的又一巨大荣誉!

衷心感谢广大读者、作者、编委和协作办刊单位长期以来对《中草药》杂志的关心和支持! 让我们携起手来, 与时俱进, 开拓创新, 继续攀登, 把中草药杂志社办成“汇集知识的渊薮、传播真理的阵地、探索奥秘的殿堂”, 为中药现代化、国际化做出更大贡献!

天津中草药杂志社