

• 化学成分 •

西南远志中 4 个新的三萜皂苷

耿圆圆¹, 黄艳杰¹, 王军民¹, 周俊², 华燕^{1*}

1. 西南林业大学, 云南 昆明 650224

2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650201

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、Sephadex LH-20、HPLC 半制备等柱色谱方法分离西南远志的化学成分, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从西南远志根中分离得到 4 个齐墩果酸型皂苷类化合物, 分别鉴定为 3-*O*-β-*D*-葡萄糖基远志皂苷元 28-*O*-β-*D*-木糖基-(1→4)-α-*L*-鼠李糖基-(1→2)-[β-*D*-葡萄糖基-(1→3)]-β-*D*-岩藻糖基酯 (1)、3-*O*-β-*D*-葡萄糖基远志皂苷元 28-*O*-β-*D*-木糖基-(1→4)-α-*L*-鼠李糖基-(1→2)-[6-*O*-乙酰基-β-*D*-葡萄糖基-(1→3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-对甲氧基肉桂酰基]-β-*D*-岩藻糖基酯 (2)、3-*O*-β-*D*-葡萄糖基远志皂苷元 28-*O*-β-*D*-木糖基-(1→4)-α-*L*-鼠李糖基-(1→2)-[6-*O*-乙酰基-β-*D*-葡萄糖基-(1→3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-3",4"-二甲氧基肉桂酰基]-β-*D*-岩藻糖基酯 (3) 和 3-*O*-β-*D*-葡萄糖基远志皂苷元 28-*O*-β-*D*-木糖基-(1→4)-α-*L*-鼠李糖基-(1→2)-[6-*O*-乙酰基-β-*D*-葡萄糖基-(1→3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-3",4",5"-三甲氧基肉桂酰基]-β-*D*-岩藻糖基酯 (4)。结论 化合物 1~4 均为新化合物, 分别命名为西南远志苷 C、(*E/Z*)-西南远志苷 D、E、F。其中化合物 2~4 为顺反异构体, 因其构型原因, 未能将其有效分离。

关键词: 远志属; 西南远志; 齐墩果酸型皂苷; 西南远志苷 C; 远志皂苷元

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2015)08-1111-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.08.002

Four new triterpenoid saponins from *Polygala crotalarioides*GENG Yuan-yuan¹, HUANG Yan-jie¹, WANG Jun-min¹, ZHOU Jun², HUA Yan¹

1. Southwest Forestry University, Kunming 650224, China

2. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Polygala crotalarioides*. **Methods** The compounds were isolated by silica gel, RP-18, Sephadex LH-20 column chromatography, and semi-pre HPLC. Their structures were elucidated on the basis of spectral analysis and chemical evidence. **Results** Four oleanane-type saponins were isolated from the roots of *P. crotalarioides*. Their structures were elucidated as 3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl presenegenin 28-*O*-β-*D*-xylopyranosyl-(1→4)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-[β-*D*-glucopyranosyl-(1→3)]-β-*D*-fucopyranoside (1), 3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl presenegenin 28-*O*-β-*D*-xylopyranosyl-(1→4)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-[6-*O*-acetyl-β-*D*-glucopyranosyl-(1→3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-4"-methoxycinnamoyl]-β-*D*-fucopyranoside (2), 3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl presenegenin 28-*O*-β-*D*-xylopyranosyl-(1→4)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-[6-*O*-acetyl-β-*D*-glucopyranosyl-(1→3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-3",4"-dimethoxycinnamoyl]-β-*D*-fucopyranoside (3), and 3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl presenegenin 28-*O*-β-*D*-xylopyranosyl-(1→4)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-[6-*O*-acetyl-β-*D*-glucopyranosyl-(1→3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-3",4",5"-trimethoxycinnamoyl]-β-*D*-fucopyranoside (4), respectively. **Conclusion** Compounds 1—4 are new compounds named crotalarioside C, (*E/Z*)-crotalariosides D, E, and F, respectively. Among them, compounds 2—4 are cis-trans-isomers, which can not be separated by the experimental technique because of the configuration.

Key words: *Polygala* L.; *Polygala crotalarioides* Buch. -Ham. ex DC.; oleanane-type saponins; crotalarioside C; presenegenin

西南远志 *Polygala crotalarioides* Buch. -Ham. 植物, 该植物是云南佤族民间流传的一种珍奇中药, ex DC. 为远志科 (Polygalaceae) 远志属 *Polygala* L. 有增进食欲、强筋健骨和性功能亢进之功效。长期

收稿日期: 2015-01-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31260083)

作者简介: 耿圆圆 (1990—), 女, 硕士研究生, 植物化学专业。Tel: 18208826431 E-mail: 18208826431@163.com

*通信作者 华燕, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事天然药物化学研究。Tel: 13888668877 E-mail: huayan1216@163.com

服用能使眉须秀长、有颜容光泽和痣斑消退之效^[1]。西南远志作为一种民间中药,主要用于顺气化痰、安神补心、活血止痛^[2-4];此外,药理学实验表明,西南远志还具有抗疲劳、抗低温、抗缺氧、提高机体应激能力,提高机体对不良环境的适应能力等功效^[5]。在前期研究中已报道了6个新的吡啶^[6-8]和2个新的三萜皂苷类化合物^[9],为从该植物中寻找更多的活性单体成分,本实验对采自云南云县的西南远志进行了进一步的化学成分研究,从其根部分离得到4个新的齐墩果酸型皂苷类化合物,分别鉴定为3-*O*-β-*D*-葡萄糖基远志皂苷元 28-*O*-β-*D*-木糖基-(1→4)-α-*L*-鼠李糖基-(1→2)-[β-*D*-葡萄糖基-(1→3)]-β-*D*-岩藻糖基酯(3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl presenegenin 28-*O*-β-*D*-xylopyranosyl-(1→4)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-[β-*D*-glucopyranosyl-(1→3)]-β-*D*-fucopyranoside, **1**)、3-*O*-β-*D*-葡萄糖基远志皂苷元 28-*O*-β-*D*-木糖基-(1→4)-α-*L*-鼠李糖基-(1→2)-[6-*O*-乙酰基-β-*D*-葡萄糖基-(1→3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-对甲氧基肉桂酰基]-β-*D*-岩藻糖基酯(3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl presenegenin 28-*O*-β-*D*-xylopyranosyl-(1→4)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-[6-*O*-acetyl-β-*D*-glucopyranosyl-(1→3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-3",4"-二甲氧基肉桂酰基]-β-*D*-岩藻糖基酯(3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl presenegenin 28-*O*-β-*D*-xylopyranosyl-(1→4)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-[6-*O*-acetyl-β-*D*-glucopyranosyl-(1→3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-3",4",5"-三甲氧基肉桂酰基]-β-*D*-岩藻糖基酯(3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl presenegenin 28-*O*-β-*D*-xylopyranosyl-(1→4)-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-[6-*O*-acetyl-β-*D*-glucopyranosyl-(1→3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-3",4",5"-trimethoxycinnamoyl]-β-*D*-fucopyranoside, **4**)。化合物**1**~**4**均为新化合物,分别命名为西南远志苷C、(*E/Z*)-西南远志苷D、E、F。其中化合物**2**~**4**为顺反异构体。结构及主要 HMBC 相关见图1。

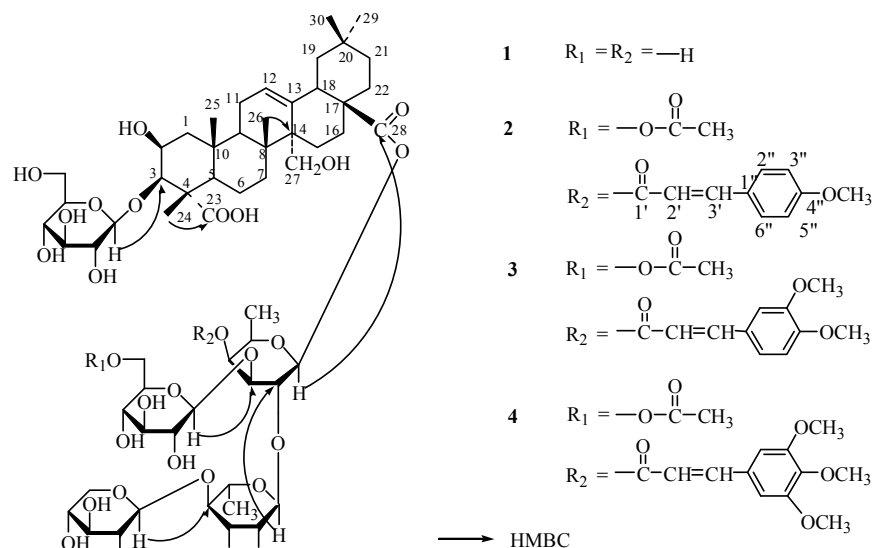


图1 化合物**1**~**4**的化学结构及主要 HMBC 相关

Fig. 1 Chemical structures and key HMBC correlations of compounds **1**—**4**

1 仪器与材料

Bio-Rad FTS-135 型红外光谱测定仪 (KBr 压片); UV2401 PC 紫外可见分光光度计; VG AUTO Spec3000 质谱仪; Finnigan MAT90 质谱仪; BrukerDRX-500 核磁共振仪; 柱色谱硅胶(80~100、200~300、300~400 目, 青岛海洋化工厂); 薄层

色谱硅胶(青岛海洋化工厂); 反相填充材料 RP-18 (40~60 μm, Merk); Sephadex LH-20 (Amersham Pharmacia Biotech AB SE-751 84 Uppsala Sweden); HPD100 大孔树脂(山东鲁抗医药股份有限公司); HPLC 分析柱 (Agilent, Zorbax SB-C₁₈, 150 mm×4.6 mm, 5 μm); HPLC 半制备柱 (Agilent, Zorbax

SB-C₁₈, 250 mm×9.4 mm, 5 μm)。

药材采自云南省云县,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. ex DC., 标本现保存在昆明植物所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

2 提取与分离

西南远志根 1 kg, 粉碎后用 75%乙醇提取 4 次, 第 1 次 4 h, 之后 3 次各 2 h, 合并提取液, 减压浓缩回收乙醇。水溶液通过 HPD100 树脂, 用水及 75%、95%乙醇依次洗脱。75%洗脱部分减压浓缩得浸膏 96 g, 再经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇-水(7:4:1)洗脱, 得到 10 个组分(1~10)。组分 1~4 (75.8 g) 经硅胶柱色谱(氯仿-甲醇-水 7:3:0.5、7:5:1)和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(甲醇), 得到总皂苷(15 g)。经 RP-18 柱色谱(甲醇-水 5:5→7:3), 把总皂苷分为 4 个组分 A~D。组分 D 经半制备 HPLC 分离纯化, 乙腈-0.1%醋酸水溶液(24:76)为流动相, 得到化合物 1 (59 mg)。组分 B 用半制备 HPLC 分离纯化, 乙腈-0.1%醋酸水溶液(39:61)为流动相, 得到化合物 2 (25 mg)。组分 A 用半制备 HPLC 分离纯化, 乙腈-0.1%醋酸水溶液(40:60)为流动相, 得到化合物 3 (29 mg) 和 4 (21 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末; 高分辨质谱 HR-FAB-MS 给出分子离子峰 m/z 1 265.409 6 $[M-H]^-$ (计算值 1 265.407 1, 分子式 C₅₉H₉₃O₂₉)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 425, 2 931, 1 721, 1 636, 1 259, 1 048, 表明有羟基、羰基和烯基官能团。在 ¹³C-NMR 谱上, 结合 DEPT 谱可看到苷元部分有 30 个碳信号, 其中有 2 个羰基碳信号 δ_C 181.1 (s), 176.8 (s)、2 个双键碳信号 δ_C 138.9 (s), 127.9 (d)、5 个甲基信号 δ_C 33.1 (s), 24.0 (s), 18.8 (s), 17.5 (s), 14.3 (s)、1 个氧亚甲基信号 δ_C 64.4 (t)。另外, 在 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱上还可观察到 5 个糖基端基碳及相应氢质子的信号 δ_C 107.3 (d), 105.6 (d), 105.4 (d), 101.3 (d), 94.8 (d); δ_H 5.01 (1H, d, J = 6.7 Hz), 5.11 (1H, d, J = 7.7 Hz), 5.06 (1H, d, J = 7.7 Hz), 6.42 (1H, brs), 6.05 (1H, d, J = 8.1 Hz), 提示可能为三萜皂苷。其苷元部分的核磁数据与已知苷元 presenegenin^[10]比较发现, 两者基本相同, 说明化合物 1 的苷元为 presenegenin。糖基部分的化学位移由 HMQC、HMBC、TOCSY 谱并结合文

献数据^[9-10]得到归属, 其碳、氢信号及端基氢的耦合常数与化合物 crotalarioside B^[9]相比较, 发现其结构非常相似, 只是化合物 crotalarioside B 苷元 2 位的羰基在化合物 1 中被羟基取代, 其糖基部分几乎一致, 故推断化合物 1 的糖基种类及构型与 crotalarioside B 完全相同, 为 β -D-葡萄糖、 β -D-木糖、 α -L-鼠李糖和 β -D-岩藻糖。糖基的连接次序可通过 HMBC 谱来确定。在 HMBC 谱(图 1)可看出: 葡萄糖基的 H-1' [δ_H 5.06 (1H, d, J = 7.7 Hz)] 与苷元 C-3 [δ_C 86.1 (d)] 相关, 岩藻糖基的 H-1'' [δ_H 6.05 (1H, d, J = 8.1 Hz)] 与苷元 C-28 [δ_C 176.8 (s)] 相关, 鼠李糖基的 H-1''' [δ_H 6.42 (1H, brs)] 与岩藻糖基的 C-2'' [δ_C 72.8 (d)] 相关, 木糖基的 H-1'''' [δ_H 5.01 (1H, d, J = 6.7 Hz)] 与鼠李糖基的 C-4''' [δ_C 84.7 (d)] 相关, 另外 1 个葡萄糖基的 H-1''''' [δ_H 5.11 (1H, d, J = 7.7 Hz)] 与岩藻糖基的 C-3'' [δ_C 85.5 (d)] 相关。综上所述, 化合物 1 的结构鉴定为 3-O- β -D-葡萄糖基远志皂苷元 28-O- β -D-木糖基-(1→4)- α -L-鼠李糖基-(1→2)-[β -D-葡萄糖基-(1→3)]- β -D-岩藻糖基酯, 命名为西南远志苷 C。

化合物 2: 白色粉末; 高分辨质谱 HR-FAB-MS 给出分子离子峰 m/z 1 467.358 2 $[M-H]^-$ (计算值 1 467.355 7, 分子式 C₇₁H₁₀₃O₃₂)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 430, 2 932, 1 720, 1 637, 1 260, 1 075。其 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与化合物 1 比较发现, 两者非常相似, 只是化合物 2 中出现 1 个乙酰基和 1 对对甲氧基肉桂酰基顺反异构体信号(表 1、2)。分析发现, 正是由于这对顺反异构取代基的存在, 才使糖基部分出现双峰或细微裂分现象, 苷元部分由于距离较远, 影响不大, 但也有一些氢谱信号出现裂分。糖基部分的化学位移由 HMQC、HMBC、TOCSY 谱并结合文献数据^[9-10]得到归属。通过与化合物 1 对照可知, 糖基的种类和连接次序完全与化合物 1 相同, 但连接在苷元 C-28 位上的岩藻糖基和葡萄糖基的化学位移有所改变。在 HMBC 谱上可观察到以下远程相关: 葡萄糖基的 H-6'''' (δ_H 4.70, 5.00) 与乙酰基羰基碳 [δ_C 170.9/171.1 (s)] 相关; 岩藻糖基 H-4'' [δ_C 73.6/73.4 (d)] 与对甲氧基肉桂酰基羰基碳 [δ_C 55.3/55.4 (q)] 相关, 而且葡萄糖基 C-6''''和岩藻糖基 C-4''分别向低场移至 δ_C 64.0, 74.3/74.2, 说明此葡萄糖基的 6 位被乙酰基取代, 而对甲氧基肉桂酰基连接在岩藻糖基 4 位上。综上所述, 化合物 2 为立体异构混合物, 采用 HPLC 分析发现其表现为 2

个峰,故以乙腈-0.1%醋酸水溶液(39:61)为流动相,用半制备 HPLC (Zorbax SB-C₁₈) 分离,结果发现 2 个峰之间互变,存在动态平衡,无法使其分开,最后只能以立体异构混合体形式得到,其结构鉴定为 3-*O*-β-*D*-葡萄糖基远志皂苷元 28-*O*-β-*D*-木糖基-(1→4)-α-*L*-鼠李糖基-(1→2)-[6-*O*-乙酰基-β-*D*-葡

萄糖基-(1→3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-对甲氧基肉桂酰基]-β-*D*-岩藻糖基酯,命名为 (*E/Z*)-西南远志苷 D。

化合物 3: 白色粉末; 高分辨质谱 HR-FAB-MS 给出分子离子峰 m/z 1 497.315 6 [M-H]⁻ (计算值 1 497.312 4, 分子式 C₇₂H₁₀₅O₃₃)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 431, 2928, 1 719, 1 636, 1 258, 1 074。相对分子质

表 1 化合物 1~4 的 ¹³C-NMR 数据 (125 MHz, C₅D₅N)Table 1 ¹³C-NMR spectral data of compounds 1—4 (125 MHz, C₅D₅N)

碳位	1	2	3	4	碳位	1	2	3	4
1	44.3 t	44.3 t	44.3 t	44.2 t	2"	72.8 d	73.6/73.4 d	73.4/73.0 d	73.4/73.2 d
2	70.4 d	70.4 d	70.4 d	70.4 d	3"	85.5 d	82.5/82.7 d	82.4/83.1 d	82.3/83.2 d
3	86.1 d	86.1 d	86.2 d	86.1 d	4"	72.4 d	74.3/74.2 d	74.4/74.1 d	74.5/74.2 d
4	52.9 s	52.9 s	53.0 s	52.9 s	5"	72.0 d	71.1 d	71.2/71.0 d	71.1/71.0 d
5	52.6 d	52.5 d	52.5 d	52.5 d	6"	16.9 q	16.9/17.0 q	16.7/16.9 q	16.9/17.1 q
6	21.5 t	21.4 t	21.5 t	21.4 t	Rha-1'''	101.3 d	101.7 d	101.6 d	101.3/101.2 d
7	33.8 t	33.8 t	33.7 t	33.7 t	2'''	72.0 d	71.9 d	71.9 d	71.9 d
8	41.2 s	41.2 s	41.2 s	41.2 s	3'''	72.4 d	72.3 d	72.4 d	72.4 d
9	49.3 d	49.4 d	49.3 d	49.3 d	4'''	84.7 d	84.6 d	84.7 d	84.7 d
10	37.1 s	37.1 s	37.1 s	37.1 s	5'''	68.4 d	68.7 d	68.6 d	68.6 d
11	23.5 t	23.7 t	23.6 t	23.6 t	6'''	18.7 q	18.7/18.8 q	18.8 q	18.8 q
12	127.9 d	127.9 d	128.0 d	127.9 d	Xyl-1''''	107.3 d	107.3 d	107.3 d	107.3 d
13	138.9 s	139.0 s	138.9 s	138.9 s	2''''	76.1 d	76.1 d	76.1 d	76.1 d
14	46.9 s	47.1 s	47.1 s	47.0 s	3''''	78.7 d	78.7 d	78.7 d	78.7 d
15	24.6 t	24.6 t	24.6 t	24.5 t	4''''	70.9 d	70.9 d	70.7 d	70.9 d
16	24.0 t	24.1 t	24.1 t	24.0 t	5''''	67.5 t	67.4 t	67.5 t	67.5 t
17	48.0 s	48.1 s	48.1 s	48.0 s	Glc-1'''''	105.6 d	105.7/105.5 d	105.6/105.5 d	105.6/105.5 d
18	42.1 d	42.1 d	42.0 d	42.0 d	2'''''	75.0 d	75.1 d	75.0 d	75.1/75.0 d
19	45.4 t	45.5 t	45.4 t	45.3 t	3'''''	78.6 d	78.3 d	78.3 d	78.4 d
20	30.8 s	30.8 s	30.8 s	30.7 s	4'''''	71.6 d	71.7/71.3 d	71.6/71.2 d	71.6/71.2 d
21	33.8 t	33.9 t	33.8 t	33.7 t	5'''''	78.6 d	75.3 d	75.2 d	75.2 d
22	32.3 t	32.4 t	32.4 t	32.3 t	6'''''	62.7 t	64.0 t	64.0 t	63.9/64.1 t
23	181.1 s	181.0 s	181.2 s	180.9 s	CH ₃ CO		170.9/171.1 s	170.9/171.1 s	170.9/171.1 s
24	14.3 s	14.2 s	14.3 s	14.3 s	CH ₃ CO		20.9 q	20.9/21.0 q	20.9/21.0 q
25	17.5 s	17.5 s	17.6 s	17.5 s	cinnamonyl-1'		165.9/166.7 s	165.9/166.8 s	165.5/166.6 s
26	18.8 s	18.9 s	18.9 s	18.8 s	2'		117.2/116.4 d	117.0/116.3 d	118.5/117.8 d
27	64.4 t	64.5 t	64.5 t	64.5 t	3'		143.2/145.0 d	144.3/145.6 d	144.7/145.7 d
28	176.8 s	176.6 s	176.7 s	176.7 s	1"		127.9/127.6 s	128.1/127.9 s	130.5/130.4 s
29	33.1 s	33.1 s	33.1 s	33.1 s	2"		133.1/130.4 d	115.1/111.2 d	109.4/106.4 d
30	24.0 s	24.1 s	24.1 s	24.1 s	3"		114.1/114.8 d	149.5/150.1 s	153.3/154.1 s
Glc-1'	105.4 d	105.3 d	105.3 d	105.4 d	4"		161.1/162.0 s	151.3/152.2 s	140.3/141.0 s
2'	75.3 d	75.3 d	75.3 d	75.3 d	5"		114.1/114.8 d	111.7/112.2 d	153.3/154.1 s
3'	78.4 d	78.2 d	78.2 d	78.1 d	6"		133.1/130.4 d	125.8/123.4 d	109.4/106.4 d
4'	71.6 d	71.7 d	71.6 d	71.6 d	3"-OCH ₃			56.1/56.4 q	56.3 q
5'	78.4 d	78.3 d	78.3 d	78.4 d	4"-OCH ₃		55.3/55.4 q	55.9/56.1 q	60.6/60.7 q
6'	62.6 t	62.8 t	62.7 t	62.7 t	5"-OCH ₃				56.3 q
Fuc-1"	94.8 d	94.7 d	94.6 d	94.6 d					

表2 化合物1~4的¹H-NMR数据(500 MHz, C₅D₅N)
Table 2 ¹H-NMR spectral data of compounds 1—4 (500 MHz, C₅D₅N)

碳位	1	2	3	4
2	4.71 (1H, brs)	4.71 (1H, m)	4.71*	4.71*
3	4.60 (1H, d, <i>J</i> = 3.2 Hz)	4.62 (1H, brs)	4.61 (1H, d, <i>J</i> = 3.0 Hz)	4.61 (1H, brs)
5	2.07*	2.10*	2.10*	2.10*
12	5.79 (1H, m)	5.79/5.82 (1H, brs)	5.79/5.81 (1H, brs)	5.78/5.81 (1H, brs)
18	3.20 (1H, dd, <i>J</i> = 14.0, 4.0 Hz)	3.19/3.21 (1H, dd, <i>J</i> = 14.0, 4.0 Hz)	3.19/3.22 (1H, dd, <i>J</i> = 14.0, 4.0 Hz)	3.19/3.21 (1H, dd, <i>J</i> = 14.0, 4.0 Hz)
24	1.95 (3H, s)	1.96 (3H, s)	1.93 (3H, s)	1.95 (3H, s)
25	1.55 (3H, s)	1.56 (3H, s)	1.54 (3H, s)	1.55 (3H, s)
26	1.13 (3H, s)	1.13 (3H, s)	1.13 (3H, s)	1.12 (3H, s)
27	3.78 (1H, d, <i>J</i> = 12.0 Hz), 4.04 (1H, d, <i>J</i> = 12.0 Hz)	3.79 (1H, brd, <i>J</i> = 10.7 Hz), 4.05*	3.80 (1H, d, <i>J</i> = 11.2 Hz), 4.06*	3.78 (1H, d, <i>J</i> = 11.2 Hz), 4.05*
29	0.75 (3H, s)	0.75/0.73 (3H, s)	0.77 (3H, s)	0.75/0.74 (3H, s)
30	0.87 (3H, s)	0.90/0.89 (3H, s)	0.92/0.90 (3H, s)	0.90/0.89 (3H, s)
Glc-1'	5.06 (1H, d, <i>J</i> = 7.7 Hz)	5.05 (1H, d, 7.5 Hz)	5.01*	5.02*
6'	4.31*, 4.48*	4.30 (1H, dd, <i>J</i> = 2.0, 5.0 Hz), 4.48*	4.28 (1H, dd, <i>J</i> = 2.0, 5.0 Hz), 4.45*	4.30 (1H, dd, <i>J</i> = 11.8, 5.0 Hz), 4.48 (1H, dd, <i>J</i> = 11.8, 2.0 Hz)
Fuc-1''	6.05 (1H, d, <i>J</i> = 8.1 Hz)	6.14/6.19 (1H, d, <i>J</i> = 8.1 Hz)	6.14/6.17 (1H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz)	6.14/6.18 (1H, d, <i>J</i> = 8.0 Hz)
6''	1.39 (3H, d, <i>J</i> = 6.2 Hz)	1.33/1.37 (3H, d, <i>J</i> = 6.3 Hz)	1.33 (3H, d, <i>J</i> = 6.0 Hz)/ 1.38 (3H, d, <i>J</i> = 5.8 Hz)	1.33/1.38 (3H, d, <i>J</i> = 6.2 Hz)
Rha-1'''	6.42 (1H, brs)	6.40/6.51 (1H, brs)	6.41/6.52 (1H, brs)	6.40/6.50 (1H, brs)
6'''	1.67 (3H, d, <i>J</i> = 6.0 Hz)	1.76 (3H, d, <i>J</i> = 6.1 Hz)/ 1.80 (3H, d, <i>J</i> = 5.9 Hz)	1.72 (3H, d, <i>J</i> = 5.8 Hz)/ 1.77 (3H, d, <i>J</i> = 5.9 Hz)	1.73 (3H, d, <i>J</i> = 6.0 Hz)/ 1.78 (3H, d, <i>J</i> = 5.9 Hz)
Xyl-1''''	5.01 (1H, d, <i>J</i> = 6.7 Hz)	5.01 (1H, d, <i>J</i> = 6.8 Hz)	5.01*	5.02*
Glc-1'''''	5.11 (1H, d, <i>J</i> = 7.7 Hz)	5.08 (1H, d, <i>J</i> = 7.5 Hz)/5.09*	5.02*/5.03*	5.04*/5.06* (1H, d, <i>J</i> = 7.5 Hz)
6''''	4.29*, 4.46*	4.70*, 5.00*	4.67*, 5.01*	4.69*, 5.01*
Ac		2.06 (3H, s)	2.05/2.07 (3H, s)	2.02/2.06 (3H, s)
cinnamonyl-2'		5.88 (1H, d, <i>J</i> = 13.1 Hz)/ 6.47 (1H, d, <i>J</i> = 15.8 Hz)	6.01 (1H, d, <i>J</i> = 13.2 Hz)/ 6.52 (1H, d, <i>J</i> = 15.8 Hz)	5.94 (1H, d, <i>J</i> = 12.5 Hz)/ 6.57 (1H, d, <i>J</i> = 15.8 Hz)
3'		6.66 (1H, d, <i>J</i> = 13.1 Hz)/ 7.83 (1H, d, <i>J</i> = 15.8 Hz)	6.62 (1H, d, <i>J</i> = 13.2 Hz)/ 7.88 (1H, d, <i>J</i> = 15.8 Hz)	6.81 (1H, d, <i>J</i> = 12.5 Hz)/ 7.84 (1H, d, <i>J</i> = 15.8 Hz)
2''		7.94/7.37 (1H, d, <i>J</i> = 8.7 Hz)	7.46/7.08 (1H, d, <i>J</i> = 2.0 Hz)	7.39/6.78 (1H, s)
3''		6.96 (1H, d, <i>J</i> = 8.7 Hz)		
5''		6.96 (1H, d, <i>J</i> = 8.7 Hz)	6.92 (1H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	
6''		7.94/7.37 (1H, d, <i>J</i> = 8.7 Hz)	7.40/7.05 (1H, dd, <i>J</i> = 8.1, 2.0 Hz)	7.39/6.78 (1H, s)
3''-OCH ₃			3.85/3.79 (3H, s)	3.82/3.78 (3H, s)
4''-OCH ₃		3.60/3.65 (3H, s)	3.70/3.74 (3H, s)	3.84/3.88 (3H, s)
5''-OCH ₃				3.82/3.78 (3H, s)

*与其他信号重叠

**Overlapping with other signals

量比化合物**2**多30。仔细比较化合物**3**和**2**的NMR数据(表1、2)发现,两者结构几乎相同,只是化合物**3**中连接在岩藻糖基4位上的肉桂酰基有2个甲氧基取代,从苯环上氢的耦合裂分可看出为3'',4''-二甲氧基肉桂酰基,且也是以顺反异构体的形式存在,与化合物**2**情况一样,用半制备HPLC分离也无法使其分开。所以,化合物**3**结构可鉴定为

3-*O*-β-*D*-葡萄糖基远志皂苷元 28-*O*-β-*D*-木糖基-(1→4)-α-*L*-鼠李糖基-(1→2)-[6-*O*-乙酰基-β-*D*-葡萄糖基-(1→3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-3'',4''-二甲氧基肉桂酰基]-β-*D*-岩藻糖基酯,命名为(*E/Z*)-西南远志苷E。

化合物**4**: 白色粉末;高分辨质谱HR-FAB-MS给出分子离子峰 m/z 1 527.428 5 [M-H]⁻(计算值1 527.427 0,分子式C₇₃H₁₀₇O₃₄)。IR ν_{max}^{KBr}(cm⁻¹): 3 425,

2 930, 1 720, 1 636, 1 259, 1 050。相对分子质量比化合物 **2** 多 60。仔细比较化合物 **4** 和 **2** 的核磁数据发现, 两者结构几乎相同, 只是化合物 **4** 中连接在岩藻糖基 4 位上的肉桂酰基有 3 个甲氧基取代, 苯环上氢只出现 1 个单峰, 可推出为 3'',4'',5''-三甲氧基肉桂酰基, 且也是以顺反异构体的形式存在, 与化合物 **2** 情况一样, 用 RP-18 柱 HPLC 制备分离也无法使其分开。所以, 化合物 **4** 结构可鉴定为 3-*O*- β -*D*-葡萄糖基远志皂苷元 28-*O*- β -*D*-木糖基-(1 $\rightarrow$ 4)- α -*L*-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-[6-*O*-乙酰基- β -*D*-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 3)]-[4-*O*-(*E/Z*)-3'',4'',5''-三甲氧基肉桂酰基]- β -*D*-岩藻糖基酯, 命名为 (*E/Z*)-西南远志苷 F。

化合物 **2**~**4** 均是以顺反异构体形式得到, 在温度、光化等条件下碳碳双键有可能会发生互变, 具体原因需做进一步研究。若找到互变原因, 控制条件后, 或可运用反相 HPLC (C_{18} 柱) 制备分离。

参考文献

- [1] 向碧霞, 张平夫, 向应海. 佤族草药“丫磨娘”及其资源考察 [J]. 贵州科学, 1995, 13(1): 24-28.
- [2] 吴征镒. 新华本草纲要 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- [3] 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.
- [4] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [5] 张平夫, 李明炬, 孙学惠. 佤族草药“丫磨娘”强壮作用的药理活性 [J]. 贵州科学, 1995, 13(1): 35-38.
- [6] Hua Y, Chen C X, Liu Y Q, *et al.* Three new xanthones from *Polygala crotalarioides* [J]. *Chin Chem Lett*, 2006, 17(6): 773-775.
- [7] Hua Y, Chen C X, Liu Y Q, *et al.* Two new xanthones from *Polygala crotalarioides* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(3): 273-275.
- [8] 周凌云, 周凡蕊, 华 燕. 西南远志中一个新的咕吨酮苷 [J]. 中草药, 2011, 42(7): 1261-1263.
- [9] Hua Y, Chen C X, Zhou J. Two new triterpenoid saponins from *Polygala crotalarioides* [J]. *Chin Chem Lett*, 2010, 21(9): 1107-1110.
- [10] Zhang D M, Miyase T, Kuroyanagi M, *et al.* Studies on the constituents of *Polygala japonica* Houtt. III. structures of polygalasaponins XX-XXVII [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(1): 173-179.