

• 化学成分 •

华蟹甲中 1 个新的酚苷类化合物

马雪姣, 黄雅雯, 苏艳芳*, 王 玮

天津市现代药物传递及功能高效化重点实验室 天津大学药物科学与技术学院, 天津 300072

摘要:目的 研究华蟹甲 *Sinacalia tangutica* 根茎的化学成分。方法 采用大孔树脂、硅胶及反相 ODS 柱色谱等方法进行分离和纯化, 并综合运用 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、DEPT、HSQC、HMBC 和 HR-ESI-MS 等方法鉴定化合物的结构。结果 从华蟹甲乙醇提取物正丁醇萃取部分分离得到 1 个新的酚苷, 鉴定为 5-羟基丁香酚-4- O - β -D-木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- O - β -D-葡萄糖苷(1)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为华蟹甲苷。

关键词: 华蟹甲属; 华蟹甲; 酚苷; 华蟹甲苷; 5-羟基丁香酚-4- O - β -D-木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- O - β -D-葡萄糖苷

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)06-1247-03

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.06.002

A new phenolic glycoside from rhizomes of *Sinacalia tangutica*

MA Xue-jiao, HUANG Ya-wen, SU Yan-fang, WANG Wei

Tianjin Key Laboratory for Modern Drug Delivery and High-Efficiency, School of Pharmaceutical Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the rhizomes of *Sinacalia tangutica*. **Methods** The compounds were separated and purified by D101 macroporous resin, silica gel, and ODS column chromatography. Their structures were elucidated by extensive spectroscopic methods including $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, DEPT, HSQC, HMBC, and HR-ESI-MS. **Results** One new phenolic glycoside was isolated from *S. tangutica*, and identified as 5-hydroxyeugenol-4- O - β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- O - β -D-glucopyranoside (1). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named singuticoid.

Key words: *Sinacalia* H. Robins. et Brettel; *Sinacalia tangutica* (Maxim.) B. Nord.; phenolic glycoside; singuticoid; 5-hydroxyeugenol-4- O - β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- O - β -D-glucopyranoside

华蟹甲 *Sinacalia tangutica* (Maxim.) B. Nord. 又称为羽裂蟹甲草, 是菊科 (Compositae) 华蟹甲属 *Sinacalia* H. Robins. et Brettel 多年生直立草本, 分布在宁夏、青海、河北、山西、陕西、甘肃、湖北、湖南、四川等地区。华蟹甲属为我国特有属, 共有 4 种, 包括华蟹甲、双花华蟹甲 *Sinacalia davidii* (Franch.) Koyama、大头华蟹甲 *Sinacalia macrocephala* (H. Robins. et Brettel) C. Jeffrey et Y. L. Chen 和革叶华蟹甲 *Sinacalia caroli* (C. Winkl.) C. Jeffrey et Y. L. Chen^[1]。该属部分植物在民间可作为传统中药, 具有清肺止咳、祛风镇静的功效, 主治胸膈胀满、咳嗽痰多、风湿疼痛、头痛眩晕、偏瘫

等疑难杂症^[2]。现代研究^[3-7]表明华蟹甲的化学成分主要为萜类、香豆素类、甾体类和黄酮类等, 具有杀虫、抗菌、抗氧化和抗糖尿病等作用。目前对于华蟹甲的化学成分研究较少, 其药效成分尚不明确, 因此本实验在前期研究基础上, 对华蟹甲根茎的乙醇提取物进行化学成分研究, 从中分离得到 1 个酚苷类化合物, 鉴定为 5-羟基丁香酚-4- O - β -D-木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- O - β -D-葡萄糖苷 [5-hydroxyeugenol-4- O - β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- O - β -D-glucopyranoside, 1], 为新化合物, 命名为华蟹甲苷, 结构见图 1。

1 仪器与材料

Bruker Avance III 型核磁共振谱仪 (600 MHz)、

收稿日期: 2017-12-13

作者简介: 马雪姣 (1992—), 女, 在读研究生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: maxuejiao313@163.com

*通信作者 苏艳芳 Tel: (022)27402885 E-mail: suyanfang@tju.edu.cn

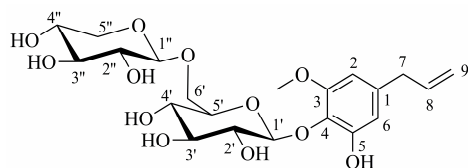


图 1 化合物 1 的结构

Fig. 1 Structure of compound 1

Bruker microQ-TOF-Q II 高分辨率质谱仪、Bruker Tensor 27 红外光谱仪 (德国 Bruker 公司); Quiksep 高效液相色谱仪 (北京慧德易科技有限责任公司); D101 大孔吸附树脂为天津市海光化工有限公司产品; 薄层色谱硅胶 (GF₂₅₄, 10~40 μm) 和柱色谱硅胶 (100~200 目和 200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品; Zorbax SB-C₁₈ 制备柱 (250 mm×21.2 mm, 7 μm), Zorbax SB-C₁₈ 分析柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 为美国安捷伦公司产品; 色谱甲醇购自天津市康科德科技有限公司; 其他试剂均为分析纯。

华蟹甲药材于 2014 年 8 月采于陕西省眉县, 由西北农林科技大学的吴振海教授鉴定为华蟹甲 *Sinacalia tangutica* (Maxim.) B. Nord. 的根茎, 标本保存在天津大学药物科学与技术学院天然药物化学实验室。

2 提取与分离

华蟹甲根茎 10.8 kg, 用 95% 乙醇冷浸 2 周, 95% 乙醇回流提取 2 次 (每次 2 h), 60% 乙醇回流提取 2 次 (每次 2 h), 合并提取液并浓缩, 得浸膏 2.44 kg, 加 2 L 蒸馏水混悬, 然后依次用等体积石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取, 得到正丁醇萃取部分 587 g。正丁醇萃取部分再经 D101 大孔吸附树脂柱色谱进行分离, 以乙醇-水 (0:100→30:70→70:30→95:5) 梯度洗脱, 得 30% 乙醇洗脱部分 34.5 g。

30% 乙醇洗脱部分 (34.5 g), 经硅胶柱色谱分离, 醋酸乙酯-甲醇 (98:2→9:1→6:4) 梯度洗脱, 共得到 55 个组分 (Fr. 1~55)。经硅胶 TLC 检视, 合并 Fr. 18~25 (5.5 g) 用硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (94:6→92:8→9:1→88:12) 梯度洗脱, 共得到 47 个组分 (Fr. A1~A47)。合并 Fr. A25~A34 (2 g) 经硅胶柱色谱分离, 醋酸乙酯-甲醇 (96:4→9:1) 梯度洗脱, 共得到 26 个组分 (Fr. B1~B26)。合并 Fr. B6~B12 (800 mg) 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (92:8) 进行洗脱, 共得到 10 个组分 (Fr. C1~C10)。将 Fr. C1~C6 (90

mg) 再用制备 HPLC 进行分离, 30% 甲醇-水等度洗脱, 得化合物 1 (3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色固体, 易溶于二甲基亚砜, 微溶于甲醇, 难溶于二氯甲烷、醋酸乙酯等。[α]_D²⁰ -16.7° (c 0.06, MeOH)。HR-ESI-MS *m/z*: 473.165 7 [M-H]⁻ (计算值 473.165 8 [M-H]⁻), 确定分子式为 C₂₁H₃₀O₁₂。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 272; IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 398, 1 052, 1 026, 1 006, 表明分子中含有羟基和双键等官能团。

¹H-NMR (表 1) 谱中可见 δ_H 6.32 (1H, d, *J* = 1.6 Hz) 和 δ_H 6.28 (1H, d, *J* = 1.6 Hz) 2 个氢信号, 其化学位移和偶合常数提示结构中存在 1 个 1,2,3,5-四取

表 1 化合物 1 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR (600/150 MHz, DMSO-*d*₆) 数据

Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR (600/150 MHz, DMSO-*d*₆) data for compound 1

碳位	δ _H	δ _C (type)
1		136.4 (C)
2	6.32 (1H, d, <i>J</i> = 1.6 Hz)	104.5 (CH)
3		152.8 (C)
4		132.4 (C)
5		150.1 (C)
6	6.28 (1H, d, <i>J</i> = 1.6 Hz)	109.1 (CH)
7	3.23 (2H, d, <i>J</i> = 6.6 Hz)	39.5 (CH ₂)
8	5.91 (1H, m)	137.5 (CH)
9	5.09 (1H, dd, <i>J</i> = 17.0, 1.9 Hz)	115.8 (CH ₂)
	5.03 (1H, dd, <i>J</i> = 10.0, 1.9 Hz)	
OCH ₃	3.71 (3H, s)	56.2 (CH ₃)
glc-1'	4.52 (1H, d, <i>J</i> = 7.7 Hz)	105.0 (CH)
2'	3.27 (1H, overlapped)	73.8 (CH)
3'	3.20 (1H, overlapped)	76.0 (CH)
4'	3.25 (1H, overlapped)	69.5 (CH)
5'	3.29 (1H, overlapped)	76.1 (CH)
6'	3.89 (1H, d, <i>J</i> = 10.4 Hz)	68.0 (CH ₂)
	3.57 (1H, dd, <i>J</i> = 11.3, 6.1 Hz)	
xyl-1''	4.13 (1H, d, <i>J</i> = 7.6 Hz)	103.6 (CH)
2''	2.93 (1H, m)	73.3 (CH)
3''	3.05 (1H, m)	76.3 (CH)
4''	3.16 (1H, overlapped)	69.5 (CH)
5''	2.98 (1H, d, <i>J</i> = 10.7 Hz)	65.5 (CH ₂)
	3.65 (1H, dd, <i>J</i> = 11.3, 5.3 Hz)	

代的苯环; δ_{H} 3.23 (2H, d, $J = 6.6$ Hz), 5.03 (1H, dd, $J = 10.0, 1.9$ Hz), 5.09 (1H, dd, $J = 17.0, 1.9$ Hz) 和 5.91 (1H, m) 提示结构中存在烯丙基片段; δ_{H} 3.71 (3H, s) 表明有 1 个甲氧基存在; δ_{H} 4.52 (1H, d, $J = 7.7$ Hz) 和 δ_{H} 4.13 (1H, d, $J = 7.6$ Hz) 为 2 个糖的端基氢信号, 表明该结构有 2 个糖基片段。

^{13}C -NMR 和 DEPT(表 1) 谱有 21 个碳的信号, 包括 1 个甲氧基碳信号 δ_{C} 56.2; 11 个糖的碳信号(1 个六碳糖和 1 个五碳糖) δ_{C} 105.0, 103.6, 76.3, 76.1, 76.0, 73.8, 73.3, 69.5, 69.5, 68.0, 65.5; 剩余 9 个碳信号, δ_{C} 136.4 (C), 104.5 (CH), 152.8 (C), 132.4 (C), 150.1 (C), 109.1 (CH), 39.5 (CH_2), 137.5 (CH), 115.8 (CH_2), 表明有烯丙基苯片段, 与氢谱信号一致; 综合 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 可以判断化合物 **1** 为苯丙素糖苷类化合物。糖部分的 ^1H -、 ^{13}C -NMR 谱信号通过与文献比对发现其与 3',4',5'-trimethoxybenzylalcohol-1- O - β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- O - β -D-glucopyranoside^[8]相似, 所以判断化合物 **1** 中存在木糖(xyl)和葡萄糖(glc), 为了进一步确证, 参考文献方法^[9]进行薄层酸水解, 通过与标准品 xyl 和 glc 对照, 确证单糖组成为 xyl 和 glc, 糖的端基氢的偶合常数分别在 7.6 Hz 和 7.7 Hz, 判断为 β -D-xyl 和 β -D-glc。利用 HSQC、HMBC 谱对化合物 **1** 的 ^1H -、 ^{13}C -NMR 谱数据进行了归属(表 1)。HMBC 谱(图 2)中, xyl 的端基氢 δ_{H} 4.13 (1H, d, $J = 7.6$ Hz) 与 δ_{C} 68.0 (glc C-6') 信号相关, 确证糖的连接位置为 xyl 连接在 glc 的 6 位; glc 的端基氢 δ_{H} 4.52 (1H, d, $J = 7.7$ Hz) 与 δ_{C} 132.4 (C-4) 信号相关, 表明 glc 连在苯环的 4 位碳原子上。甲氧基氢 δ_{H} 3.71 (3H, s) 与 δ_{C} 152.8 (C-3) 信号相关, 表明甲氧基与苯环的 3

位碳相连; δ_{H} 6.32 (1H, d, $J = 1.6$ Hz) 和 δ_{H} 6.28 (1H, d, $J = 1.6$ Hz) 均与 δ_{C} 132.4 (C-4) 和 δ_{C} 39.5 (C-7) 信号相关, 表明糖与烯丙基处于苯环的对位取代; 而 δ_{H} 6.32 (1H, d, $J = 1.6$ Hz) 和 δ_{C} 152.8 (C-3) 信号相关, δ_{H} 6.28 (1H, d, $J = 1.6$ Hz) 又和 δ_{C} 150.1 (C-5) 信号相关, δ_{H} 5.91 (1H, m), 5.09 (1H, dd, $J = 17.0, 1.9$ Hz) 和 5.03 (1H, dd, $J = 10.0, 1.9$ Hz) 与 δ_{C} 39.5 (C-7) 信号相关, 证明化合物 **1** 苷元部分的结构与 5-hydroxyeugenol^[10]一致。综上所述, 化合物 **1** 的结构鉴定为 5-羟基丁香酚-4- O - β -D-木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- O - β -D-葡萄糖苷, 为新化合物, 命名为华蟹甲苷。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 赵汝能. 甘肃中草药资源志 [M]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 2004.
- [3] Zhu Y, Zhao Y, Huang G D, et al. Four new compounds from *Sinacalia tangutica* [J]. *Helv Chim Acta*, 2010, 91(10): 1894-1901.
- [4] Zhu Y, Zhao Y, Meng X H, et al. Chemical constituents from *Sinacalia tangutica* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2009, 37(1): 59-62.
- [5] 赵燕. 华蟹甲化学成分研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2008.
- [6] 何仰清. 八月札、黄毛翠雀花、羽裂华蟹甲草化学成分研究 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2005.
- [7] 袁善奎, 周利娟, 黄继光, 等. 华蟹甲草对几种植物病原真菌的离体抗菌活性研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2008, 20(4): 609-613.
- [8] Yang Y N, An Y W, Zhan Z L, et al. Nine new compounds from the root bark of *Lycium chinense* and their α -glucosidase inhibitory activity [J]. *RSC Adv*, 2017, 7(2): 805-812.
- [9] Su Y F, Guo D, Guo H Z, et al. Four new triterpenoid saponins from *Conyza blinii* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(1): 32-36.
- [10] Bezabih M, Motlhagodi S, Abegaz B M. Isofuranonaphthoquinones and phenolic and knipholone derivatives from the roots of *Bulbine capitata* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(6): 1063-1067.

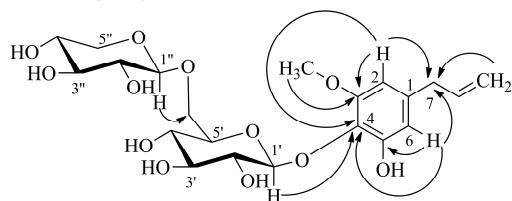


图2 化合物 **1** 的重要 HMBC ($\text{H} \rightarrow \text{C}$) 相关

Fig. 2 Key HMBC ($\text{H} \rightarrow \text{C}$) correlations of compound **1**