

辐花肋柱花苷类成分*

孙洪发 樊淑芬 胡伯林 丁经业

(中国科学院西北高原生物研究所)

魏全嘉

(青海医学院中医系)

摘 要

从龙胆科植物辐花肋柱花中 (*Lomatogonium rotatum* (L.) Fries ex Num) 分离到4种苷类成分, 经光谱分析和化学方法, 分别将它们的结构鉴定为: 胡萝卜苷 (I), 6-C- β -D-葡萄糖基-芫花素 (II), 8-O-[β -D-吡喃木糖-(1-6)- β -D-吡喃葡萄糖]-1, 3, 5-三甲氧基吡酮 (III), 木樨草素-5-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (IV)。其中化合物 III 为一新天然产物。

关键词: 辐花肋柱花; 黄酮; 吡酮; 胡萝卜苷; 樱草糖苷

我们曾报道了从龙胆科植物辐花肋柱花 (*Lomatogonium rotatum* (L.) Fries ex Num) 的酯溶性部位中所分离和鉴定的6种吡酮成分 (孙洪发等, 1987)。本文报道从氯仿萃取物中得到的胡萝卜苷及从水溶性部位中得到的其它3种苷类成分。其中, 8-O-樱草糖-1, 3, 5-三甲氧基吡酮为一新化合物。

化合物 I 为白色无定形结晶粉末。稀酸中水解后, 得一葡萄糖和一白色结晶形苷原。苷原的 IR 数据, TLC R_f 值均与已知 β -谷甾醇一致。I 的 IR 数据, TLC R_f 值也均与已知标准胡萝卜苷图谱数据一致。故 I 的结构应为 β -谷甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 II 为黄色针状结晶, mp. 240°C。紫外光谱显示黄酮类化合物特征吸收。在稀酸中回流不发生水解, 证明其为碳键糖苷。TLC 的 R_f 值、IR 光谱数据, 与梁庆葵等 (1979) 报道的 6-C- β -D-葡萄糖基-芫花素即当药黄素 (Swertisin) 一致。

* 国家自然科学基金资助研究项目。

刘尚武教授鉴定植物标本; 罗湘宁同志代测 80 兆赫兹核磁共振谱; 西柏林工业大学有机化学研究所 Dr. J. Jakupovic 代测 400 兆赫兹核磁共振谱, 质谱组代测 FAB 质谱, 一并致谢。

本文 1990 年 10 月 16 日收到。

化合物 IV 为一黄酮苷, 经紫外光谱、红外光谱、 ^1H 核磁共振谱分析, 其结构被鉴定为木樨草素-5-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 III 为黄色针状结晶, 化学反应及 NMR 数据显示其为二糖苷。稀酸中水解得 D-葡萄糖和 D-木糖。水解苷原为一吡喃类化合物, 光谱数据与对照品, 8-羟基-1, 3, 5-三甲氧基吡酮数据一致。所以, III 的双糖必定连在 C_8 位, 且以氧-糖苷相联。III 的 FAB 质谱给出 597 ($\text{M}^+ + \text{H}$) 的分子离子峰, 然后先失去 132 的吡喃木糖碎片, 再失去 162 的吡喃葡萄糖碎片, 得到 303 的苷原离子峰, 说明 III 为二糖苷, 木糖为外端糖。从 III 的高分辨 ^1H NMR 谱 δ 5.41ppm 和 4.94ppm 处分别出现两个偶合常数均为 7 赫兹的二裂峰, 归属为葡萄糖和木糖的 C_1' -H 和 C_1'' -H; 即葡萄糖苷和木糖苷均为 β 构型。此外还测定了 III 的 ^{13}C NMR 谱, 根据糖碳的苷化位移值, 决定了葡萄糖和木糖的连接位置。由糖部分的 ^{13}C 数据可见, β -D-葡萄糖的 C_6' 峰化学位移值, 苷化后由 δ 61ppm 位移至 68.6ppm, 其它峰位置基本不变, 证明木糖的 C_1'' 必与葡萄糖的 C_6' 相连。这样 III 的结构应为 8-O- $[\beta$ -D-吡喃木糖-(1-6)- β -D-吡喃葡萄糖]-1, 3, 5-三甲氧基吡酮, 为一新天然产物。

实 验 部 分

熔点用显微熔点测定仪测定, 未经校正。紫外光谱用 PEK-402 型仪测定。红外光谱用 IR-450 型仪, 溴化钾压片法测定。 ^1H NMR 用 FT-80 型和 Bruker WM 400 型仪测定, TMS 为内标。FAB 质谱用 UG-2AB-HF-3F 仪测定。

实验材料系 1982 年 10 月采自青海省大通县宝库乡, 物候期为花后期和初果期。

(一) 苷类成分提取分离

新鲜材料 1000 克, 切碎后经甲醇提取, 提取物经氯仿萃取, 分为酯溶和水溶两部分。备分离用。

氯仿萃取部分进行硅胶柱层析, 除先前得的酯溶性 6 种吡酮外, 又得一极性较大的苷类成分 I。

水溶性部分行硅胶柱层析, 得化合物 II 和 III。合并硅胶柱层析母液, 再行聚酰胺柱层析, 得化合物 IV。

(二) 结构分析

I: β -谷甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (胡萝卜苷)。

红外光谱 γ_{max} 厘米 $^{-1}$: 3380, 2940, 2870, 1460, 1378, 1367, 1162, 1085, 1023。常规法水解, 苷原与标准品 β -谷甾醇的光谱数据一致。

II: 6-C- β -D-葡萄糖基-芫花素 (当药黄素)。

紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{M}^+\text{OH}}$ 纳米: 272, 336; 红外光谱 γ_{max} 厘米 $^{-1}$: 3350, 1650, 1605, 1488, 1349, 1200, 1074, 1035, 1015, 833。 ^1H NMR δ [(CD_3) $_2$ SO, 80 兆赫兹]: 13.4(1H, s, C_5 -H), 10.26(1H, s, C_7 -OH), -7.95(2H, d, $J=8.5$ 赫兹, C_2' 、 C_6' -H), 6.93(2H, d, $J=8.5$ 赫兹, C_3' 、 C_5' -H), 6.83(2H, s, C_8 , C_3 -H), 3.90(3H, C_7 -OCH $_3$)。

糖部分质子不易归属略去。

IV: 木樨草素-5-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 纳米: 252, 264, 344; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ 纳米: 254, 261(sh), 376; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ 纳米: 263, 346; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$ 纳米: 265, 370。红外光谱 ν_{max} 厘米⁻¹: 3350, 1628, 1560, 1440, 1278, 1170, 1093, 1070, 1041, 859, 835。¹HNMR δ [(CD₃)₂SO, 80 兆赫兹]: 10.81(br.OH), 7.37—6.81(3H, m, C₂'、C₅'、C₆'-H), 6.81(1H, d, $J=2.3$ 赫兹, C₈-H), 6.68(1H, d, $J=2.3$ 赫兹, C₈-H), 6.51(1H, s, C₃-H), 4.69(1H, d, $J=7.5$ 赫兹, C₁'-H)。¹HNMR δ (Pyridine-d₆, 400 兆赫兹): 7.89(1H, d, $J=2.5$ 赫兹, C₂'-H), 7.51(1H, dd, $J=2.5, 8.5$ 赫兹, C₆'-H), 7.47(1H, d, $J=2.3$ 赫兹, C₈-H), 7.28(1H, d, $J=8.5$ 赫兹, C₅'-H), 6.94(1H, d, $J=2.3$ 赫兹, C₆-H), 6.90(1H, s, C₃-H), 5.37(1H, d, $J=7.5$ 赫兹, C₁''-H), 4.43(1H, dd, $J=7.5$ 赫兹, 9.5赫兹, C₂''-H), 4.38, 4.37, 4.35(3H, m, C₃'C₄', C₆'-H), 4.03(1H, bdd, $J=9.5, 2$ 赫兹, C₅'-H)。FAB 质谱 (m/z): 449(M⁺+H), 287(M⁺+H-162)。

III: 8-O-[β-D-吡喃木糖-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖]-1, 3, 5-三甲氧基山酮。

黄色针状结晶 (95%乙醇)。α-萘酚反应 (+)。FeCl₃ 反应 (-)。红外光谱 ν_{max} 厘米⁻¹: 3370, 2940, 2850, 1650, 1620, 1605, 1493, 1430, 1315, 1289, 1258, 1223, 1147, 1070, 1030, 993, 900, 853。¹HNMR δ (Pyridine-d₆, 400 兆赫兹): 7.38(1H, d, $J=2.5$ 赫兹, C₄-H), 7.18(1H, d, $J=8.5$ 赫兹, C₆-H), 6.75(1H, d, $J=2.5$ 赫兹, C₂-H), 6.73(1H, d, $J=8.5$ 赫兹, C₇-H), 5.41(1H, d, C₁'-H), 4.94(1H, d, C₁''-H), 4.83(1H, dd, C₆'-H₁), 4.38(1H, dd, C₂'-H), 4.37(1H, dd, C₆'-H₂), 4.34(1H, dd, C₅''-H₁), 4.53(1H, dd, C₃'-H), 4.30(1H, dd, C₄'-H), 4.21(1H, ddd, C₅'-H), 4.21(1H, ddd, C₄'-H), 4.13(1H, dd, C₃''-H), 4.04(1H, dd, C₂''-H), 3.65(1H, dd, C₅''-H₂), 3.82, 3.83, 3.71(各 3H, s, 3×OCH₃)。偶合常数(赫兹): C₁'-H, C₂'-H=C₁''-H, C₂''-H=7.5; C₂'-H, C₃'-H=C₃''-H, C₄'-H=C₄''-H, C₅'-H=C₅''-H, C₆'-H₂=9.5; C₅'-H, C₆'-H₁=2; C₆'-H, C₆'-H₂=12; C₂''-H, C₃''-H=C₃''-H, C₄''-H=C₄''-H, C₅''-H₂=9; C₅''-H, C₅''-H₂=12; C₄''-H, C₅''-H₁=3; III 糖部分¹³CNMR δ [(CO₃)₂SO, 80 兆赫兹]: 104.1(C₁'), 102.3(C₁''), 76.5(C₃'), 75.9(C₅'), 75.9(C₃''), 73.3(C₂'), 73.3(C₂''), 69.5(C₄'), 69.5(C₄''), 68.6(C₆'), 65.5(C₅'')。FAB 质谱 (m/z): 597(M⁺+H), 579(M⁺+H-H₂O), 465(M⁺+H-132), 303(M⁺+H-132-162)。

(三) 苷原和水解糖的鉴定

III 溶于 pH=1 的 30% 稀乙醇溶液, 水浴回流加热, 水解得苷原和糖。水解糖以纸层析方法, 标准品 D-葡萄糖和 D-木糖为对照, 结果颜色反应, R_f 值均一致。

水解苷原为黄色针状物, 紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 纳米: 251, 274, 328, 375。红外光谱 ν_{max} 厘米⁻¹: 1656, 1610, 1580, 1490, 1308, 1296, 1285, 1263, 1155, 830, 810。¹HNMR δ (CDCl₃, 80 兆赫兹): 13.13(1H, s, C₈-OH), 7.18(1H, d, $J=8.5$ 赫兹, C₆-H), 6.70(1H, d, $J=8.5$ 赫兹, C₇-H), 6.48(1H, d, $J=2.5$ 赫兹, C₄-H),

6.34 (1H, d, $J = 2.5$ 赫兹, C_4 -H), 6.34 (1H, d, $J = 2.5$ 赫兹, C_2 -H), 3.95, 3.97, 3.90 (各 3H, s, C_3 、 C_4 、 C_5 - OCH_3)。

参 考 文 献

孙洪发、丁经业、胡伯林、樊淑芬、魏全嘉, 1987, 辐花肋柱花的吡酮成分, 高原生物学集刊, (6): 151—154, 梁庆葵、高霞云, 1979, 青叶胆抗肝炎黄酮成分的研究, 中草药通讯, (9): 1—4。

THE GLYCOSIDES FROM *LOMATOGONIUM ROTATUM*

Sun Hongfa, Fan Shufen, Hu Belin and Ding Jingye

(Northwest Plateau Institute of Biology, The Chinese Academy of Sciences, Xining)

Wei Quanjia

(Department of Traditional Chinese Medicine, Qinghai Medicine College, Xining)

Four glycosides have been isolated from *Lomatogonium rotatum* (L.) Fries ex Num, by column chromatography. Their structures have been identified as β -sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside (I), Swertisin (II), Luteolin-5-O- β -D-glucopyranoside (IV) and 8-O-(β -D-xylopyranosyl-(1-6)- β -D-glucopyranosyl)-1, 3, 5-trimethoxyxanthone (or as 8-O-primeverosyl-1, 3, 5-trimethoxyxanthone (III), based on the interpretation of UV, IR, NMR and MS spectra, as well as on the comparison with the spectral data of authentic samples. The compound III was a new natural product.

Key words: *Lomatogonium rotatum*; Flavonoids; Xanthones; Xanthone glycosides; Primeveroside