



黄花远志茎皮的寡糖酯和酚类成分*

吴志军, 欧阳明安, 杨崇仁**

(中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

Q949.7533

Q946

摘要: 从云南产黄花远志 (*Polygala arillata*) 茎皮的乙醇提取物中分离到 15 个化学成分。包括糖酯类、吡喃类、酚甙、木脂素甙类以及脂肪酸类化合物。其中, 7 个新化合物分别命名为黄花远志素 (arillanin) A (3), B (6), C (7), D (4), E (5), F (8) 和 G (11)。1-O- α -L-阿拉伯吡喃糖基 (6 \rightarrow 1)- β -D-葡萄糖吡喃糖基-水杨酸甲酯 (9) 亦未见曾从植物中分离的报道。

关键词: 远志科; 黄花远志; 糖酯; 吡喃; 酚甙; 木脂素甙

中图分类号: Q 946 文献标识码: A 文章编号: 0253-2700(2000)04-0482-13

Oligosaccharide Esters and Phenol Compounds from *Polygala arillata*

WU Zhi-Jun, OUYANG Ming-An, YANG Chong-Ren**

(Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract: From the alcoholic extract of stem bark of *Polygala arillata*, fifteen compounds including the derivatives of oligosaccharide esters, xanthenes, lignans, phenols and aliphatic acids were isolated. Among them, seven new compounds were named as arillanin A(3), B(6), C(7), D(4), E(5), F(8) and G(11), respectively; methyl 1-O- α -L-arabinopyranosyl(6 \rightarrow 1)- β -D-glucopyranosyl salicylate (9) as a new salicylic acid derivative, also first isolated from plants. All structures of isolated compounds were identified by means of spectral data, especially 2-D NMR experiments.

Key words: Polygalaceae; *Polygala arillata*; Oligosaccharide esters; Xanthenes; Phenol glycosides; Lignans

远志科 (Polygalaceae) 远志属 (*Polygala* L.) 共有 500 余种植物, 广泛分布于欧亚大陆和美洲的亚热带和温带地区, 该属植物的许多种类具有药用价值, 被不同地区的民族作为传统药物而广泛应用 (李文魁等, 1998; Bashir 等, 1992)。其中, 远志为常用的中药, 来源于该属的数种草本植物。远志属植物富含三萜皂甙, 并含有糖酯、吡喃、以及酚类配糖体等, 这些类型的化合物具有多方面的生理活性。黄花远志 (*P. arillata* Buch. - Ham) 又

* 基金项目: 云南省应用基础基金研究资助项目

** 通信联系人 to whom correspondence should be addressed.

收稿日期: 1999-10-25, 1999-11-15 接受发表

称荷包山桂花、鸡根、吊吊黄等，为落叶小乔木，分布于我国长江以南各省区，云南民间用其根和茎皮入药，有清热解毒、祛风除湿、调经活血、补虚消肿等功效，用于风湿跌打、消炎止痛、肺炎、胃炎、肝炎等（江苏新医学院，1986）。我们曾报道从云南产的黄花远志的茎皮中分离到新的齐墩果烷型三萜皂甙（吴志军等，1999）。本文报道对该药用植物的进一步化学研究结果。

黄花远志茎皮的乙醇提取物经氯仿萃取脂溶性部分后，水层用大孔吸附树脂柱层析处理，乙醇洗脱部位用硅胶柱层析分段，再用葡聚糖凝胶、键合硅胶以及吸附树脂柱层析反复分离纯化，得到 12 个化合物。从氯仿提取物中亦分离到 3 个化合物。其中，化合物 1, 2, 3, 6, 7 和 10 为糖酯类衍生物；4, 5 和 12 为吡啶类衍生物；8, 9 和 11 为酚甙。13 为木脂素甙，14 和 15 为脂肪酸类衍生物。各化合物的结构鉴定如下。

化合物 1 为黄色无定形粉末，负 FAB-MS 谱给出准分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 753，结合 ^{13}C NMR 谱的 DEPT 实验，其分子式应为 $C_{34}H_{42}O_{19}$ 。特征的碎片离子峰 m/z 547 $[M-206-H]^-$ 和 341 $[547-206]^-$ 提示分子由 2 个白芥子酰基单元和 1 个蔗糖单元组成。 1H NMR 谱亦支持这两种结构单元的存在（表 2）。在 ^{13}C NMR 谱中除组成蔗糖的一组 $\alpha-D$ -葡萄糖吡喃糖基和 ($\beta-D$ -果呋喃糖的化学位移外，还出现 2 组三取代苯环的共振信号和 4 个芳香环的甲氧基碳、2 个羰基碳和 2 组双键的信号（表 1）。 1H 和 ^{13}C NMR 谱的化学位移均与从萝卜 (*Raphanus sativus* L.) 和中药远志 (*P. tenuifolia* Willd.) (Ikeya 等, 1991) 中分离得到的 $\alpha-D-(6-O-白芥子酰基)-葡萄糖吡喃糖基(1\rightarrow2)\beta-D-(3-O-白芥子酰基)-果呋喃糖[\alpha-D-(6-O-sinapoyl)-glucopyranosyl(1\rightarrow2)\beta-D-(3-O-sinapoyl)-fructofuranose]$ 一致。

化合物 2 为黄色无定形粉末，负 FAB-MS 谱给出准分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 767，结合 ^{13}C NMR 谱的 DEPT 实验，其分子式应为 $C_{35}H_{44}O_{19}$ 。特征碎片离子峰 m/z 547 $[M-220-H]^-$ 和 341 $[547-206]^-$ ，提示该分子由白芥子酰基、3, 4, 5-三甲氧基桂皮酰基和蔗糖各 1 个单元组成。 ^{13}C NMR 谱不仅有一组蔗糖的化学位移，还出现 (E)-3, 4, 5-三甲氧基肉桂酰基和白芥子酰基的共振信号（表 1）。 1H NMR 谱亦支持这些结构单元的存在（表 2）。以上所有的数据均与 tenuifolioside C 相符，即 $\alpha-D-(6-O-白芥子酰基)-葡萄糖吡喃糖基(1\rightarrow2)-\beta-D-(3-O-3, 4, 5-三甲氧基桂皮酰基)-果呋喃糖[\alpha-D-(6-O-sinapoyl)-glucopyranosyl(1\rightarrow2)-\beta-D-(3-O-3, 4, 5-trimethoxyl cinnamoyl)-fructofuranose]$ 。该化合物亦曾从远志 (*P. tenuifolia*.) 的根中分离到 (Ikeya 等, 1991)

化合物 3 为黄色无定形粉末，负 FAB-MS 谱给出准分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 723，结合 ^{13}C NMR 谱的 DEPT 实验，分子式应为 $C_{33}H_{40}O_{18}$ 。与 1 相比较，化合物 3 少 1 个甲氧基。提示该分子由白芥子酰基、阿魏酰基和蔗糖各 1 个单元组成。 1H NMR 谱 δ 3.86 (甲氧基)；7.17 (d, $J=1.9Hz$)，6.79 (d, $J=8.2Hz$)，7.07 (dd, $J=1.9, 8.1Hz$) (芳香环质子)；以及 6.42 和 7.67 (each 1H, d, $J=15.9Hz$) (反式双键质子) 为阿魏酰基的化学位移（表 2）。除 1 个白芥子酰基单元被阿魏酰基单元置换外，化合物 3 与 1 的 ^{13}C NMR 谱也十分相似（表 1）。两个酯基的连接位置通过二维核磁共振技术予以确认。HMQC 和 $^1H-^1H$ COSY 实验指定了所有 1H 和 ^{13}C 信号的化学位移，在此基础上观察到果糖 H-3 (δ 5.51, d, $J=7.9Hz$) 与阿魏酰基 C-9' (δ 168.37)，葡萄糖基的 H-6' (δ 4.65, d, $J=10.2Hz$) 与白芥子酰

表1 化合物 1, 2, 3 (100MHz), 6, 7 和 10 (125MHz) 的¹³C NMR 数据 (CD₃OD)
Table 1 ¹³C NMR spectral data of compound 1, 2, 3 (100MHz), 6, 7 and 10 (125MHz) (CD₃OD)

| C | 6 | 3 | 7 | 1 | 2 | 10 |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 65.29 | 65.66 | 64.19 | 65.45 | 65.70 | 65.32 |
| 2 | 104.75 | 104.82 | 105.16 | 104.88 | 104.83 | 105.16 |
| 3 | 79.64 | 79.55 | 79.26 | 79.55 | 79.63 | 78.86 |
| 4 | 73.80 | 74.22 | 72.02 | 74.28 | 74.25 | 74.10 |
| 5 | 84.05 | 84.22 | 83.84 | 84.29 | 84.27 | 84.46 |
| 6 | 62.84 | 63.72 | 64.19 | 63.70 | 63.67 | 63.95 |
| 1' | 93.24 | 92.73 | 93.19 | 92.72 | 92.71 | 92.39 |
| 2' | 73.03 | 73.03 | 73.15 | 73.08 | 73.02 | 71.91 |
| 3' | 74.91 | 75.02 | 76.08 | 75.09 | 75.07 | 82.19 |
| 4' | 71.12 | 71.55 | 71.87 | 71.89 | 71.62 | 71.27 |
| 5' | 74.47 | 72.38 | 74.61 | 72.47 | 72.44 | 73.81 |
| 6' | 62.29 | 65.45 | 65.17 | 65.54 | 65.49 | 65.54 |
| 1 ⁿ | 127.49 | 127.64 | 126.62 | 126.55 | 131.29 | 126.58 |
| 2 ⁿ | 112.04 | 112.17 | 106.95 | 107.04 | 106.98 | 107.06 |
| 3 ⁿ | 149.32 | 149.32 | 149.42 | 149.35 | 154.61 | 149.40 |
| 4 ⁿ | 150.82 | 150.55 | 139.75 | 139.54 | 141.30 | 139.58 |
| 5 ⁿ | 114.87 | 116.43 | 149.42 | 149.35 | 154.61 | 149.40 |
| 6 ⁿ | 124.19 | 124.15 | 106.95 | 107.04 | 106.98 | 107.06 |
| 7 ⁿ | 147.69 | 147.69 | 147.23 | 148.53 | 147.20 | 147.88 |
| 8 ⁿ | 116.49 | 114.95 | 115.78 | 115.79 | 117.62 | 115.89 |
| 9 ⁿ | 168.32 | 168.37 | 169.08 | 168.20 | 167.60 | 168.24 |
| 1 ^m | | 126.59 | | 126.55 | 126.54 | 126.58 |
| 2 ^m | | 107.00 | | 107.04 | 106.98 | 107.06 |
| 3 ^m | | 149.32 | | 149.35 | 149.28 | 149.40 |
| 4 ^m | | 139.51 | | 139.54 | 139.49 | 139.58 |
| 5 ^m | | 149.32 | | 149.35 | 149.28 | 149.40 |
| 6 ^m | | 107.00 | | 107.04 | 106.98 | 107.06 |
| 7 ^m | | 147.32 | | 147.91 | 147.20 | 147.25 |
| 8 ^m | | 115.77 | | 115.41 | 115.74 | 115.46 |
| 9 ^m | | 169.08 | | 169.08 | 169.02 | 169.09 |
| MeO - 3'' | 56.49 | 56.55 | 56.82 | 56.91 | 56.61 | 56.94 |
| 4 ⁿ | | | | | 61.17 | |
| 5 ⁿ | | | 56.82 | 56.91 | 56.61 | 56.94 |
| 3 ^m | | 56.88 | | 56.91 | 56.61 | 56.94 |
| 5 ^m | | 56.88 | | 56.91 | 56.61 | 56.94 |
| Glc - 1 ^m | | | | | | 106.01 |
| 2 ^m | | | | | | 75.50 |
| 3 ^m | | | | | | 78.15 |
| 4 ^m | | | | | | 71.27 |
| 5 ^m | | | | | | 77.61 |
| 6 ^m | | | | | | 62.80 |

表 2 化合物 1, 2, 3 (400 MHz), 6, 7 和 10 (500MHz) 的 ^1H NMR 数据

| Table 2 | | ^1H NMR spectral data of compounds 1, 2, 3 (400 MHz), 6, 7 and 10 (500MHz) (CD_3OD) | | | | | [δ and (Hz) value] |
|-----------------|--------------------------------|--|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| H | 6 | 3 | 7 | 1 | 2 | 10 | |
| Fru - 1 | 3.45 ^{a)} | 3.68(d, 9.2) | 3.60 ^{a)} | 3.68(d, 12) | 3.60(d, 9.6) | 3.70 ^{a)} | |
| | 3.68 ^{a)} | 3.60(d, 9.2) | 3.62 ^{a)} | 3.63(d, 12) | 3.62(d, 9.6) | 3.56(d, 11.7) | |
| | 5.46(1H, d, 7.8) | 5.51(d, 7.9) | 4.10(1H, m) | 5.53(d, 7.5) | 5.52(d, 8.2) | 5.61(d, 8.4) | |
| | 4.38(1H, t, 8.0) | 4.49(t, 8.0) | 4.05(1H, m) | 4.51(t, 8.0) | 4.51(t, 8.0) | 4.53(t, 8.0) | |
| | 3.80(1H, m) ^{b)} | 3.98(m) | 3.80(1H, m) | 4.10(m) | 3.98(m) | 4.00(m) | |
| | 3.60 ^{a)} | 3.85 ^{a)} | 3.82 ^{a)} | 3.99 ^{a)} | 3.85 ^{a)} | 3.85 ^{a)} | |
| | 3.65 ^{a)} | 3.80 ^{a)} | 3.86 ^{a)} | 4.20 ^{a)} | 4.10 ^{a)} | 3.90 ^{a)} | |
| Glc - 1 | 5.43(1H, d, 3.7) | 5.50(d, 4.3) | 5.41(1H, d, 3.8) | 5.50(d, 3.7) | 5.51(d, 3.7) | 5.58(d, 3.5) | |
| | 3.30(1H, s, br.) | 3.48(m) | 3.46 (1H, dd, 3.8, 9.8) | 3.50(m) | 3.49(dd, 3.8, 9.7) | 3.72 ^{a)} | |
| | 3.45(1H, t, 9.0) ^{a)} | 3.62(t, 9.2) | 3.64(1H, m) | 3.69(t, 9.3) | 3.68(t, 9.6) | 3.57(s, br.) | |
| | 3.29(1H, m) | 3.34 ^{a)} | 3.34(1H, s, br.) | 3.39 ^{a)} | 3.33 ^{a)} | 3.37 ^{a)} | |
| | 3.82(1H, m) ^{b)} | 4.26 ^{a)} | 3.74(1H, m) | 4.26 ^{a)} | 4.26 ^{a)} | 4.35(m) | |
| | 3.42 ^{a)} | 4.65(d, 10.2) | 4.26 ^{a)} | 4.68(d, 11.0) | 4.88(d, 10.8) | 4.75(d, 12.0) | |
| | 3.46 ^{a)} | 4.23 ^{a)} | 4.29 ^{a)} | 4.25 ^{a)} | 4.10 ^{a)} | 4.25(m) | |
| | 7.20(1H, d, 1.8) | 7.17(d, 1.9) | 6.92(1H, s) | 6.88(s) ^{b)} | 6.89(s) ^{b)} | 6.91(s) | |
| | 6.80(1H, d, 8.2) | 6.79(d, 8.2) | | | | | |
| | 7.15(1H, dd, 1.8, 8.1) | 7.07 (dd, 9, 8.1) | 6.92(1H, s) | 6.88(s) ^{b)} | 6.89(s) ^{b)} | 6.91(s) | |
| | 7.69(1H, d, 15.8) | 7.67(d, 15.9) | 7.62(1H, d, 15.8) | 7.66(d, 15.8) | 7.65(d, 15.8) | 7.66(d, 15.8) | |
| | 6.45(1H, d, 15.8) | 6.42(d, 15.9) | 6.45(1H, d, 15.8) | 6.46(d, 15.8) | 6.53(d, 15.8) | 6.47(d, 15.8) | |
| | | 6.87(s) | | 6.86(s) ^{b)} | 6.85(s) ^{b)} | 6.86(s) | |
| | | 6.87(s) | | 6.86(s) ^{b)} | 6.85(s) ^{b)} | 6.86(s) | |
| | | 7.58(d, 15.8) | | 7.58(d, 15.8) | 7.55(d, 15.8) | 7.58(d, 15.8) | |
| | 6.45(d, 15.8) | | 6.44(d, 15.8) | 6.45(d, 15.8) | 6.44(d, 15.8) | | |
| | MeO - | 3.80(3H, s) | 3.86(s) | 3.86(3H, s) | 3.86(s)c) | 3.82(s)c) | 3.85(s) ^{b)} |
| 3 ^{a)} | | | | | | | |
| 4 ^{a)} | | | | | 3.75(s) | | |
| 5 ^{a)} | | | 3.86(3H, s) | 3.86(s)c) | 3.82(s)c) | 3.85(s) ^{b)} | |
| 3 ^{a)} | | 3.82(s) | | 3.83(s)c) | 3.85(s)c) | 3.82(s) ^{b)} | |
| 5 ^{a)} | 3.82(s) | | 3.83(s)c) | 3.85(s)c) | 3.82(s) ^{b)} | | |
| Glc - 2 | 1 ^{a)} | | | | | 4.48(d, 7.7) | |
| | 2 ^{a)} | | | | | 3.27 ^{a)} | |
| | 3 ^{a)} | | | | | 3.36 ^{a)} | |
| | 4 ^{a)} | | | | | 3.32 ^{a)} | |
| | 5 ^{a)} | | | | | 3.37 ^{a)} | |
| | 6 ^{a)} | | | | | 3.90 ^{a)} | |
| | | | | | | 3.70 ^{a)} | |

a, 信号重叠; b-c, 数据归属可以互换

基 C-9'' ($\delta 169.08$) 的远程相关信号。从而证明阿魏酰基应连接在果糖的 C-3 位上, 白芥子酰基则连接在葡萄糖吡喃糖基的 C-6 位上。由此, 化合物 **3** 的结构应为 α -D-(6-O-白芥子酰基)-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 2)- β -D-(3-O-阿魏酰基)-果呋喃糖 [α -D-(6-O-sinapoyl)-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-[3-O-feruloyl]-fructofuranose]。为一新的蔗糖酯类化合物。命名为黄花远志素 A (arillanin A)。

化合物 **10** 为黄色无定形粉末, 负 FAB-MS 谱给出准分子离子峰 $[M-H]^-$ 为 m/z 915, 结合 ^{13}C NMR 谱的 DEPT 实验, 其分子式应为 $C_{40}H_{52}O_{24}$ 。特征碎片离子峰 m/z 709 $[M-H-206]^-$ 和 m/z 223 提示该化合物含有白芥子酰基, 并比 **1** 多 1 个己糖单元。与化合物 **1** 的 1H and ^{13}C NMR 相比较, **10** 亦具有 2 个单元的白芥子酰基和 1 个蔗糖单元的共振信号。所不同者仅是多 1 组 β -D-葡萄糖吡喃糖基的信号 (表 1, 2)。HMBC 实验观察到其端基质子 ($\delta 4.48$, d, $J=7.7Hz$) 与 α -D-葡萄糖吡喃糖基 C-3 位 ($\delta 82.19$) 的远程相关信号。表明该 β -D-葡萄糖吡喃糖基应连接在蔗糖单元的 C-3' 位上。因此, 化合物 **10** 鉴定为已知的 reiniose F, 即: α -D-(3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基)(6-O-白芥子酰基)-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 2)- β -D-(3-O-白芥子酰基)-果呋喃糖 [α -D-(3-O-(β -D-glucopyranosyl)(6-O-sinapoyl)-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-(3-O-sinapoyl)-fructofuranose]。曾从同属植物 *P. reinii* 中分离得到 (Saitoh 等, 1994)。

化合物 **6** 为黄色无定形粉末, 根据负 FAB-MS 谱准分子离子峰 m/z 517 $[M-H]^-$ 和 ^{13}C NMR 谱的 DEPT 实验, 其分子式应为 $C_{22}H_{30}O_{14}$ 。碎片离子峰 m/z 341 $[517-176]^-$ 提示分子中具有阿魏酰基和蔗糖单元。 ^{13}C 和 1H NMR 谱亦证明反式阿魏酰基和蔗糖单元的存在 (表 1, 2)。与 **1**, **2**, **3** 及 **10** 相比较, 化合物 **6** 蔗糖单元的果糖 C-3 位化学位移为 $\delta 79.64$, 比正常值向低场位移 1.50, 提示酯化位置应在果糖的 C-3 上。HMBC 实验出现果糖 H-3 位 ($\delta 5.46$ d, $J=7.8Hz$) 与阿魏酰基 C-9'' 位 ($\delta 168.32$) 的远程相关信号, 进一步证明了这一推定。因此, 化合物 **6** 的结构应为 α -D-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 2) β -D-(3-O-阿魏酰基)-果呋喃糖 [α -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2) β -D-[3-O-feruloyl]-fructofuranose]。为新的蔗糖酯类化合物。命名为黄花远志素 B (arillanin B)。

化合物 **7** 为黄色无定形粉末, 由负 FAB-MS 谱和 ^{13}C NMR 谱 DEPT 实验, 分子式为 $C_{23}H_{32}O_{15}$ 。质谱离子峰 m/z 547 $[M-H]^-$ 和 m/z 341 $[547-206]^-$ 提示白芥子酰基和蔗糖单元的存在, 1H 和 ^{13}C NMR 谱化学位移亦支持这一基本结构 (表 1, 2)。与上述蔗糖酯类化合物相比较, 由于观察到 α -D-葡萄糖吡喃糖基 H-6 的酰化位移效应 ($\delta 4.26$, Ha-6'; 4.49, Hb-6'), 推测反式白芥子酰基应连接在葡萄糖基的 C-6 位上。HMBC 谱出现白芥子酰基 C-9'' 位 ($\delta 169.08$) 与葡萄糖基 H-6 位的相关信号, 证实了这一推定。故化合物 **7** 的结构应为 α -D-(6-O-白芥子酰基)葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 2) β -D-果呋喃糖 [α -D-(6-O-sinapoyl)-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2) β -D-fructofuranose]。为新的蔗糖酯类化合物。命名为黄花远志素 C (arillanin C)。

化合物 **4** 为白色结晶, 按负 FAB-MS 谱的分子离子峰 m/z 566 $[M]^-$ 和 ^{13}C NMR 谱的 DEPT 实验, 其分子式应为 $C_{26}H_{30}O_{14}$ 。碎片离子峰 m/z 271 $[M-132-162-H]^-$ 提示分子中有 1 个戊糖单元和 1 个己糖单元。 1H 和 ^{13}C NMR 谱表明该化合物具有吡喃配糖体的骨架

(谭沛等, 1995), 并有 β -D-葡萄糖吡喃糖基和 α -L-阿拉伯吡喃糖基的共振信号。同时, 还有 2 个芳香族甲氧基的化学位移 (δ 61.88, 61.34; δ 3.80, 3.84)。1, 2-二取代苯环的特征自旋偶合系统 [δ 7.41 (t, $J=7.5\text{Hz}$), 7.63 (d, $J=8.3\text{Hz}$), 7.77 (t, $J=8.3\text{Hz}$), 8.09 (d, $J=7.8\text{Hz}$)] 提示 B-环无取代基存在。1 个芳香质子的单峰信号 (δ 7.18) 表明该化合物应为 A 环 3 氧取代的吡酮甙 (表 3) (Ghosal 等, 1977)。HMBC 实验观察到 H-1 (δ 7.18) 分别与 C-2 (δ 156.48), C-3 (δ 139.57), C-4a (δ 153.56), C-9a (δ 110.96) 和 C-9 (δ 174.11) 的远程相关信号, 以及葡萄糖吡喃糖基的端基质子 (δ 5.13, d, 7.0Hz) 与 C-2 (δ 156.48), 1 个甲氧基质子 (δ 3.80) 与 C-3 (δ 139.57), 另 1 个甲氧基质子 (δ 3.84) 与 C-4 (δ 152.96) 的相关信号, 表明糖基应连接在 C-2 位, 而 2 个甲氧基则应分别连接在 C-3 和 C-4 位。HMBC 谱还观察到阿拉伯吡喃糖基的端基碳 (δ 103.31) 与葡萄糖吡喃糖基 H-6 (δ 3.55, d, 6.4Hz; δ 3.96, d, 10.6Hz) 的远程相关信号, 表明末端 α -L-阿拉伯吡喃糖基应连接在葡萄糖吡喃糖基的 C-6 位上。因此, 化合物 4 的结构为 2-O-[α -L-阿拉伯吡喃糖基 (1 \rightarrow 6)]- β -D-葡萄糖吡喃糖基-3, 4-二甲氧基吡酮 [2-O-[α -L-arabinopyranosyl (1 \rightarrow 6)]- β -D-glucopyranosyl-3, 4-dimethoxyxanthone]。为一新的吡酮配糖体, 命名为黄花远志素 D (arillanin D)。

化合物 12 的质谱分子离子峰 m/z 273 [$M+H$]⁺, 分子式为 $C_{15}H_{12}O_5$ 。¹H 和 ¹³C NMR 谱与化合物 4 十分相似, 唯仅有吡酮骨架的化学位移, 而无糖基的共振信号 (表 3)。鉴定为 4 的甙元, 即 2-羟基-3, 4-二甲氧基吡酮 (2-hydroxy-3, 4-dimethoxyxanthone)。

化合物 5 为黄色结晶, 由质谱和 ¹³C NMR 谱的 DEPT 实验, 测其分子式应 $C_{25}H_{28}O_{14}$ 。¹H 和 ¹³C NMR 谱表明具有与化合物 4 相同的吡酮配糖体骨架。质谱离子峰 m/z 553 [$M+H$]⁺, 421 [553-132]⁺ 和 259 [421-162]⁺ 支持 β -D-葡萄糖吡喃糖基处于内侧, 阿拉伯吡喃糖基处于端基位置。与 4 相比较, 化合物 5 只有 1 个甲氧基 (δ 60.55; δ 3.77), 另 1 个甲氧基被羟基取代 (δ 12.73)。与 4 相同的自旋系统表明 A-环为五取代, B-环无取代基 (表 3)。由于 C-9 向低场位移到 δ 180.75, 提示羟基位于 C-1 与 C-9 碳基形成分子内氢键。HMBC 谱出现 H-4 (δ 6.94) 分别与 C-2 (δ 131.81), C-3 (δ 157.86), C-4a (δ 152.37) 和 C-9a (δ 104.12) 的远程相关信号, 以及甲氧基质子与 C-2, 葡萄糖吡喃糖基端基质子 (δ 5.11, d, 7.2Hz) 与 C-3 的远程相关信号, 表明羟基应连接在 C-1 位, 甲氧基应连接在 C-2 位, 而糖基则应连接在 C-3 位上。HMBC 谱还证明 5 的末端阿拉伯吡喃糖基与内侧葡萄糖吡喃糖基的连接位置与化合物 4 相同, 即位于葡萄糖吡喃糖基的 C-6 位上。因此, 化合物 5 的结构应为 3-O-[α -L-阿拉伯吡喃糖基 (1 \rightarrow 6)]- β -D-葡萄糖吡喃糖基-1-羟基-2-甲氧基吡酮 [3-O-[α -L-arabinopyranosyl (1 \rightarrow 6)]- β -D-glucopyranosyl-1-hydroxyl-2-methoxyxanthone]。为一新的吡酮配糖体, 命名为黄花远志素 E (arillanin E)。

化合物 8 为白色结晶, 根据负 FAB-MS 谱准分子离子峰 m/z 477 [$M-H$]⁻ 和 ¹³C NMR 谱的 DEPT 实验, 分子式应为 $C_{20}H_{30}O_{13}$ 。¹³C 和 ¹H NMR 谱表明 1 个 1, 3, 4, 5-四氧取代苯环、3 个甲氧基以及与化合物 4 和 5 相同的 1 个糖链单元 [α -L-阿拉伯吡喃糖基 (1 \rightarrow 6)]-(β -D-葡萄糖吡喃糖基) 的存在 (表 4)。HMBC 谱中葡萄糖吡喃糖基的端基质子 (δ 4.79) 与取代苯 C-1 位 (δ 153.96) 的远程相关信号表糖链应连接在苯环的 C-1 位上

(Li 等, 1998)。因此, 化合物 8 的结构为 3, 4, 5-三甲氧基苯酚-1-O-[α -L-阿拉伯吡喃糖基(1 \rightarrow 6)]- β -D-葡萄糖吡喃糖基甙 [3, 4, 5-trimethoxyphenyl-1-O-[α -L-arabinopyranosyl(1 \rightarrow 6)]- β -D-glucopyranoside]。为新的酚甙, 命名为黄花远志素 F (arillanin F)。

表 3 化合物 4 和 5 的 ^{13}C NMR 和 ^1H NMR 数据Table 3 ^{13}C NMR and ^1H NMR spectral data of compounds 4 and 5 (100 MHz, DMSO- d_6) [δ and (Hz) value]

| C | 4 | 5 | 12 | H | 4 | 5 | 12 |
|-------|--------|--------|--------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| 1 | 100.03 | 153.61 | 100.67 | 1 | 7.18 (1H, s) | | 7.05 (1H, s) |
| 2 | 156.48 | 131.81 | 159.03 | 2 | | | |
| 3 | 139.57 | 157.86 | 139.90 | 3 | | | |
| 4 | 152.96 | 94.42 | 154.48 | 4 | 6.94 (1H, s) | | |
| 5 | 117.71 | 118.03 | 117.61 | 5 | 7.63 (1H, d, 8.3) | 7.71 (1H, d, 8.4) | 7.44 (1H, d, 7.9) |
| 6 | 134.64 | 135.90 | 134.16 | 6 | 7.77 (1H, t, 8.3) | 7.87 (1H, t, 8.4) | 7.65 (1H, t, 8.5) |
| 7 | 124.09 | 124.40 | 123.79 | 7 | 7.41 (1H, t, 7.5) | 7.48 (1H, t, 7.6) | 7.34 (1H, t, 7.9) |
| 8 | 125.79 | 125.06 | 126.78 | 8 | 8.09 (1H, d, 7.8) | 8.14 (1H, d, 8.0) | 8.46 (1H, d, 7.9) |
| 9 | 174.11 | 180.75 | 174.84 | 9 | | | |
| 4a | 153.56 | 152.37 | 155.12 | 4a | | | |
| 8a | 121.68 | 119.35 | 123.02 | 8a | | | |
| 9a | 110.96 | 104.12 | 110.39 | 9a | | | |
| 10a | 154.79 | 155.65 | 155.57 | 10a | | | |
| 1-OH | | | | 1-OH | 12.73 (s) | | |
| 2-OMe | | 60.35 | | 2-OMe | 3.77 (3H, s) | | |
| 3-OMe | 61.34 | | 62.19 | 3-OMe | 3.80 (3H, s) | | |
| 4-OMe | 61.88 | | 61.30 | 4-OMe | 3.84 (3H, s) | | |
| 1' | 100.34 | 100.29 | | 1' | 5.13 (1H, d, 7.0) | 5.11 (1H, d, 7.2) | |
| 2' | 72.51 | 72.42 | | 2' | 3.42 (1H, s, br.) | 3.41 (1H, s, br.) | |
| 3' | 75.90 | 75.81 | | 3' | 3.68 (1H, d, 3.7) | 3.69 (1H, d, 4.0) | |
| 4' | 69.81 | 69.69 | | 4' | 3.23 (1H, dd, 5.9, 8.8) | 3.22 (1H, m) | |
| 5' | 76.58 | 76.50 | | 5' | 3.36 (1H, d, 3.3) ^{a)} | 3.37 (1H, d, 3.2) ^{a)} | |
| 6' | 68.10 | 68.00 | | 6' | 3.96 (1H, d, 10.6) | 3.95 (1H, d, 10.4) | |
| | | | | 1'' | 3.55 (1H, d, 6.4) | 3.56 (1H, d, 6.4) | |
| 1'' | 103.31 | 103.25 | | 2'' | 4.17 (1H, d, 6.2) | 4.18 (1H, d, 6.4) | |
| 2'' | 70.64 | 70.53 | 3'' | 3.46 (1H, m) | 3.44 (1H, m) | | |
| 3'' | 73.28 | 73.12 | 4'' | 3.34 (1H, s, br.) ^{a)} | 3.37 (1H, d, 3.2) ^{a)} | | |
| 4'' | 67.15 | 67.08 | 5'' | 3.58 (1H, d, 6.1) | 3.59 (1H, d, 6.0) | | |
| 5'' | 64.60 | 64.56 | | 3.65 (1H, d, 3.9) | 3.66 (1H, d, 3.6) | | |
| | | | | 3.30 (1H, s, br.) | 3.31 (1H, d, 4.8) | | |

a 信号重叠, 可相互交换

化合物 9 为糖浆状物, 由质谱和 ^{13}C NMR 谱的 DEPT 实验, 测其分子式应为 $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ 。 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱表明具有与化合物 8 相同的酚甙骨架。二者糖基部分完全相同, 唯甙元部分有异 (表 4)。1, 2-二取代苯环的自旋偶合系统 [δ 7.06 (1H, t, $J=7.4\text{Hz}$), 7.34

(1H, d, $J=8.3\text{Hz}$), 7.54 (1H, t, $J=8.8\text{Hz}$), 7.61 (1H, d, $J=7.6\text{Hz}$), 羧基 (δ 166.40) 和羧甲基 (δ 51.91) 的共振信号表明该酚甙的甙元为水杨酸甲酯。因此, 化合物 9 的结构鉴定为 1-O-[α -L-阿拉伯吡喃糖基 (1 \rightarrow 6)]- β -D-葡萄糖吡喃糖基-水杨酸甲酯 [methyl 1-O-[α -L-arabinopyranosyl (1 \rightarrow 6)]- β -D-glucopyranosyl salicylate]。二维核磁共振谱进一步证明了结构的推定。该化合物为水杨酸甲酯的配糖体, 尚未见从植物中分离的报道。

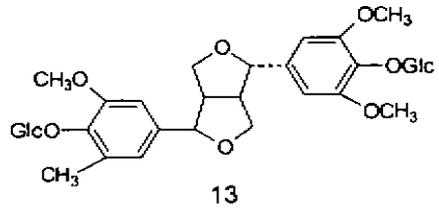
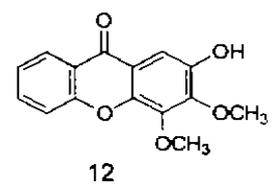
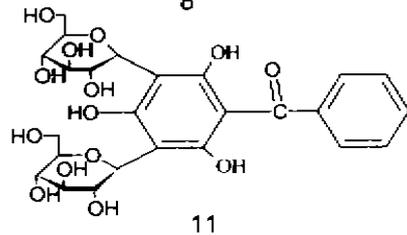
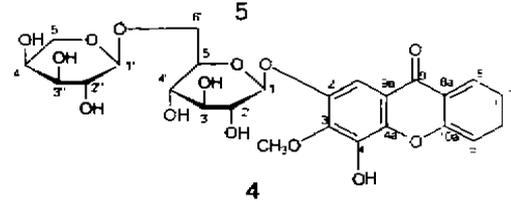
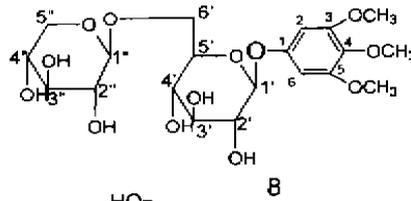
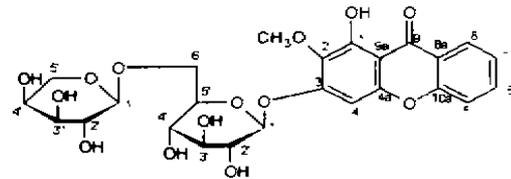
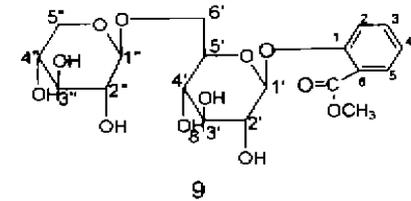
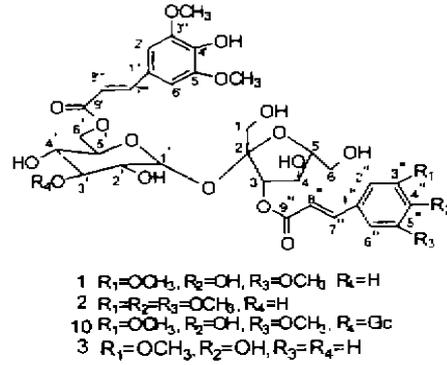
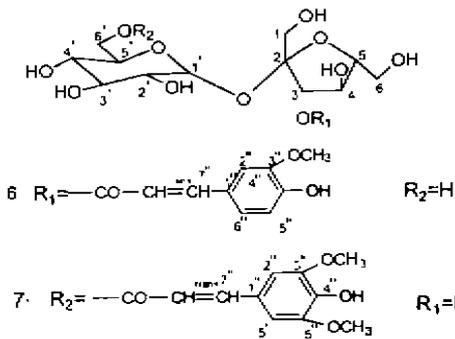
表 4 化合物 8 (500 MHz) 和 9 (400 MHz) 的¹³C NMR 和¹H NMR 数据Table 4 ¹³C NMR and ¹H NMR spectral data of compounds 8 (500 MHz) and 9 (400 MHz) (DMSO-d₆) [δ and (Hz) value]

| C | 8 | 9 | H | 8 | 9 |
|----------------|--------|--------|----------------|----------------------------|----------------------------|
| 1 | 153.96 | 156.06 | 2 | 6.33 (s) | |
| 2 | 94.46 | 121.12 | 3 | | 7.61 (d, 7.6) |
| 3 | 153.27 | 116.77 | 4 | | 7.06 (t, 7.4) |
| 4 | 135.84 | 133.59 | 5 | | 7.54 (t, 8.8) |
| 5 | 153.27 | 121.59 | 6 | 6.33 (s) | 7.34 (d, 8.3) |
| 6 | 94.46 | 130.13 | 3-OMe | 3.73 (s) | |
| C=O | | 166.40 | 4-OMe | 3.57 (s) | |
| 3-OMe | 56.02 | | 5-OMe | 3.73 (s) | |
| 4-OMe | 60.21 | | -OMe | | 3.78 (s) |
| 5-OMe | 56.02 | | 1' | 4.79 (d, 7.7) | 4.85 (d, 7.4) |
| -OMe | | 51.91 | 2' | 3.33 (s, br.) ^a | 3.34 (s, br.) ^a |
| 1' | 100.89 | 101.02 | 3' | 3.51 (s, br.) | 3.51 (d, 6.8) |
| 2' | 72.74 | 72.44 | 4' | 3.11 (d, 5.6) | 3.16 (dd, 5.4, 5.5) |
| 3' | 75.76 | 75.89 | 5' | 3.27 (d, 2.3) ^b | 3.24 (s, br.) |
| 4' | 70.06 | 69.89 | 6' | 3.55 (s, br.) | 3.55 (d, 7.6) |
| 5' | 76.53 | 76.38 | | 3.94 (d, 9.0) | 3.95 (d, 9.8) |
| 6' | 68.49 | 68.04 | 1 ^a | 4.12 (d, 6.3) | 4.15 (d, 6.4) |
| 1 ^a | 103.61 | 103.38 | 2 ^a | 3.30 (s, br.) ^a | 3.34 (s, br.) ^a |
| 2 ^a | 70.63 | 70.59 | 3 ^a | 3.20 (m) | 3.32 (s, br.) ^a |
| 3 ^a | 73.25 | 73.30 | 4 ^a | 3.62 (d, 3.4) ^c | 3.59 (d, 4.0) |
| 4 ^a | 67.45 | 67.27 | 5 ^a | 3.26 (d, 2.1) ^b | 3.32 (s, br.) ^a |
| 5 ^a | 65.07 | 64.80 | | 3.64 (d, 3.4) ^c | 3.66 (d, 3.4) |

a-c 信号重叠, 数据可以互换

化合物 11 为黄色无定形粉末, 根据负 FAB-MS 谱准分子离子峰 m/z 553 [$M-H$]⁻ 和¹³C NMR 谱的 DEPT 实验, 分子式应为 C₂₅H₃₀O₁₄。 ¹³C 和¹H NMR 谱表明分子中具有 1 个单取代苯环, 1 个对称的全取代苯环, 1 组 β -D-葡萄糖吡喃糖基, 以及 1 个羰基 (δ 200.69) 的共振信号。按信号的强度和分子量计算, 分子中应存在 2 个化学环境全等同的 β -D-葡萄糖吡喃糖基。根据端基碳 (δ 76.87) 和端基质子 (δ 4.92, d, $J=9.9\text{Hz}$) 的化学位移, 葡萄糖基与苯环应以碳甙的形式相连接。该取代苯环除连接糖基的碳 (δ 105.33) 外, 有 3 个位置被羟基取代 [δ 160.51 (2C), 161.80], 余下的 1 个碳则与羰基相接。由此, 糖基的连接位置可能在该苯环的 3, 5-位, 也可能在 2, 6-位。在 HMBC 谱中, 观察到葡萄糖吡喃糖基的端基质子与取代苯 C-2, C-3 和 C-4 位具有远程相关信号, 而与连接羰基的

C-1 位无相关信号, 表明糖基应连接在 C-3 和 C-5 位上。因此, 化合物 11 的结构为 3, 5-C-β-D-葡萄糖吡喃糖基-2, 4, 6-三羟基-苯基-苯酮 (3, 5-di-C-β-D-glucopyranosyl-2, 4, 6-trihydroxyl-benzophenone)。为新的酚甙, 命名为黄花远志素 G (aril-lanin G)。



化合物 **13** 为白色结晶, 分子式 $C_{34}H_{46}O_{18}$, 由负 FAB-MS 谱准分子离子峰 m/z 741 $[M-H]^-$ 和 ^{13}C NMR 谱的 DEPT 实验测得。碎片离子峰 m/z 579 $[741-H-162]^-$ 和 m/z 417 $[579-162]^-$ 提示分子中有 2 个己糖单元。 ^{13}C 和 1H NMR 谱显示 1 个 1, 3, 4, 5-四氧取代苯环、2 个甲氧基, 1 组 β -D-葡萄糖吡喃糖基, 以及四氢呋喃环的共振信号。结合分子量分析, **13** 应为对称性的木脂素类配糖体化合物, 且所有的数据均与已知的鹅掌楸素 (liriodendrin) 一致。

化合物 **14** 和 **15** 为脂肪酸类衍生物, 分别鉴定为已知的蜡酸 (cerotic acid) 和丙三醇 1-棕榈酸酯 (glycerol 1-palmitate)。

实验部分

1H 和 ^{13}C NMR 谱由 Bruker AM-400 仪测定, HMBC and HMQC 2-D NMR 实验在 Bruker DRX-500 仪上进行; FAB-MS 谱用 VG Autospec-3000 测定; 熔点用 Buchi B-545 仪, 温度计未校正; 旋光用 JASCO-20C 仪测定; IR 谱用 Perkin-Elmer 577 仪测定; UV 谱用 UV-210A 仪测定。柱层析用材料: Rp-8 (40~60 μm , Merck), Sephadex LH-20 (25~100 μm , Pharmacia Fine Chemical Co. Ltd.), MCI-gel CHP 20P (75~150 μm , Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.), 大孔吸附树脂 D101 和硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂)。

黄花远志 (*Polygala arillata* Buch-Ham) 茎皮干粉 20 kg 用 95% 乙醇室温浸提 (4 \times 30 L), 提取液减压回收溶剂至小体积, 用氯仿萃取 3 次, 氯仿提取物经硅胶柱层析分离 (氯仿: 甲醇洗脱), 得到化合物 **12** (80 mg)、**14** (100 mg) 和 **15** (1 g)。水层通过大孔吸附树脂 D101 柱层析, 用水淋洗后收集乙醇洗脱部分, 回收溶剂得 200 g。取其中 150 g 用硅胶柱层析分离, 氯仿: 甲醇: 水 (7:3:0.5) 洗脱, 得到 4 个洗脱部位 (Fr. 1~4)。Fr. 1 (30 g) 经 Sephadex LH-20 (30%~70% 甲醇洗脱) 和 Rp-8 (20%~40% 丙酮洗脱) 柱层析分离纯化, 得到化合物 **1** (1.5 g)、**2** (2.2 g) 和 **3** (500 mg); Fr. 2 (15 g) 经 Sephadex LH-20 (40%~80% 甲醇洗脱), MCI-gel CHP 20P (30%~70% 甲醇洗脱) 和 Rp-8 (30%~50% 丙酮洗脱) 柱层析分离纯化, 得到化合物 **4** (150 mg)、**5** (600 mg) 和 **13** (700 mg); Fr. 3 (20 g) 经 MCI-gel CHP 20P (30%~80% 甲醇洗脱), Sephadex LH-20 (30%~80% 甲醇洗脱) 和 Rp-8 (20%~40% 甲醇洗脱) 柱层析分离纯化, 得到化合物 **6** (100 mg)、**7** (150 mg)、**8** (200 mg) 和 **9** (30 mg); Fr. 4 (30 g) 经 MCI-gel CHP 20P (30%~80% 甲醇洗脱), Sephadex LH-20 (30%~70% 甲醇洗脱) 柱层析分离得到化合物 **10** (3 g) 和 **11** (1.5 g)。

α -D-(6-O-白芥子酰基)-葡萄糖吡喃糖基 (1 \rightarrow 2) β -D-(3-O-白芥子酰基)-果呋喃糖 [α -D-(6-O-sinapoyl)-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2) β -D-(3-O-sinapoyl)-fructofuranose] (**1**), 黄色无定形粉末状; $[\alpha]_D^{25}$ -72.30° (甲醇, c 0.00408); FAB-MS m/z : 753 $[M-H]^-$, 547 $[M(C_{34}H_{42}O_{19})-H-206]^-$, 341 $[M-H-2 \times 206]^-$; IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3409, 2941, 2845, 1700, 1633, 1604, 1517, 1427, 1376, 1341, 1287, 1258, 1225, 1178, 1156, 1114, 994, 831; UV λ_{max}^{MeOH} nm: 204, 241, 331; 1H 和 ^{13}C NMR 数据: 表 1 和 2。

Tenuifoliside C [α -D-(6-O-白芥子酰基)-葡萄糖吡喃糖基 (1 \rightarrow 2)- β -D-(3-O-3, 4, 5-三甲氧基桂皮酰基)-果呋喃糖] [α -D-(6-O-sinapoyl)-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2)- β -D-(3-O-3, 4, 5-trimethoxyl cinnamoyl)-fructofuranose] (**2**), 黄色无定形粉

未状; $[\alpha]_D^{25.7} - 60.15^\circ$ (甲醇; $c 0.00719$); FAB-MS m/z : 767 $[M (C_{35}H_{44}O_{20}) - H]^-$, 547 $[M - H - 220]^-$, 341 $[M - H - 220 - 206]^-$; IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3421, 2942, 2843, 1706, 1634, 1587, 1515, 1460, 1423, 1340, 1282, 1251, 1178, 1154, 1124, 1053, 997, 831; UV (nm): 206, 235, 319; 1H 和 ^{13}C NMR 数据: 表 1 和 2。

黄花远志素 (arillanin) A $[\alpha - D - (6 - O - 白芥子酰基) - 葡萄吡喃糖基 (1 \rightarrow 2) - \beta - D - (3 - O - 阿魏酰基) - 果呋喃糖] [\alpha - D - (6 - O - sinapoyl) - glucopyranosyl (1 \rightarrow 2) - \beta - D - [3 - O - feruloyl] - fructofuranose]$ (3), 黄色无定形粉末状; $[\alpha]_D^{25.7} - 88.36^\circ$ (甲醇; $c 0.00348$); FAB-MS m/z : 723 $[M (C_{33}H_{40}O_{18}) - H]^-$, 339 $[M - H - 384]^-$; IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3398, 2941, 2845, 1699, 1632, 1599, 1517, 1429, 1376, 1284, 1223, 1178, 1158, 1116, 1053, 997, 829; UV $\lambda_{max}^{MeOH} nm$: 204, 217, 239, 330; 1H 和 ^{13}C NMR 数据: 表 1 和 2。

黄花远志素 (arillanin) D $[2 - O - [\alpha - L - 阿拉伯吡喃糖基 - (1 \rightarrow 6) - (-D - 葡萄吡喃糖基) - 3, 4 - 二甲氧基吡喃] [2 - O - [\alpha - L - arabinopyranosyl - (1 \rightarrow 6) - \beta - D - glucopyranosyl] - 3, 4 - dimethoxyxanthone]$ (4), 甲醇得白色结晶; mp $197.4 \sim 201.4^\circ C$; $[\alpha]_D^{26.9} - 63.00^\circ$ (吡啶; $c 0.00496$); FAB-MS m/z : 566 $[M (C_{26}H_{30}O_{14}) - H]^-$, 271 $[M - 132 - 162 - H]^-$; IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3433, 2943, 2887, 1615, 1469, 1422, 1316, 1288, 1261, 1231, 1194, 1144, 1080, 1049, 1021, 953, 866, 774; UV $\lambda_{max}^{MeOH} nm$: 218, 243, 277, 298, 341; 1H 和 ^{13}C NMR 数据见表 3。

黄花远志素 (arillanin) E $[3 - O - [\alpha - L - 阿拉伯吡喃糖基 (1 \rightarrow 6) \beta - D - 葡萄吡喃糖基] - 1 - 羟基 - 2 - 甲氧基吡喃] [3 - O - [\alpha - L - arabinopyranosyl - (1 \rightarrow 6) - \beta - D - glucopyranosyl] - 1 - hydroxyl - 2 - methoxyxanthone]$ (5), 黄色结晶 (甲醇); mp $211.5 \sim 212.7^\circ C$; $[\alpha]_D^{26.8} - 64.06^\circ$ (吡啶; $c 0.00320$); IR FAB-MS m/z : 553 $[M (C_{25}H_{28}O_{14}) + H]^+$, 421 $[M + H - 132]^+$, 259 $[M + H - 132 - 162]^+$; IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3402, 2938, 2887, 1659, 1609, 1579, 1466, 1321, 1302, 1232, 1145, 1072, 1013, 963, 871, 767; UV $\lambda_{max}^{MeOH} nm$: 213, 239, 253, 299, 344; 1H 和 ^{13}C NMR 数据见表 3。

黄花远志素 (arillanin) B $[\alpha - D - 葡萄吡喃糖基 (1 \rightarrow 2) \beta - D - (3 - O - 阿魏酰基) - 果呋喃糖] [\alpha - D - glucopyranosyl (1 \rightarrow 2) \beta - D - [3 - O - feruloyl] - fructofuranose]$ (6), 黄色无定形粉末; $[\alpha]_D^{26.0} + 12.71^\circ$ (甲醇; $c 0.00354$); FAB-MS m/z : 517 $[M (C_{22}H_{30}O_{14}) - H]^-$, 341 $[M - H - 176]^-$; IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3391, 2939, 1695, 1631, 1598, 1517, 1454, 1430, 1278, 1161, 1054, 998, 932, 847; UV $\lambda_{max}^{MeOH} nm$: 218, 239, 328; 1H 和 ^{13}C NMR 数据见表 1 和表 2。

黄花远志素 (arillanin) C $[\alpha - D - (6 - O - 白芥子酰基) 葡萄吡喃糖基 (1 \rightarrow 2) \beta - D - 果呋喃糖] [\alpha - D - (6 - O - sinapoyl) - glucopyranosyl (1 \rightarrow 2) \beta - D - fructofuranose]$ (7), 黄色无定形粉末; $[\alpha]_D^{25.6} + 37.23^\circ$ (MeOH; $c 0.00235$); FAB-MS m/z : 547 $[M (C_{23}H_{32}O_{15}) - H]^-$, 341 $[M - H - 206]^-$; IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3392, 2940, 1699, 1634, 1607, 1518, 1460, 1428, 1387, 1289, 1225, 1183, 1157, 1116, 1053, 994, 928, 832; UV $\lambda_{max}^{MeOH} nm$: 205, 240, 327; 1H 和 ^{13}C NMR 数据见表 1 和表 2。

黄花远志素 (arillanin) F $[3, 4, 5 - 三甲氧基苯酚 1 - O - \beta - D - 葡萄吡喃糖基 - (6 \rightarrow$

1)- α -L-阿拉伯吡喃糖甙] [3, 4, 5-trimethoxyphenyl 1-O- β -D-glucopyranosyl-(6 \rightarrow 1)- α -L-arabinopyranoside] (8), 白色结晶(甲醇); mp 223.3~227.1 $^{\circ}$ C; $[\alpha]_D^{26.9}$ -8.57 $^{\circ}$ (吡啶; c 0.00700); FAB-MS m/z 477 [M (C₂₀H₃₀O₁₃) - H]⁻; IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3401, 2931, 1603, 1508, 1465, 1424, 1393, 1322, 1231, 1201, 1169, 1134, 1079, 1059, 1020, 978, 948, 910, 889, 823, 779; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 206, 222, 271; ¹H 和 ¹³C NMR 数据见表 4。

1-O- α -L-阿拉伯吡喃糖基(6 \rightarrow 1)- β -D-葡萄糖吡喃糖基-水杨酸甲酯 [methyl 1-O- α -L-arabinopyranosyl(6 \rightarrow 1)- β -D-glucopyranosyl salicylate] (9), 糖浆状; FAB-MS m/z: 445 [M (C₁₉H₂₆O₁₂) - H]⁻; IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3417, 2923, 1711, 1648, 1602, 1491, 1453, 1310, 1264, 1171, 1077, 1008, 913, 865, 766; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 205, 231, 287; ¹H 和 ¹³C NMR 数据见表 4。

Reiniose F [α -D-(3-O-(β -D-葡萄糖吡喃糖基)(6-O-白芥子酰基)-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 2)- β -D-(3-O-白芥子酰基)-果呋喃糖] [α -D-(3-O-(β -D-glucopyranosyl)(6-O-sinapoyl)-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-(3-O-sinapoyl)-fructofuranose] (10), 黄色无定形粉末; $[\alpha]_D^{23.6}$ -31.67 $^{\circ}$ (MeOH; c 0.00371); FAB-MS m/z: 915 [M (C₄₀H₅₂O₂₄) - H]⁻, 709 [M - H - 206]⁻, 223 [M - H - 206 - 3 (162)]⁻; IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3404, 2940, 1702, 1633, 1605, 1517, 1460, 1428, 1376, 1341, 1288, 1258, 1226, 1178, 1157, 1116, 832; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 205, 240, 331; ¹H 和 ¹³C NMR 数据见表 1 和表 2。

黄花远志素(arillanin) G [3, 5-二-C- β -D-葡萄糖吡喃糖基-2, 4, 6-三羟基-苯基-苯酮] (3, 5-C-di- β -D-glucopyranosyl-2, 4, 6-trihydroxybenzophenone) (11) 黄色无定形粉末; $[\alpha]_D^{25.9}$ +103.97 $^{\circ}$ (甲醇; c 0.00315); FAB-MS m/z: 553 [M (C₂₅H₃₀O₁₄) - H]⁻; IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3354, 2924, 1621, 1453, 1327, 1280, 1223, 1124, 1081, 1023, 887, 848, 818, 746, 636; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 213, 246, 305; ¹³C NMR (500MHz, CD₃OD): δ 107.60 (C-1), 160.51 (C-2, C-6), 105.33 (C-3, C-5), 161.80 (C-4), 200.69 (C-7), 142.40 (C-1'), 129.59 (C-2', C-6'), 128.86 (C-3', C-5'), 132.60 (C-4'), 76.87 (Glc C-1), 74.20 (Glc C-2), 79.34 (Glc C-3), 71.15 (Glc C-4), 82.61 (Glc C-5), 62.02 (Glc C-6); ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ 7.64 (m, H-2', H-6'), 7.38 (m H-3', H-5'), 7.47 (m, H-4'), 4.92 (d, J=9.9Hz, Glc H-1)。

2-羟基-3, 4-二甲氧基呋喃酮(2-hydroxy-3, 4-dimethoxyxanthone) (12) 黄色结晶(氯仿-甲醇), FAB-MS m/z: 273 [M (C₁₅H₁₂O₅) + H]⁺; IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3140, 1642, 1612, 1469, 1425, 1372, 1318, 1277, 1225, 1182, 1136, 1081, 1033, 1018, 971, 952, 874, 747; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 277, 299, 331, 339; ¹³C NMR 谱和 ¹H NMR 谱数据见表 3。

鹅掌楸素(liriodendrin) (13), 白色结晶(甲醇), 负 FAB-MS 谱 m/z: 741 [M (C₃₄H₄₆O₁₈) - H]⁻, 579 [741 - 162]⁻, 417 [579 - 162]⁻; IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3391, 2923, 2854, 1595, 1509, 1465, 1422, 1382, 1336, 1237, 1201, 1133, 1074, 1059, 1023, 994, 897, 813; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 207, 220; ¹³C NMR (400MHz, DMSO): δ 53.57 (C-1, C-5), 85.02 (C-2, C-6), 71.33 (C-4, C-8), 133.89 (C-1'), 104.33 (C-2', C-6'), 152.61 (C-3', C-5'), 137.15 (C-4'), 102.75 (Glc C-1), 74.16 (Glc C-2), 76.49 (Glc C-3), 69.96 (Glc

C-4), 77.12 (Glc C-5), 60.94 (Glc C-6), 56.45 (Ome); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ 3.74 (1H, s, OMe), 4.65 4.65 (2H, d, $J=3.7\text{Hz}$; H-2, H-6), 4.94 (1H, d, $J=5.2\text{Hz}$; Glc H-1), 6.64 (2H, s; H-2', H-6').

蜡酸 (cerotic acid) (14) EI-MS (20eV) m/z : 382 [$\text{M} (\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2)$] $^+$, 368, 354, 340, 326, 312, 298, 284, 270, 456, 242, 228, 214, 200, 186, 172, 158, 144, 130; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 2919, 2850, 1703, 1469, 1295, 940, 722; $^{13}\text{C NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ 180.3 (C-1), 34.11 (C-2), 24.68 (C-3), 29.68 (17C, C-4 to C-20), 29.07 (C-21), 29.24 (C-22), 31.98 (C-23), 22.68 (C-24), 14.08 (C-25); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.86 (3H, t, $J=6.5\text{Hz}$, H-25), 1.23 (br.), 1.61 (2H, m, H-3), 2.32 (2H, t, $J=7.5\text{Hz}$, H-2).

丙三醇-1-棕榈酸酯 (glycerol 1-palmitate) (15) EI-MS (20eV) m/z 330 [$\text{M} (\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_4)$] $^+$, 312, 298, 284, 270, 255, 239, 225, 211, 196, 182, 168, 154, 134, 112, 98, 84, 57; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3310, 3249, 2919, 2851, 1731, 1470, 1180, 944, 720; $^{13}\text{C NMR}$ (500MHz, CDCl_3): δ 174.32 (C-1), 24.16 (C-2), 24.90 (C-3), 29.67 (C-4 to C-11), 29.12 (C-12), 29.22 (C-13), 31.90 (C-14), 22.66 (C-15), 14.06 (C-16), 65.16 (C-1'), 70.30 (C-2'), 73.37 (C-3'); $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 2.35 (2H, t, $J=7.6\text{Hz}$, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 1.28 (s, br., H-4 to H-15), 0.88 (3H, t, $J=6.6\text{Hz}$, H-16), 4.16 (2H, m, H-1'), 3.65 (1H, m, H-2'), 3.93 (2H, m, H-3').

[参考文献]

- 李文魁, 林新, 彭勇笔, 1998. 远志属药用植物皂甙类成分及其药理活性 [J]. 国外医药, 植物药分册, 13 (2): 60-64
- 江苏新医学院, 1986. 中药大词典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2071
- 谭沛, 刘永隆, 1995. 植物吡喃甙类化合物 [J]. 天然产物研究与开发, 7 (1): 45
- 吴志军, 欧杨明安, 杨崇仁, 1999. 黄花远志的新齐墩果烷型三萜皂甙 [J]. 云南植物研究, 21 (3): 357-363
- Bashir A, Hamburger M, Msonthi J D, et al, 1992. Isoflavones and xanthones from *Polygala virgata* [J]. *Phytochemistry*, 91: 309-311
- Ghosal S, Sanerjee S, Chauhan R B P S, et al, 1977. Extractives of *Polygala* Part 5. New trioxygenated Xanthones of *P. arillata* [M], J. C. S., Perkin I: 740
- Ikeya Y, Sugama K, Okada M, et al, 1991. New phenolic glycosides from *Polygala tenuifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 39 (10), 2600
- Li Y C, Kuo Y H, 1998. A monoterpene and two simple phenols from heartwood of *Ficus microcarpa* [J]. *Phytochemistry*, 49 (8): 2417
- Saitoh H, Miyase T, Ueno A, 1994. Reirioses A-J, Oligosaccharide multi-ester from the roots of *Polygala reinii* Fr. et Sav [J]. *Chem Pharm Bull*, 44 (9): 1879