

35-38

匙叶翼首花的化学成分

2949. 78:5

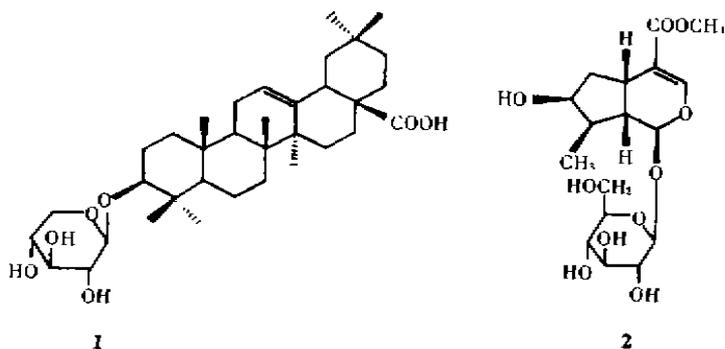
田 军¹ 吴凤镔¹ 丘明华² 聂瑞麟²¹ 中国科学院成都生物研究所天然药物开放实验室 成都 610041;² 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室 昆明 650204)

摘 要 从药用植物匙叶翼首花(*Pterocephalus hookeri*)中分离了7个化合物。通过波谱分析及已知物数据对照,分别鉴定为 songoroside A(1),loganin(2),软脂酸(palmitic acid,3),乌索酸(ursolic acid,4),齐墩果酸(oleanolic acid,5), β -谷甾醇(β -sitosterol,6), β -龙胆二糖(β -gentiobiose,7),其中2是主要成分,上述化合物在该植物中均为首次报道。

关键词 匙叶翼首花,川续断科,三萜皂甙,环烯醚萜

匙叶翼首花(*Pterocephalus hookeri*(C. B. Clark)Hock)是川续断科(Dipsacaceae)翼花属多年生草本植物,在中国产于云南、四川、西藏东部和青海南部。根可入药,性寒,味苦,有小毒;能清热解毒、祛风湿、止痛。主治感冒发烧及各种传染病引起的热症、血热等^[1]。从其全草中已分离鉴定出4个新的齐墩果烷型三萜皂甙,命名为匙叶翼首花甙A-D(hookerosides A-D)^[2]。进一步的植化研究又从该植物中得到7个化合物,它们都是首次从该植物中分到。通过核磁共振、质谱等波谱分析以及文献数据对比,分别鉴定为 songoroside A(1),loganin(2),软脂酸(palmitic acid,3),乌索酸(ursolic acid,4),齐墩果酸(oleanolic acid,5), β -谷甾醇(β -sitosterol,6), β -龙胆二糖(β -gentiobiose,7)。

化合物1,无色针晶,负离子快原子轰击质谱给出分子离子峰587[M-H]⁻,结合核磁共振谱推出分子式为C₃₅H₅₆O₇。1经酸水解之后,纸层析检测出D-木糖。通过¹H和¹³C NMR光谱数据比较,甙元被确证为齐墩果酸。根据配糖位移效应,D-木糖以 β 构型(δ 4.83, [H, J=7.5Hz, xy1 H 1])与齐墩果酸的3位羟基连接,齐墩果酸的碳3化学位移向低场位移至 δ 88.7(-9.7),而碳2和碳4的化学位移分别向高场位移至 δ 26.8(-0.6)和 δ 39.6(-0.3)。于是1的结构被鉴定为齐墩果酸-3-O- β -D-木糖甙,与文献报道 songoroside A 的波谱数据基本一致^[1]。



化合物2,无色针晶,负离子快原子轰击质谱给出分子离子峰389[M-H]⁻,结合核磁共振

收稿日期:1999-01-08

修回日期:1999-09-20

谱推出分子式为 $C_{17}H_{26}O_{10}$ 。DEPT 谱提示 2 含有一葡萄糖单元,为酸水解后的纸层析所证实。葡萄糖端基碳化学位移(δ 100.1)及端基氢化学位移(δ 4.83)和偶合常数($J=7.8\text{Hz}$)证明该葡萄糖以 β -D-形式和甙元连接。在 ^1H 和 ^{13}C NMR 波谱数据中,除甲氧基外,其余 10 个碳信号是典型的单萜环烯醚特征,通过与文献数据比较,2 的结构被证明为 loganin^[1]。

化合物 3,4,5,6 和 7 的波谱数据与文献值比较,依次鉴定为软脂酸(palmitic acid),乌索酸(ursolic acid),齐墩果酸(oleanolic acid), β -谷甾醇(β -sitosterol,6), β -龙胆二糖(β -gentiobiose)。

1 实验部分

核磁共振谱用 Bruker AM-400 型仪器测定,TMS 为内标。IR 谱在 Perkin-Elmer 577 上测定,KBr 压片。质谱在 VG Auto Spec-3000 上测定。熔点用国产 XPC-1 显微熔点仪测定,温度计未校正。

1.1 提取和分离

匙叶翼首花(*Pterocephalus hookeri*)全草采自四川省稻城县,日光下晒干。植物标本由中科院成都生物研究所肖顺昌副研究员鉴定,并保存在该所植物标本馆。取干燥粉碎样品 4.8 kg,用 95%乙醇提取($4 \times 10\text{L}$),减压浓缩得浸膏 286 g,依次用石油醚(60~90 $^{\circ}\text{C}$)、乙酸乙酯和正丁醇萃取。石油醚部位经硅胶柱层析、制备薄层层析和重结晶等分离纯化手段得到 palmitic acid (3),乌索酸(ursolic acid,4),齐墩果酸(oleanolic acid,5),以及 β -谷甾醇(β -sitosterol,6)。从乙酸乙酯部位分得到 songoroside A(1)和 loganin(2)的混合物,通过反相柱层析(RP-8)将它们分开,从正丁醇部位析出白色晶体 β -龙胆二糖(β -gentiobiose)。

1.2 结构鉴定

songoroside A(1),无色针晶,熔点 242~243 $^{\circ}\text{C}$ 。 $C_{33}H_{56}O_7$ 。负离子 FAB-MS m/z :587[M-H]⁻,455[M-xyl-H]⁻。 ^1H NMR(C_5D_5N): δ 5.47(1H,brs,H-12),4.83(1H,d, $J=7.6\text{Hz}$,xyl H-1'),3.34(1H,m,H-3)。 ^{13}C NMR(C_5D_5N): δ 38.8(C-1),26.8(C-2),88.7(C-3),39.8(C-4),55.9(C-5),18.5(C-6),33.2(C-7),39.6(C-8),48.1(C-9),37.1(C-10),23.8(C-11),122.6(C-12),144.9(C-13),42.2(C-14),28.2(C-15),23.8(C-16),46.7(C-17),42.0(C-18),46.5(C-19),31.0(C-20),34.3(C-21),33.2(C-22),28.3(C-23),17.0(C-24),15.5(C-25),17.4(C-26),26.2(C-27),180.2(C-28),25.8(C-29),23.8(C-30),107.7(xyl C-1'),75.6(xyl C-2'),78.7(xyl C-3'),71.3(xyl C-4'),67.2(xyl C-5')。

loganin(2),无色针晶,熔点 222~223 $^{\circ}\text{C}$ 。 $C_{16}H_{12}O_6$ 。负离子 FAB-MS m/z :389[M-H]⁻,227[M-glc-H]⁻。UV λ_{max} (EtOH)nm(log ϵ):221(4.80),275(4.37),335.5(4.46)。 ^1H NMR(DMSO- d_6): δ 7.58(1H,brs,H-2),5.46(1H,d, $J=4.4\text{Hz}$,H-1),4.84(1H,d, $J=7.8\text{Hz}$,glc,H-1'),3.58(3H,s,-OCH₃),1.28(1H,d, $J=6.8\text{Hz}$,H-10)。 ^{13}C NMR(DMSO- d_6): δ 97.7(C-1),152.1(C-2),114.1(C-3),46.5(C-4),42.7(C-5),74.7(C-6),32.2(C-7),42.2(C-8),13.4(C-9),169.6(C-10),100.1(glc C-1'),75.0(glc C-2'),78.0(glc C-3'),71.6(glc C-4'),78.4(glc C-5'),62.8(glc C-6')。

软脂酸(3),白色腊状固体,熔点 61~62 $^{\circ}\text{C}$ 。 $C_{16}H_{32}O_2$ 。EI-MS m/z :256(M⁺),21,198,57,43。 ^1H NMR(CDCl₃): δ 11.2(1H,s,-COOH),2.08(2H,t, $J=7.2\text{Hz}$)。

乌索酸(4),白色针晶,熔点 284~286 $^{\circ}\text{C}$ 。 $C_{30}H_{48}O_9$ 。EI-MS m/z :456(M⁺),438(M⁺-H₂O),411(M⁺-COOH),248(基峰),203,189,175。IR γ_{max} (KBr) cm^{-1} :3440(-OH),2950,1700(双键),

1460, 1370, 1030, 990。 $^1\text{H NMR}(\text{C}_5\text{D}_5\text{N})$: δ 3.46(1H, dd, $J=10.4, 6.6\text{Hz}$, 3 α -H), 5.52(1H, t, $J=3.5\text{Hz}$, 12-H)。 $^{13}\text{C NMR}(\text{C}_5\text{D}_5\text{N})$: δ 38.7(C-1), 27.3(C-2), 78.9(C-3), 39.0(C-4), 55.3(C-5), 18.5(C-6), 33.2(C-7), 39.6(C-8), 47.5(C-9), 37.1(C-10), 23.3(C-11), 125.6(C-12), 138.0(C-13), 42.2(C-14), 28.3(C-15), 24.5(C-16), 48.3(C-17), 52.9(C-18), 39.0(C-19), 38.7(C-20), 30.8(C-21), 36.7(C-22), 28.2(C-23), 15.6(C-24), 15.8(C-25), 16.9(C-26), 23.8(C-27), 183.2(C-28), 16.9(C-29), 21.3(C-30) $^{[5]}$ 。

齐墩果酸(5), 白色针晶, 熔点 300~302 $^{\circ}\text{C}$ 。 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$, $^1\text{H NMR}(\text{C}_5\text{D}_5\text{N})$: δ 3.45(1H, dd, $J=10.2, 6.2\text{Hz}$, 3 α -H), 5.48(1H, brs, 12-H)。 $^{13}\text{C NMR}(\text{C}_5\text{D}_5\text{N})$: δ 38.3(C-1), 27.1(C-2), 79.0(C-3), 38.7(C-4), 55.2(C-5), 18.2(C-6), 32.6(C-7), 39.2(C-8), 47.6(C-9), 37.0(C-10), 22.8(C-11), 122.6(C-12), 143.6(C-13), 41.5(C-14), 27.6(C-15), 23.4(C-16), 46.5(C-17), 40.9(C-18), 45.8(C-19), 30.7(C-20), 33.7(C-21), 32.4(C-22), 28.1(C-23), 15.5(C-24), 15.3(C-25), 17.1(C-26), 25.9(C-27), 180.6(C-28), 33.0(C-29), 23.6(C-30)。

β -谷甾醇(6), 白色针晶, 熔点 136~137 $^{\circ}\text{C}$ 。 $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$, $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$: 36.6(C-1), 29.7(C-2), 71.8(C-3), 46.0(C-4), 140.8(C-5), 121.7(C-6), 31.7(C-7), 32.0(C-8), 50.3(C-9), 36.2(C-10), 28.3(C-11), 39.9(C-12), 42.4(C-13), 56.9(C-14), 26.3(C-15), 29.3(C-16), 56.2(C-17), 11.9(C-18), 19.8(C-19), 32.0(C-20), 19.4(C-21), 34.1(C-22), 24.3(C-23), 37.3(C-24), 19.1(C-25), 12.0(C-26), 23.2(C-27), 21.1(C-28), 18.8(C-29)。

β -龙胆二糖(7), 白色晶体, 熔点 183~185 $^{\circ}\text{C}$ 。 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, $^{13}\text{C NMR}(\text{D}_2\text{O})$: δ 93.5(C-1'), 73.2(C-2'), 74.4(C-3'), 70.9(C-4'), 71.7(C-5'), 70.0(C-6'), 103.7(C-1''), 74.2(C-2''), 77.3(C-3''), 71.0(C-4''), 77.2(C-5''), 62.5(C-6'') $^{[7]}$ 。

致谢 核磁共振和质谱分别由中科院昆明植物研究所王德祖研究员、丁靖熙研究员等测定, 该课题得到中国科学院地奥基金的支持, 在此一并致谢。

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》.第73卷第一分册.71页
- 2 Tian J *et al.* "Triterpenoid saponins from *Pteroclephalus bucheri*". *Phytochemistry*, 1993, 32(6): 1535~1538
- 3 Akmaliev A A *et al.* "Triterpene glycosides of *Strobilusa soongoria*. V. β -sitosterol β -D-glucopyranoside and soongoroside A". *Khim Prir. Soedin.* 1988, 6: 885
- 4 Kupchan S M *et al.* "Tumor inhibitors - \ X X II. Cytotoxic flavones from *Eupatorium* species". *Tetrahedron*, 1963, 25: 1603
- 5 Mahato S B *et al.* " $^{13}\text{C NMR}$ spectra of pentacyclic triterpenoids--a compilation and some salient features". *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517~1575
- 6 Ikuta A *et al.* "Triterpenoids of *Paeonia japonica*". *Phytochemistry*, 1988, 27(9): 2813~2815
- 7 龚运淮编著.《天然有机化合物的 ^{13}C 核磁共振化学位移》.406页

CHEMICAL CONSTITUENTS OF *PTEROCEPHALUS HOOKERI*

Tian Jun¹, Wu Fenge¹, Qiu Minghua², Nie Ruilin²

(¹Laboratory of Natural Material Medicine, Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041; ²Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract Seven compounds were isolated from the medicinal plant *Pteroccephalus hookeri*. On the basis of spectral analysis and comparison with the data of known compounds, their structures were identified as songoroside A (1), loganin (2), palmitic acid (3), ursolic acid (4), oleanolic acid (5), β -sitosterol (6), β -gentiobiose (7). Among them, loganin (2) is the main compound. All these compounds were first reported in this plant.

Key words *Pteroccephalus hookeri*, Disacaceae, triterpenoid saponin, iridoidal glycoside

《中国生物学文献数据库》光盘 及《中国生物学文摘》征订启事

《中国生物学文献数据库》经中国科学院立项,由中科院上海文献情报中心于1987年研建。它是目前国内内容量最大的生物学文献综合性文献数据库,收录中文生命科学期刊近600种,以及专著、会议录、专利等文献。年文献报道量1万余条,累计数据量已达12万条。1990年本库通过了中国科学院鉴定,1991年获中科院科技进步二等奖。1998年《中国生物学文献数据库》光盘列为“九五”国家重点电子出版物。该光盘每年更新一次,年更新量1万条以上。

《中国生物学文献数据库》光盘(1986年—1998年)版已由上海科学技术文献出版社出版,现在即可订购,初订价3600元。凡已订购该光盘第一版(1986年—1995年)及第二版(1986年—1996年)的订户,更新价1200元。

《中国生物学文摘》(月刊)是中国科学院文献情报中心、中国科学院上海文献情报中心和中国科学院生物文献情报网主办,中国科学院上海文献情报中心出版,国家科委批准的国家一级检索刊物。荣获1998年全国科技检索类出版物评比一等奖。年报道文献9000条左右,每期附有主题索引。第十二期为年度著者和主题索引。国内统一刊号:CN 31-1394/Q,国际标准刊号:ISSN 1001-1900,国内发行:全国各地邮电局。国外发行:北京399信箱,中国国际图书贸易总公司。国内邮发代号:4-480,国外代号:M6583。国内定价:16.00元/期。

联系地址:上海市岳阳路319号 中国科学院上海文献情报中心

邮编:200031 电话:(021)64336650、2016 传真:(021)64375762

电子信箱:cba@peony.slas.ac.cn

开户银行:上海工行徐汇支行淮分处 帐号:02210-08900920