

显脉獐牙菜的单萜环烯醚甙

罗跃华* 聂瑞麟**

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

关键词 显脉獐牙菜; 显脉獐牙菜甙; 单萜环烯醚甙

THE SECOIRIDOID GLYCOSIDES ISOLATED FROM *SWERTIA NERVOSA* (G. DON) WALL. EX C. B. CLARKE

Luo Yue-hua and Nie Rui-lin

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

Abstract

Four secoiridoid glycosides were isolated from *Swertia nervosa* (G. Don) Wall. ex C.B. Clarke. Three of them were identified as vegeloside (I), sweroside (III) and swertiamarin (IV) on the basis of spectral and chemical evidences. Another compound, nervoside (II), was a new secoiridoid glycoside, its structure was elucidated by means of UV, IR, ^1H and ^{13}C -NMR spectra. Nervoside was a 7- α -OCH₃ isomer of vegeloside, this was confirmed by NOE experiment.

Key words *Swertia nervosa*; Nervoside; Secoiridoid

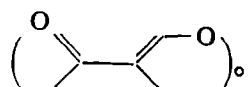
近年来, 肝炎发病率高, 青叶胆 (*Swertia mileensis*)^[1] 因此被大量采挖, 野生青叶胆资源逐年减少。为发掘新药源, 我们对云南产狭叶獐牙菜 (*S. angustifolia*)^[2] 和显脉獐牙菜 (*S. nervosa*) 的化学成分进行了研究。本文报道从中分离鉴定的 4 个单萜环烯醚甙 I—IV。I、III、IV 分别为维哥罗甙 (vegeloside)、獐牙菜甙 (sweroside) 和獐牙菜苦甙 (swertiamarin), II 是 I 的同分异构体, 命名为显脉獐牙菜甙 (nervoside)。

显脉獐牙菜甙 (II) 白色无定形粉末, 味极苦。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 243nm (log ϵ — 3.89)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3400、1700 和 1610, 显示单萜环烯醚的特征吸收峰

收稿日期: 1991-06-03 接受日期: 1992-04-09

* 现址江西省药品检验所。

** 通讯联系人。

(). MS 虽未测得分子离子峰, 但出现 m/z 226 ($M^+ - \text{glu}$) 分子失去葡萄糖基的信号。它的 IR 与维哥罗甙几乎一致。 ^{13}C -NMR 各峰值也几乎一致, 仅 C-5 和 C-6 分别略向低场移动 2.38 和 1.42ppm, 提示 II 是 I 的立体异构体。从分子构象分析, I 的 7 位 OCH_3 处于 α 键 β 构型, 对 H-5 产生 γ 效应, 而使 C-5 相对于 II 向高场位移。而 II 的 7 位 OCH_3 处于 e 键 α 构型, H-7 为 α 键 β 构型, 处于 C-C、C-O 的屏蔽区, 致使其 ^1H -NMR 相对于 I 向高场位移 0.5ppm (5.33—4.83)。NOE 实验当照射 II 的 OCH_3 时, H-10 烯键质子增益 23%, 照射 H-7 时, H-5 增益 12%, 从而进一步确证 7 位 OCH_3 是 e 键 α 构型, 同时证实化合物 I 的 7 位 OCH_3 是 α 键 β 构型。

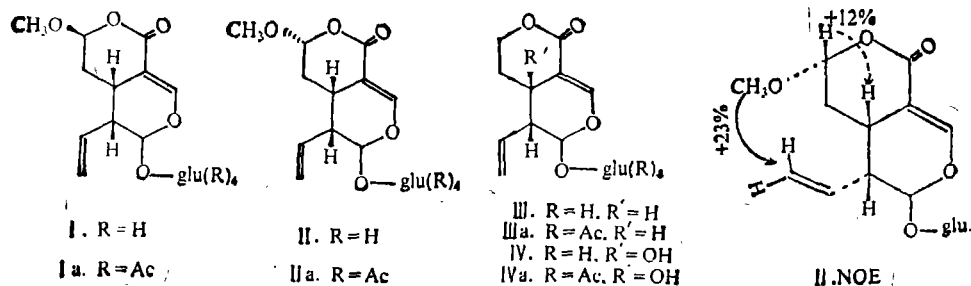


图 1 化合物 I—IV 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds I—IV

实 验

熔点用显微熔点仪测定, 未经校正。UV 用日本岛津 UV-210A 型仪测定。IR 用 Perkin-Elmer 577 分光光度仪测定, KBr 压片。MS 用 Finnigan-4510 型质谱仪测定, 电子轰击 (EI)。 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 用 Brüker AM-400 超导核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 和 CDCl_3 为溶剂。旋光度用 JASCOJ-20C 型自动记录旋光仪测定。薄层层析用 Merck GF₂₅₄、青岛 GF₂₅₄ 和 $\text{R}_{\text{F}-8}$ 反相板。柱层析用青岛海洋化工厂产硅胶 (200—300 目)。展开剂: 氯仿-甲醇-水 (5:1:0.5, 下层)。显色剂: 10—20% 的 H_2SO_4 溶液。

显脉獐牙菜于 1986 年 9 月采自云南省屏边县。全草风干、粉碎, 称取 1kg, 用甲醇热提取 3 次, 每次 3—5 小时。合并提取液, 减压蒸馏回收溶剂, 得黑色粘状物, 味苦。用少量甲醇(提取物的 2—3 倍)溶解后, 滤去不溶物, 缓缓加入 9 倍量的氯仿, 析出大量棕色沉淀(味甜, 主要是糖), 过滤, 减压回收溶剂, 得苦味甙 60g, 过中性氧化铝柱层析, 甲醇洗脱得 14g 总甙, 经多次硅胶及 $\text{R}_{\text{F}-8}$ 反相柱层析分离, 得化合物 I (1.5g)、II (500mg)、III (1.5g) 和 IV (500mg)。

维哥罗甙 (I) 白色无定形粉末, 味极苦。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -130.51$ (c 0.567, CH_3OH)。元素分析 $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ [计算值 (%): C 52.58, H 6.23; 实验值 (%): C 52.43, H 6.70]。MS m/z : 389 ($M^+ + 1$), 357 ($M^+ - \text{OCH}_3$), 226 ($M^+ - \text{glu}$), 194, 176, 168, 157,

表1 化合物 I—IV 的 ^{13}C -NMR 数据Table 1 ^{13}C -NMR data of the compounds I—IV in Py-D_2

Carbon No.	I	II	III	IV
甙元 Aglycone				
1	97.94	97.22	97.30	97.65
3	152.86	152.76	152.48	152.28
4	104.79	104.31	105.20	109.63
5	22.26	24.64	27.69	64.32
6	29.42	30.84	24.95	32.86
7	101.71	103.54	67.89	64.55
8	132.56	132.15	132.47	132.78
9	42.71	42.72	42.82	50.78
10	120.35	120.40	120.09	121.07
11	164.40	164.52	165.21	165.09
$-\text{OCH}_3$	56.44	56.46		
$\beta\text{-D-gluc}$				
1'	100.90	100.28	100.33	99.13
2'	74.47	74.83	74.70	74.51
3'	78.26	78.30	78.18	78.30
4'	71.26	71.32	71.30	71.36
5'	78.64	78.82	78.65	79.02
6'	62.47	62.45	62.44	62.44

表2 化合物 I—IV 的 ^1H -NMR 数据Table 2 ^1H -NMR data of the compounds I—IV in Py-D_2

I	H-1	H-3	H-5	H-6	H-7	H-9	H-8,10	OCH_3	H-1'
	5.81 (s,br)	7.96 (s,br)	3.60 (m)	1.76—1.59 (m)	5.33 (s,br)	2.64 (m)	5.40—5.10 (m)	3.34 (s)	5.28 (d, J = 7.7)
Ia (CDCl_3)	5.32—5.24	7.60 (s,br)	3.22 (m)	1.70—1.64 (m)	5.40 (s,br)	2.62 (m)	5.14—4.97 (m)	3.54 (s)	5.30 (d, J = 7.4)
II	5.81 (s,br)	7.95 (s,br)	3.10 (m)	1.50 (m)	4.83 (d, J = 7.7)	2.66 (m)	5.37—5.00 (m)	3.54 (s)	5.27 (d, J = 8)
III	5.79 (s,br)	7.91 (s,br)	3.00 (m)	1.54—1.40 (m)		2.63 (m)	5.40—5.00 (m)	—	5.28 (d, J = 7.9)
IV	5.95 (s,br)	7.91 (s,br)	—	1.82—1.70 (m)		3.00 (d, J = 9.8)	5.32—5.00 (m)	—	5.28 (d, J = 7.8)

139. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 244 nm ($\log \varepsilon=2.88$). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 1700, 1610. 取 I 50mg, 常法乙酰化得 Ia 20 mg, mp 151—153°C (文献值 153°C)^[5].

显脉獐牙菜甙 (II) 白色无定形粉末, 味极苦. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -240.42$ (c 0.287, CH_3OH), 元素分析 $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ [计算值 (%): C 52.58, H 6.23; 实验值 (%): C 52.69, H 6.32]。MS m/z : 220 ($\text{M}^+ - \text{glu}$), 194, 176, 168, 157, 139. 取 II 40mg, 常法乙酰化得其四

乙酰化物,用乙醇重结晶, mp 70—72℃。

獐牙菜甙 (III) 白色无定形粉末,味极苦。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 238nm ($\log \epsilon = 3.92$)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 1690, 1610。MS m/z : 359 ($M^+ + 1$), 197, 179, 151, 127。取 III 100mg, 常法乙酰化,得其乙酰化物 IIIa (50mg), mp 164—165℃ (文献值 167℃)^[1,2]。

獐牙菜苦甙 (IV) 白色无定形粉末,味苦。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 237.5nm ($\log \epsilon = 3.92$)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 1690, 1610。MS m/z : 356 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 195 ($M^+ - \text{glu}$), 194, 177, 176, 148, 143。取 IV 常法乙酰化,得其乙酰化物 IVa, mp 189—190℃ (文献值 190—191℃)^[3]。

上述化合物的 NMR 数据见表 1、2。I、III、IV 的数据符合文献值^[4,5]。

参 考 文 献

- [1] 何仁远、聂瑞麟, 1980: 青叶胆植物中苦味甙的研究。云南植物研究, 2: 480—482。
- [2] 罗跃华、聂瑞麟, 1992: 狭叶獐牙菜的两个新环烯醚单萜甙。药学报, 27(2): 125—129。
- [3] 梁钜忠、韩大君、李辉, 1982: 金沙青叶胆中獐牙菜苦甙的分离和鉴定。中草药, 13(2): 7—8。
- [4] 龚运淮, 1986: 环烯醚萜葡萄糖甙类的 ^{13}C 。天然有机化合物 ^{13}C 核磁共振化学位移。昆明: 云南科技出版社。61—68。
- [5] Chapelle, J.P., 1976: Vogeloside and secologanic acid, secoiridoid glucosids from *Anisocleista vogelii*. *Planta Medica*, 29: 268—274。