

437-441

9099(14)

## 穗花玄参的环烯醚萜甙

张雯洁\* 杨怀镜\*<sup>✓</sup> 刘玉青 贺震旦 金永清\* 杨崇仁<sup>+</sup>

(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)

**摘要** 从云南藏族民间药用植物穗花玄参 (*Scrophularia spicata* Fr.) 的根中分离得到 3 个环烯醚萜配糖体, 经光谱分析, 其中两个新化合物的结构为 6-O- $\alpha$ -L-[2, 4-二乙酰基-3-反式肉桂酰基]-鼠李吡喃糖基梓醇和 6-O- $\alpha$ -L-[2-乙酰基-3-反式肉桂酰基]-鼠李吡喃糖基梓醇, 分别命名为穗花玄参甙 (scrospioside) A 和 B。另一个为已知的哈巴俄甙 (harpagoside), 同时还分离到少量的对甲氧基肉桂酸。

**关键词** 玄参科; 穗花玄参; 穗花玄参甙 A, B; 环烯醚萜甙

## IRIDOIDAL GLYCOSIDES FROM SCROPHULARIA SPICATA

ZHANG Wen-Jie, YANG Huai-Jing, LIU Yi-Qing

HE Zheng-Dan, JIN Yong-Qing, YANG Chong-Ren

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

**Abstract** Two new iridoid glycosides, scrospioside A and B along with known harpagoside and p-methoxycinnamic acid were isolated from the roots of *Scrophularia spicata* Fr., a Zang (Tibetan) nationality's folk medicinal plant in Yunnan. By the spectral data, their structures were elucidated as 6-O- $\alpha$ -L-[2,4-diacetyl-3-trans-cinnamoyl]-rhamnopyranosyl catalpol and 6-O- $\alpha$ -L-[2-acetyl-3-trans-cinnamoyl]-rhamnopyranosyl catalpol, respectively.

**Key words** Scrophulariaceae; *Scrophularia spicata*; Scrospioside A,B; Iridoid glycosides

穗花玄参 (*Scrophularia spicata* Fr.) 又称土玄参, 为玄参科玄参属植物, 是我国特有种, 分布于云南西北部的中甸、丽江一带, 是云南藏族民间的传统药用植物。全草入药, 有解热透疹的功效, 用于治疗麻疹、天花、水痘等高烧症<sup>[1]</sup>。本文作为玄参科植物化学分类学研究和中药玄参 (*Scrophularia ningpoensis* Hemsl.) 及其近缘植物化学研究的一部分, 报道穗花玄参的化学成分。

实验样品采自云南省中甸城郊海拔 3000m 处, 其根的 MeOH 提取物经大孔吸附树脂柱层析处理, 再用正相、反相硅胶柱层析反复分离, 得到 5 个化合物。本文报告 4 个化合物的结构鉴定。其中 1 和 2 为新的环烯醚萜甙, 3 为已知的哈巴俄甙 (harpagoside), 4 为对甲氧基肉桂酸。

1991 年 10 月收稿; 同年 12 月定稿。

\* 云南省药品检验所; \*\* 云南中医学院中药系 91 届实习生

+ 通讯联系人

化合物 1 为白色无定形粉末, mp 130—131℃, 负离子 FAB-MS 谱得分子离子峰  $m/z$  680, 提示分子式为  $C_{32}H_{40}O_{16}$ , 紫外光谱 222 和 280nm 示有共轭双键和芳环酯基; 红外光谱  $3400\text{cm}^{-1}$  的宽峰为多羟基吸收峰,  $1740$ ,  $1710\text{cm}^{-1}$  为酯基吸收峰,  $1630\text{cm}^{-1}$  为双键振动,  $1510$ ,  $1445\text{cm}^{-1}$  为双键及苯环的骨架振动。 $^1\text{H}$  NMR 谱 (表 1) 除环烯醚萜甙的质子特征信号外, 还有一组芳环酯基的质子信号;  $\delta 7.60$  (2H, m) 和  $7.41$  (3H, m) 以及  $\delta 7.70$  (1H, d,  $J=16.0\text{Hz}$ ) 和  $6.52$  (1H, d,  $J=16.0\text{Hz}$ ) 的反式双键质子信号, 提示反式肉桂酯基的存在;  $\delta 2.12$  (3H, s) 还显示了一个乙酰基的存在。 $^{13}\text{C}$  NMR 谱 (表 2) 的碳化学位移与同属植物 *S. scopolii* 中分离到的 scropolioside A (5)<sup>(2)</sup> 相比较, 环烯醚萜母核碳化学位移完全重合, 仅 C-6 位上的鼠李糖基部分有明显的变化, 鼠李糖基的 C-3 和 C-5 位分别向低场位移 2.4 和 2.0ppm, C-4 位则向高场位移 0.5ppm, 这一去乙酰基的位移效应, 加之  $\delta 20.73$  和  $171.78\text{ppm}$  附近均只出现一个碳的信号, 表明化合物 1 较 5 在鼠李糖基的 C-4 位上少了一个乙酰基。此外, 鼠李糖基的 C-3 位连接的芳环酯基, 其 C-3 和 C-5 位分别比化合物 5 相应碳信号向低场位移 13.8ppm, C-4 位向高场位移 31.8ppm, 呈典型的单取代苯环化学位移特征, 结合 $^1\text{H}$  NMR 谱中芳环酯基的信号特征, 表明该酯基应为反式肉桂酯基。负离子 FAB-MS 谱中  $m/z$  638 $[\text{M}-\text{Ac}+\text{H}]^-$ , 517 $[\text{M}-\text{glc}-\text{H}]^-$  及 361 等碎片离子峰也支持上述的结构推证, 因此化合物 1 的结构应为 6-O- $\alpha$ -L-[2-乙酰基-3-反式肉桂酯基]-鼠李吡喃糖基梓醇, 命名为穗花玄参甙 B (scrospioside B)。

化合物 2 为白色片状结晶, mp 142—143℃, 与化合物 1 比较, 紫外光谱、红外光谱基本相同。 $^1\text{H}$  NMR 谱 (表 1) 亦基本相重合, 仅多了一个乙酰基信号; $^{13}\text{C}$  NMR 谱 (表 2) 除芳环酯基的信号外均与 5 一致, 而芳环酯基的化学位移又与 1 的完全相同。由此, 化合物 2 的结构应为 6-O- $\alpha$ -L-[2, 4-二乙酰基-3-反式肉桂酯基]-鼠李吡喃糖基梓醇, 命名为穗花玄参甙 A (scrospioside A)。

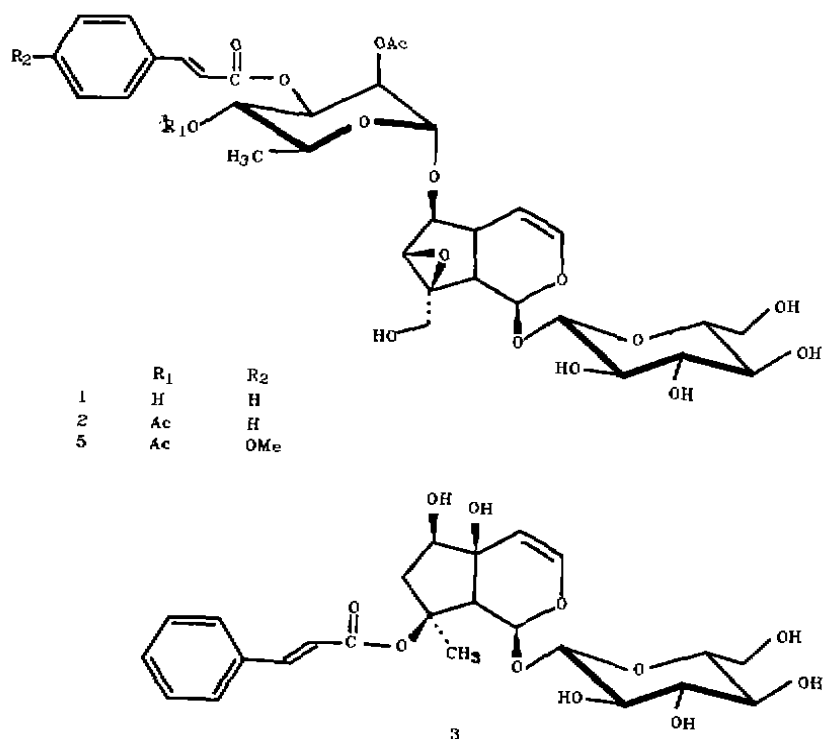
化合物 3 为白色无定形粉末, mp 140—141℃, 负离子 FAB-MS 谱得分子离子峰 494 $[\text{M}]^-$  和倍分子离子峰 987 $[2\text{M}-\text{H}]^-$  提示分子式为  $C_{24}H_{30}O_{11}$ , 经与文献记载的 IR, UV,  $^1\text{H}$  NMR 谱数据对照, 并用 $^{13}\text{C}$  NMR 谱证明为哈巴俄甙(harpagoside)<sup>(3)</sup>。

化合物 4 为白色针状结晶, mp 172—173℃, 电子轰击质谱 (20eV) 得分子离子峰  $m/z$  178 $[\text{M}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3)]^+$  (基峰); 紫外光谱 210, 225nm 为共轭吸收, 289.5, 306.5nm 示有取代芳环存在; 红外光谱  $1680\text{cm}^{-1}$  为羰基吸收峰, 1615, 1590, 1505,  $1450\text{cm}^{-1}$  为双键和芳环的骨架振动; $^1\text{H}$  NMR 谱中的信号:  $\delta 6.95$  (2H, d,  $J=6.8\text{Hz}$ ),  $7.54$  (2H, d,  $J=6.8\text{Hz}$ ) 示对位取代的苯环;  $\delta 6.33$  (1H, d,  $J=16.0\text{Hz}$ ) 和  $\delta 7.62$  (1H, d,  $J=16.0\text{Hz}$ ) 示反式双键,  $\delta 3.82$  (3H, s) 示有甲氧基存在; $^{13}\text{C}$  NMR 谱亦证实 4 为对甲氧基肉桂酸。

## 实验部分

熔点用 WC-1 型显微熔点仪测定, 温度表未校正。红外光谱用 IR-450 型红外光谱仪测定 (KBr 压片)。紫外光谱用 UV-210A 紫外光谱仪测定 (EtOH)。核磁共振谱用 AM-400 型核磁共振波谱仪测定。柱层析用填充剂: D101 大孔吸附树脂 (天津制胶厂), 硅胶 H (E.Merck), 硅胶 G (200-300 目, 青岛海洋化工厂), 反相硅胶 (RP-8, E.Merck), HPTLC silica gel 展开剂为  $\text{CHCl}_3$ -MeOH (8:2); HPTLC RP-8 展开剂为 MeOH- $\text{H}_2\text{O}$  (7:3)。

穗花玄参根 4kg 用 MeOH 回流提取 4 次, 减压浓缩得提取物 1150g, 取 500g 经 D101 大孔吸附树脂柱层析处理, 分别得到  $\text{H}_2\text{O}$ 、30% MeOH、60% MeOH、80% MeOH 和 MeOH 洗脱部分。其中



60% MeOH 洗脱部分经硅胶柱层析, 以  $\text{CHCl}_3$ -MeOH 梯度洗脱后, 经 RP-8 反相柱层析纯化得化合物 1 (70mg) 和 3 (150mg)。从 80% MeOH 洗脱部分, 经硅胶柱层析, 以  $\text{CHCl}_3$ -MeOH 梯度洗脱, 得到化合物 2 (7.23g) 和 4 (80mg)。

**穗花玄参甙 B (scrospioside B) (1)** 得率 0.004%, 为白色无定形粉末, mp 130—131℃; FAB-MS (Neg.)  $m/z$ : 1359 $[\text{2M}-\text{H}]^-$ , 680 $[\text{M}(\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_{16})]^-$ , 638 $[\text{M}-\text{Ac}+\text{H}]^-$ , 517 $[\text{M}-\text{glc}-\text{H}]^-$ , 361 $[\text{catalpol}-\text{H}]^-$ ;  $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (lg $\epsilon$ ): 205.5(4.32), 217(4.29), 222(4.22), 280(4.42)nm;  $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ : 3400(br), 1740, 1710, 1630, 1570, 1510, 1445, 1230, 770 $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 谱化学位移数据见表 1, 2。

**穗花玄参甙 A (scrospioside A) (2)** 得率 0.416%, 为白色细小片状结晶, mp 142—143℃;  $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (lg $\epsilon$ ): 204(4.38), 217(4.30), 223(4.24), 281(4.49)nm;  $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  (lg $\epsilon$ ): 3400(br), 1745, 1715, 1630, 1445, 1225, 770 $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 谱化学位移见表 1, 2。

**哈巴俄甙 (harpagoside) (3)** 得率 0.009%, 为白色无定形粉末, mp 140—141℃; FAB-MS (Neg.)  $m/z$ : 987 $[\text{2M}-\text{H}]^-$ , 494 $[\text{M}(\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{11})]^-$ ;  $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  (lg $\epsilon$ ): 205(4.48), 217(4.44), 223(4.37), 280(4.60)nm;  $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ : 3400(br), 1685, 1630, 1570, 1490, 1445, 1230, 770 $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 谱化学位移见表 1, 2。

**对甲氧基肉桂酸 (p-methoxy-cinnamic acid) (4)** 得率 0.0046%, 白色针状结晶, 有光泽, mp 172—173℃; EI-MS (20eV)  $m/z$ : 178 $[\text{M}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O})]^+$ , 161 $[\text{M}-\text{OH}]^+$ , 147 $[\text{M}-\text{OMe}]^+$ , 133 $[\text{M}-$

表 1. 环烯醚萜甙的<sup>1</sup>H NMR 化学位移  
Table 1. <sup>1</sup>H NMR data for iridoid glycosides ( $\delta$  value, in CD<sub>3</sub>OD)

|           | 2                 | 1                 | 3                  |
|-----------|-------------------|-------------------|--------------------|
| aglycone  |                   |                   |                    |
| 1         | 5.05 d (9.7)*     | 5.10              | 6.18s              |
| 3         | 6.29 dd (6.0,1.6) | 6.39 dd (5.8,1.0) | 6.42 d (6.4)       |
| 4         | 5.27              | 5.10              | 4.94 dd (6.3,1.6)  |
| 5         | 2.38m             | 2.49m             | —                  |
| 7         | 3.57s             | 3.67s             | 2.02 dd (15.1,4.5) |
|           |                   |                   | 2.27               |
| 9         | 2.48 dd (9.5,7.6) | 2.59              | 2.93s              |
| 10        | 3.17 d (13.2)     | 3.82              | 1.55s              |
|           | 4.05 d (13.1)     | 4.15 d (13.2)     |                    |
| glucose   |                   |                   | 4.63 d (7.9)       |
| 1         | 4.67 d (8.0)      | 4.79 d (7.9)      | —                  |
| rhamnose  |                   |                   | —                  |
| 1         | 4.98              | 5.30              | —                  |
| 6         | 1.11 d (6.2)      | 1.33m             |                    |
| cinnamoyl |                   |                   | 7.60m              |
| 2,6       | 7.49m             | 7.60m             | 7.40m              |
| 3,4,5     | 7.31m             | 7.41m             | 6.52 d (16.0)      |
| $\alpha$  | 6.33 d (16.0)     | 6.52 d (16.0)     |                    |
| $\beta$   | 7.54 d (16.0)     | 7.70 d (16.0)     | 7.67 d (16.0)      |
| OAc       | 2.05s             | 2.12s             | —                  |
|           | 1.95              |                   |                    |

\* Coupling constants (J in Hz) are given in parentheses.

表 2. 环烯醚萜甙的<sup>13</sup>C NMR 化学位移  
Table 2. <sup>13</sup>C NMR data for iridoid glycosides ( $\delta$  value, in CD<sub>3</sub>OD)

|       | 5     | 2      | 1      | 3      |
|-------|-------|--------|--------|--------|
| C-1   | 95.2  | 95.14  | 95.19  | 94.07  |
| 3     | 142.5 | 142.46 | 142.32 | 143.93 |
| 4     | 103.3 | 103.16 | 103.37 | 106.95 |
| 5     | 37.2  | 37.12  | 37.17  | 73.45  |
| 6     | 85.0  | 84.87  | 84.38  | 77.72  |
| 7     | 59.5  | 59.41  | 59.39  | 46.24  |
| 8     | 66.6  | 66.52  | 66.55  | 88.80  |
| 9     | 43.4  | 43.27  | 43.27  | 55.67  |
| 10    | 61.5  | 61.38  | 61.40  | 22.66  |
| glc-1 | 99.8  | 99.72  | 99.73  | 100.04 |
| 2     | 74.9  | 74.80  | 74.80  | 74.59  |
| 3     | 78.7  | 78.59  | 78.56  | 78.19  |
| 4     | 71.8  | 71.75  | 71.73  | 71.81  |
| 5     | 77.3  | 77.66  | 77.66  | 77.72  |
| 6     | 63.0  | 62.94  | 62.91  | 63.02  |

续表 2

|          | 5     | 2      | 1      | 3      |
|----------|-------|--------|--------|--------|
| rha-1    | 97.8  | 97.65  | 97.61  | —      |
| 2        | 71.3  | 71.32  | 71.50  | —      |
| 3        | 70.7  | 70.75  | 73.12  | —      |
| 4        | 72.1  | 72.29  | 71.59  | —      |
| 5        | 68.3  | 68.02  | 70.27  | —      |
| 6        | 17.9  | 17.69  | 17.97  | —      |
| Ar-1     | 128.1 | 135.46 | 135.66 | 135.82 |
| 2        | 131.3 | 130.04 | 130.03 | 130.03 |
| 3        | 115.5 | 129.37 | 129.26 | 129.23 |
| 4        | 163.4 | 131.76 | 131.61 | 131.50 |
| 5        | 115.5 | 129.37 | 129.26 | 129.23 |
| 6        | 131.3 | 130.04 | 130.03 | 130.03 |
| O=C      | 168.0 | 167.19 | 167.85 | 168.75 |
| $\alpha$ | 115.1 | 117.89 | 118.54 | 120.16 |
| $\beta$  | 147.4 | 147.33 | 146.78 | 146.13 |
| OMe      | 56.0  | —      | —      | —      |
| OAc      | 171.7 | 171.81 | 171.78 | —      |
|          | 171.7 | 171.58 | —      | —      |
|          | 20.9  | 20.70  | 20.73  | —      |
|          | 20.9  | 20.70  | —      | —      |

COOH)<sup>+</sup>, 118[M-CH<sub>3</sub>-COOH]<sup>+</sup>, 107[M-(CH=CHCOOH)]<sup>+</sup>, 89[M-OMe-CHCOOH]<sup>+</sup>, 77[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>; UV  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (lgε): 210(4.71), 225(4.83), 289.5(5.06), 306.5(5.06)nm; IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ : 1680, 1615, 1590, 1510, 1505, 1450, 1250, 825, 770cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR(CD<sub>3</sub>OD): δ6.33, 7.62 (each 1H, d, J=16.0Hz, H- $\alpha$ ,  $\beta$ ), 3.82(3H, s, OMe), 6.95(2H, d, J=6.8Hz, H-3, 5), 7.54(2H, d, J=6.8Hz, H-2, 6); <sup>13</sup>C NMR(CD<sub>3</sub>OD), δ128.48(C-1), 130.93(C-2, 6), 116.65(C-3, 5), 163.14(C-4), 170.86(C=O), 115.48(C- $\alpha$ ), 146.26(C- $\beta$ ), 55.92(OMe).

致谢 承杨竞生先生, 郭辉军先生采集植物样品, 日本广岛大学笠井良次先生测定 FAB-MS, 本室仪器组测定各项光谱数据。

### 参考文献

- (1) 杨竞生, 初称江枰. 迪庆藏药. 昆明: 云南民族出版社, 1989: 558
- (2) Calis I, Gross G A, Winkler T, Sticher O. Isolation and structure elucidation of two highly acylated iridoid diglycosides from *Scrophularia scopoli*. *Planta Medica* 1988; **54**: 168—170
- (3) Lichti H, Wartburg A von. Die strukturdes harpagosids. *Helv Chim Acta* 1966; **49**: 1552—1580