

云南昭通产苦丁茶的配糖体成分

贺震旦 刘玉青 杨崇仁*

(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)

Q949.776.2

摘要 苦丁茶是我国南方各民族常饮用的一类茶。云南昭通地区的苦丁茶以木樨科植物紫茎女贞 (*Ligustrum purpurascens* Y. C. Yang) 为原料。从该植物的叶中分离到 2 个新的苯丙素类配糖体成分, 命名为紫茎女贞甙 (ligupurpuroside) A 和 B, 同时还分离到阿克甙、桂花叶甙 B 的顺反异构体混合物、以及 2-(3,4-羟基苯) 乙基 (3-O- α -L-鼠李吡喃糖基) (4-O-对香豆酰基) -O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙的顺反异构体混合物。同时还分离到 3 个已知黄酮甙: 木樨草素-7-葡萄糖甙, 大波斯菊甙和野漆树甙。

关键词 木樨科; 紫茎女贞; 苯丙素类配糖体; 紫茎女贞甙

苦丁茶, 配糖体;

GLYCOSIDES FROM LIGUSTRUM PURPURASCENS

HE Zheng-Dan, LIU Yu-Qing, YANG Chong-Ren

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

Abstract Ku-Ding-Cha as a famous traditional drinking tea was used in the south China for a long time. There are a lot of plants which belong to different families and genera were used as its original materials. From the leaves of *Ligustrum purpurascens* Y. C. Yang (Oleaceae), a kind of the materials of Ku-Ding-Cha in Yunnan Province, two new phenylpropanoid glycosides, ligupurpuroside A and B were isolated, together with the Z/E isomer mixture of 2-(3, 4-hydroxyphenyl) ethyl (3-O- α -L-rhamnopyranosyl) (4-O-coumaroyl)-O- β -D-glucopyranoside, the mixture of osmanthuside B and its cis isomer, as well as acteoside and three known flavonoid glycosides, luteolin-7-glucoside, cosmosiin and rhoifolin. On the basis of spectroscopic evidence, the structures of the new glycosides were established as 2-(3,4-dihydroxyphenyl) ethyl-(3-O- α -L-rhamno-pyranosyl) (1 \rightarrow 4)- α -L-rhamnopyranosyl (4-O-E-caffeoyl)-O- β -D-glucopyranoside and 2-(4-hydroxyphenyl) ethyl (3-O- α -L-rhamnopyranosyl) (1 \rightarrow 4)- α -L-rhamnopyranosyl (4-O-E-p-coumaroyl)-O- β -D-glucopyranoside, respectively.

Key words Oleaceae; *Ligustrum purpurascens*; Phenylpropanoid glycosides, Ligupurpuroside A, B

1991年10月收稿, 同年12月定稿。

* 通信联系人。

饮茶是中华民族传统文化的一个组成部分,除了常用的茶叶外,各地均有用其他植物作茶饮的习俗。苦丁茶是我国南方各民族常饮用的一类茶,可清热解暑,消渴化食,解腻,并有活血化瘀、清肝明目等功效。苦丁茶的名称最早见于清代张璐的《本经逢原》一书,而后赵学敏的《本草纲目拾遗》等亦均有记载^[2]。关于苦丁茶的原植物,据初步调查,有5科5属10种之多(表1)。这些不同科属不同种类的植物均称之为苦丁茶,并以相同的饮用习惯和功效,在长江以南的不同地区和不同民族中饮用,这本身就具有民族文化方面的意义。通过系统的化学研究,对各种苦丁茶的利用价值加以评价,并进而开发利用这类植物资源,是发展山区经济的一项有意义的工作。本文作为这项研究的一个部分,报告云南昭通产苦丁茶的配糖体成分。

云南昭通永善产的苦丁茶为木樨科女贞属植物紫茎女贞(*Ligustrum purpurascens* Y.C.Yang)的叶片。该植物分布于云南东北昭通地区永善、大关和镇雄等县海拔1000—1500m的亚热带阔叶林带,是该地区的特有植物。近年,永善等地已将其发展为商品饮用茶销售。其叶的甲醇提取物,经大孔吸附树脂柱层析处理,再经硅胶柱层反复分离得到8个化合物,其中4个分别为已知的苯丙素甙:阿克甙(acteoside)(1)和黄酮甙木樨草素-7-葡萄糖甙(luteolin-7-glucoside)(6),大波斯菊甙(cosmosiin)(7)及野漆树甙(rhoifolin)(8)。这些黄酮甙系首次从女贞属植物中分离到。另外,4个化合物均为苯丙素甙,其化学结构分别阐明如下:

表1. 我国各地苦丁茶的原植物

Table 1. The original plants of Ku-Ding-Cha in different areas of China

中文名	拉丁学名	科名	产地
Chinese name	Latin name	family name	place
序梗女贞	<i>Ligustrum pedunculare</i> Rehd.	木樨科 Oleaceae	四川 Sichuan
紫茎女贞	<i>L. purpurascens</i> Y.C.Yang	木樨科 Oleaceae	云南 Yunnan
日本女贞	<i>L. japonicum</i> var. <i>pubescens</i> Koidz	木樨科 Oleaceae	贵州 Guizhou
粗壮女贞	<i>L. robustum</i> (Roxb.) Bl.	木樨科 Oleaceae	贵州 Guizhou
枸骨	<i>Ilex cornuta</i> Lindl. ex Paxt.	冬青科 Aquifoliaceae	浙江 Zhejiang
苦丁茶冬青	<i>I. kudincha</i> C. J. Tseng	冬青科 Aquifoliaceae	广西 Guangxi
菠萝树	<i>I. latifolia</i> Thunb.	冬青科 Aquifoliaceae	浙江 Zhejiang, 湖南 Hunan
毛叶黄牛木	<i>Cratoxylum prunifolium</i> (Kurz) Dyer	藤黄科 Guttifera	广西 Guangxi
厚壳树	<i>Ehretia thyrsoflora</i> (S. et Z.) Nakai	厚壳树科 Ehretiaceae	广西 Guangxi
石南	<i>Photinia serrulata</i> Lindl.	蔷薇科 Rosaceae	浙江 Zhejiang

化合物2为白色无定形粉末,味苦,负离子快速原子轰击质谱 FAB-MS (Neg)提示分子式应为 $C_{35}H_{46}O_{19}$ (m/z 769, $(M-H)^-$)。紫外光谱 202, 221 和 333nm 的吸收峰示有苯环结构,红外光谱 3400cm^{-1} 宽峰为多羟基吸收峰; 1690 和 1265cm^{-1} 为酰基的吸收峰; 1600 、 1515 、 1440cm^{-1} 为双键和苯环骨架振动。2 的 ^1H NMR 谱在 $\delta 6.575$ — 7.072 低场共振范围内出现 6 个苯环质子信号,属于两个 ABX 自旋系统,分别

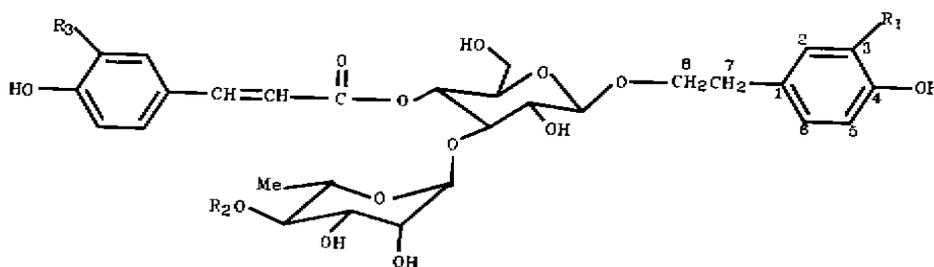
为 3, 4-二羟基苯乙醇基和咖啡酰基苯环质子的共振信号; δ 6.258 和 7.596 的两组二重峰, 偶合常数均为 $J=15.8\text{Hz}$, 系咖啡酰基的反式双键质子信号; 此外, δ 2.801 (2H, m, H-7), 3.740 (1H, m, H-8a) 和 4.037 (1H, m, H-8b) 分别为苯乙醇基烷基质子的化学位移; 同时还出现一个 β -D-葡萄糖吡喃糖基和两个 α -L-鼠李吡喃糖基的端基质子信号以及两个鼠李糖的甲基质子信号。提示 2 为具有反式咖啡酰基和鼠李糖基取代的苯丙素甙。将 2 的 ^{13}C NMR 谱与 1 相比较, 前者多一分子鼠李糖基的化学位移信号, 同时, 内侧鼠李糖的 C-4 位向低场位移 7.5ppm, C-3 和 C-5 位分别向高场位移 1.7 和 2.0ppm, 其余碳的化学位移基本吻合。配糖位移效应表明末端鼠李糖应连接在内侧鼠李糖基的 C-4 位上。因此, 2 的化学结构应为 2-(3, 4-二羟基苯) 乙基-[3-O- α -L-鼠李吡喃糖基 (1 \rightarrow 4) - α -L-鼠李吡喃糖基] [4-O-反式咖啡酰基] -O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 2-(3, 4-dihydroxyphenyl) ethyl [3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 \rightarrow 4) - α -L-rhamnopyranosyl] [4-O-E-caffeoyl] -O- β -D-glucopyranoside, 命名为紫茎女贞甙 A (ligupurpuroside A) (2)。

化合物 3 为白色无定形粉末, 味苦, 负离子快速原子轰击质谱提示分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{O}_{17}$ (m/z 737 [M-H] $^{-}$)。紫外光谱 201, 224 和 319nm 的吸收峰示有苯环结构。红外光谱 3400cm^{-1} 宽峰为多羟基吸收峰; 1690 和 1260cm^{-1} 为 α , β 不饱和酰基的吸收峰; 1600 , 1510 , 1440cm^{-1} 为双键和苯环骨架振动。3 的 ^1H NMR 谱在 δ 6.707-7.481 低场共振范围内出现两组 A_2B_2 偶合系统共振信号, 分别为 4-羟基苯乙醇基和对羟基香豆酰基苯环质子的共振信号, δ 6.333 和 7.659 的两组二重峰, 偶合常数皆为 $J=15.8\text{Hz}$, 系对羟基香豆酰基的反式双键质子信号, 同时还出现一个 β -D-葡萄糖吡喃糖基和两个 α -L-鼠李吡喃糖基的端基质子信号以及两个鼠李糖的甲基质子信号; 提示 3 为具有反式香豆酰基和鼠李糖基取代的苯丙素甙。3 的 ^{13}C NMR 谱与 2 相比较, 前者的苯乙醇基 C-3 和 C-5 的信号均移至 δ 116.18, C-4 位向低场位移至 δ 156.66, C-2 和 C-6 位向低场位移至 δ 130.89; 同时, α , β -不饱和芳香酰基的 C-3 和 C-5 位均移至 δ 117.8, C-4 位向低场位移至 δ 161.33, C-2 和 C-6 位向低场位移 δ 131.37。二者均呈典型的对位取代苯环化学位移。其余碳的化学位移基本吻合。因此, 3 的化学结构应为 2-(4-羟基苯) 乙基-[3-O- α -L-鼠李吡喃糖基 (1 \rightarrow 4) - α -L-鼠李吡喃糖基] [4-O-反式对羟基香豆酰基] -O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 2-(4-hydroxyphenyl) ethyl-[3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 \rightarrow 4) - α -L-rhamnopyranosyl] [4-O-E-p-coumaroyl] -O- β -D-glucopyranoside, 命名为紫茎女贞甙 B (ligupurpuroside B) (3)。

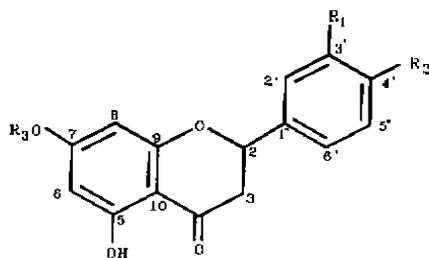
化合物 4 为白色无定形粉末, 味苦, 负离子快速原子轰击质谱提示分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_{14}$ (m/z 607 [M-H] $^{-}$), 仅比 1 少一个氧原子。 ^1H NMR 谱数据表明, 4 的 α , β 不饱和芳环酯基的 C-3 位上没有羟基取代, 与化合物 3 相似。在 δ 6.568-7.674 低场共振范围内, 出现一组 ABX 和两组 A_2B_2 偶合系统质子共振信号, 另外对香豆酰基的 α , β 不饱和质子呈现出两组偶合常数分别为 $J=15.8\text{Hz}$ 和 $J=12.8\text{Hz}$ 的二重峰, 提示 4 为顺反异构体的混合物。因此, 化合物 4 应为 2-(3, 4-二羟基苯) 乙基 (3-O- α -L-鼠李吡喃糖基) (4-O-反式对香豆酰基) -O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 (2-

(3, 4-dihydroxyphenyl) ethyl (3-O- α -L-rhamnopyranoyl) (4-O-E-p-coumaroyl) -O- β -D-glucopyranoside) (4a) 和顺式对香豆酰基异构体 (4b) 的等量混合物。二者均为首次报告的天然化合物。已有大量文献报告, 这类不饱和芳香酰基的顺反异构体混合物在溶液中相互转化达到等量平衡, 而无法进一步分离纯化^[4,5]。

化合物 5 为白色无定形粉末, 味苦, 负离子快速原子轰击质谱提示分子式为 $C_{29}H_{36}O_{13}$ (m/z 491 ($M-H$)), 仅比 4 少一个氧原子。¹H 和 ¹³C NMR 谱表明 5 与 3 一样均具有对羟基苯乙醇基甙元和对香豆酰基结构单元, 仅比 3 少一分子鼠李糖。在 δ 6.686—7.708 低场范围出现三组 A_2B_2 系统的质子共振信号, 其中一组的强度略为另外两组的和; 同时还有两组偶合常数分别为 $J=16.0\text{Hz}$ 和 $J=12.9\text{Hz}$ 的二重峰信号, 提示 5 和 4 一样为顺反异构体的混合物。5 的 ¹³C NMR 谱除与文献报道的桂花叶甙 B (osmanthuside B) (5a) 的化学位移^[3]一致外, 还多出一组顺式对香豆酰基信号, 因此化合物 5 为 5a 及其顺式异构体 5b 的等量混合物。



	R ₁	R ₂	R ₃
1	OH	H	OH(E)
2	OH	rha	OH(E)
3	H	rha	H (E)
4	OH	H	H (Z/E)
5	H	H	H (Z/E)



	R ₁	R ₂	R ₃
6	OH	OH	-glu
7	H	OH	-glu
8	H	OH	-glu6 → 1 rha

rha α -L-rhamnopyranosyl
glu β -D-glucopyranosyl

实验部分

比旋度用 J-20C 旋光光谱仪测定, 紫外光谱用 UV-210A 型紫外光谱仪测定, 红外光谱用 IR-450 型红外光谱仪测定, 核磁共振谱用 WH-400 型核磁共振仪测定, FAB-MS 用 JAB-HS 测定。柱层析用 D-101 大孔吸附树脂 (天津制胶厂), 硅胶 H 和硅胶 (200-300 目, 青岛海洋化工厂), 薄层层析用高效硅胶 G 板 (HPTLC, silica gel, E.Merck), 展开剂为 $\text{CHCl}_3\text{-MeOH-H}_2\text{O}$ (7:3:0.5)。

云南昭通永善产的苦丁茶干叶 600g, 以甲醇提取 3 次, 减压浓缩得甲醇提取物 300g, 取 200g 加入水混悬, 用石油醚脱脂后, 经 D-101 大孔吸附树脂柱层析处理, 将 80%MeOH 洗脱部分以硅胶柱层析分离, $\text{CHCl}_3\text{-MeOH-H}_2\text{O}$ 洗脱, 各洗脱部分以硅胶柱层析和葡聚糖凝胶 HP-20 柱层析反复分离纯化得到化合物 1-8。

阿克甙 (acteoside) (1) 得率 0.225%, 为白色无定形粉末, 味苦, $[\alpha]_D^{22} - 69.89^\circ$ (MeOH, c 0.439); $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 202.5 (4.56), 220.5 (4.22), 247 (3.92), 289 (4.00), 297 (4.02), 332 (4.17); $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 1690, 1600, 1510, 1440, 1275, 1155, 810; FAB-MS (Neg) m/z: 623 [M (C₂₉H₃₆O₁₅) -H]⁻, 416 [M-rhamnosyl or M-caffeoyl]⁻, 163 [O-rhamnosyl or caffeoyl]⁻; ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据见表 2, 3⁽¹⁾。

紫萼女贞甙 A (ligupurpurosides A) (2) 得率 0.045%, 为白色无定形粉末, 味苦, $[\alpha]_D^{22} - 73.85^\circ$ (MeOH, c 0.513); $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 202 (4.46), 221 (4.30), 333 (4.40); $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 2928, 1690, 1600, 1515, 1440, 1265, 1155, 815; FAB-MS (Neg) m/z: 769 [M (C₃₃H₄₆O₁₉) -H]⁻, 607 [M-(p-coumaroyl-H) or M-(rhamnosyl-H)]⁻, 449 [M-2rhamnosyl-H]⁻; ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据见表 2, 3⁽¹⁾。

紫萼女贞甙 B (ligupurpurosides B) (3) 得率 0.050%, 为白色无定形粉末, 味苦, $[\alpha]_D^{22} - 71.66^\circ$ (MeOH, c 0.458); $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 201 (4.45), 224 (4.26), 319 (4.37); $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 2930, 1690, 1600, 1510, 1440, 1260, 830; FAB-MS (Neg) m/z: 737 [M (C₃₅H₄₆O₁₇) -H]⁻, 591 [M-rhamnosyl-H or M-caffeoyl-H]⁻, 445 [M-2rhamnosyl-H]⁻ 163 [-O-rhamnosyl+H]⁻; ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据见表 2, 3⁽¹⁾。

表 2. 苯丙素甙的 ¹H 核磁共振谱化学位移Table 2. ¹H NMR chemical shifts of phenylpropanoid glycosides (δ value, CD₃OD)

H	1	2	3	4		5	
				4a(E)	4b(Z)	E	Z
aglycone							
2	6.699 d (2.0)	6.715 d (1.9)	7.071 d (9.6)	6.577 d (2.2)		7.065 d (8.6)	
3			6.707 d (9.6)	6.686 d (8.4)			
5	5.681 d (8.2)	6.694 d (8.1)	6.707 d (9.6)	6.686 d (8.4)		6.686 d (8.6)	
6	5.565 dd (8.3,2.0)	6.575 dd (8.1,1.9)	7.071 d (9.6)	6.568 dd (8.4,2.2)		7.065 d (8.6)	
7	2.783 m	2.801 m	2.818 m	2.791 m		2.834 m	

续表 2

H	I	2	3	4		5	
				4a(E)	4b(Z)	E	Z
8	3.718 dd (11.0,7.9)	3.749 m	3.889 m	3.748 m		3.750 m	
	4.046 dd (7.9,6.9)	4.037 m	4.032 m	4.033 m		4.042 m	
glucose							
1	4.381 d (7.9)	4.380 d (8.0)	4.381 d (8.0)	4.372 d (8.0)		4.377 d (8.0)	
rhamnose							
1	5.185 d (1.2)	5.071 d (1.6)	5.026 d (1.7)	5.183 bs		5.178 d (1.8)	
6	1.091 d (6.1)	1.076 d (6.3)	1.022 d (6.2)	1.079 d (6.3)		1.074 d (6.2)	
rhamnose							
1		5.215 d (1.3)	5.179 d (1.6)				
6		1.108 d (6.1)	1.076 d (6.2)				
E-caffeoyl							
2	7.064 d (1.6)	7.072 (2.0)					
5	6.785 d (8.4)	6.811 d (8.2)					
6	6.958 dd (1.6,8.4)	6.854 dd (8.2,2.0)					
7	7.598 d (15.8)	7.596 d (15.8)					
8	6.282 d (15.8)	6.258 d (15.8)					
p-coumaroyl							
2,6			7.481 d (8.7)	7.449 d (8.6)	7.674 d (8.7)	7.462 d (8.7)	7.708 d (8.7)
3,5			6.828 d (8.7)	6.809 d (8.6)	6.763 d (8.7)	6.806 d (8.7)	6.758 d (8.6)
7			7.659 d (15.8)	7.653 d (15.8)	6.939 d (12.8)	7.657 d (16.0)	6.942 d (12.9)
8			6.333 d (15.8)	6.318 d (15.8)	5.787 d (12.8)	6.336 d (16.0)	5.785 d (12.9)

The coupling constants (J values in Hz) are shown in the parentheses.

表 3. 苯丙素甙的 ^{13}C 核磁共振谱化学位移
 Table 3. ^{13}C NMR chemical shifts of phenylpropanoid glycosides (δ value, CD30D)

H	1	2	3	4		5		
				4a(E)	4b(Z)	E	Z	
aglycone								
1	131.60	131.63	130.78	131.66		131.30		
2	116.40	116.39	130.89	116.43		130.90		
3	144.62	144.64	116.18	144.63		116.21		
4	146.08	146.11	156.66	146.10		156.72		
5	117.17	117.17	116.18	117.20		116.21		
6	121.31	121.30	130.89	121.33		130.90		
7	36.51	36.53	36.27	36.51		36.30		
8	72.34	72.18	72.27	72.17		72.20		
glucose								
1	104.19	104.94	104.11	104.20		104.19		
2	76.01	76.00	75.92	76.04		76.17		
3	81.66	81.43	81.60	81.63(81.83)		81.65(81.85)		
4	70.69	70.58	70.57	70.59(70.77)		70.77(70.60)		
5	76.18	76.27	76.15	76.19		76.05		
6	62.49	62.38	62.33	62.42		62.43		
rhamnose								
1	102.96	103.31	103.37	103.95		102.95		
2	72.11	72.37	72.27	72.17		72.20		
3	72.34	70.58	70.57	72.34		72.34		
4	73.83	81.33	81.51	73.85		73.85		
5	70.69	68.61	68.83	70.48		70.37		
6	18.40	19.11	19.08	18.15(18.35)		18.15(18.34)		
rhamnose								
1		102.53	102.60					
2		72.87	72.77					
3		72.46	72.19					
4		73.89	73.75					
5		70.28	70.27					
6		17.68	17.66					
E-caffeoyl								
1	127.72	127.62						
2	115.38	115.44						
3	146.77	146.77						
4	149.72	149.85						
5	116.40	116.39						
6	123.18	123.34						
7	148.00	147.90						
8	114.78	114.80						
CO	168.35	168.14						
p-coumaroyl								
1			127.00	127.20	127.80	127.19	127.61	
2,6			131.37	131.29	134.07	131.30	134.08	
3,5			117.08	116.91	115.87	116.21	115.89	
4			161.33	161.33	160.50	161.34	160.18	
7			147.58	147.63	147.14	147.63	147.14	
8			114.74	114.89	116.08	114.88	116.08	
CO			168.17	168.37	167.30	168.37	166.97	

化合物 4 得率 0.025%, 为白色无定形粉末, 味苦, $UV\lambda_{\max}^{EtOH}$ nm (log ϵ): 201.5 (4.53), 225 (4.16), 289 (4.12), 318 (4.30); $IR\nu_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3400, 2930, 1695, 1600, 1520, 1440, 1160, 830, 810; FAB-MS (Neg) m/z : 607 [M (C₂₀H₁₆O₁₄) -H]⁻, 461 [M-p-coumaroyl-H or M-rhamnosyl-H]⁻, 445 [M-rhamnosyl]⁻, 163 [O-rhamnosyl]⁻; ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据见表 2, 3^[3]。

化合物 5 得率 0.050%, 为白色无定形粉末, 味苦, $UV\lambda_{\max}^{EtOH}$ nm (log ϵ): 200 (4.26), 211 (4.08), 225 (4.19), 317 (4.31); $IR\nu_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3400, 2940, 1700, 1600, 1510, 1440, 1360, 830; FAB-MS (Neg) m/z : 591 [M (C₂₉H₃₆O₁₃) -H]⁻, 445 [M-p-rhamnosyl]⁻; ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据见表 2, 3。

木樨草素-7-葡萄糖甙 (luteolin-7-glucoside) (6) 得率 0.006%, 为黄色无定形粉末, $UV\lambda_{\max}^{EtOH}$ nm (log ϵ): 205 (4.52), 256.5 (4.25), 265 (4.21, sh), 325.5 (4.31); $IR\nu_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3400, 1650, 1600, 1490, 1380, 1270, 1175, 1085, 840; FAB-MS (Neg) m/z : 447 [M (C₂₁H₂₀O₁₁) -H]⁻; ¹H NMR (DMSO): δ 6.429 (1H, s, H-3), 6.743 (1H, s, H-6), 6.780 (1H, s, H-8), 7.404 (1H, s, H-2'), 6.891 (1H, d, J=8.4Hz, H-5'), 7.435 (1H, d, J=8.4Hz, H-6'), 5.065 (1H, d, J=7.3Hz, gluH-1); ¹³C NMR (DMSO): δ 164.48 (C-2), 103.13 (C-3), 181.82 (C-4), 161.10 (C-5), 99.57 (C-6), 162.93 (C-7), 94.78 (C-8), 156.92 (C-9), 105.35 (C-10), 121.38 (C-1'), 113.52 (C-2'), 145.75 (C-3'), 149.91 (C-4'), 115.99 (C-5'), 119.12 (C-6'), 110.02 (gluC-1), 73.13 (gluC-2), 77.14 (gluC-3), 69.65 (gluC-4), 76.40 (gluC-5), 60.69 (gluC-6)^[6]。

大波斯菊甙 (cosmosiin)(7) 得率 0.012%, 为黄色无定形粉末, $UV\lambda_{\max}^{EtOH}$ nm (log ϵ): 204 (4.10), 268.5 (3.87), 337 (3.96); $IR\nu_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3400, 1650, 1600, 1580, 1480, 1140, 1290, 1178, 830; FAB-MS (Neg) m/z : 431 [M (C₂₁H₂₀O₁₀) -H]⁻; ¹H NMR (DMSO): δ 6.466 (1H, s, H-3), 6.809 (1H, s, H-6), 6.848 (1H, s, H-8), 7.948 (2H, s, H-2', 6'), 6.961 (2H, d, J=8.8Hz, H=3', 5'), 5.056 (1H, d, J=7.3, gluH-H); ¹³C NMR(DMSO): δ 164.64 (C-2), 103.30 (C-3), 182.19 (C-4), 161.24 (C-5), 99.84 (C-6), 163.15 (C-7), 95.17 (C-8), 157.18 (C-9), 105.59 (C-10), 121, 28 (C-1'), 129.82 (C-2'), 116.29 (C-3'), 161.49 (C-4'), 116.24 (C-5'), 129.82 (C-6'), 100.21 (gluC-1), 73.31 (gluC-2), 77.29 (gluC-3), 69.90 (gluC-4), 76.56 (gluC-5), 60.91 (gluC-6)^[7]。

野漆树甙 (rhoifolin)(8) 得率 0.012%, 为黄色无定形粉末, $UV\lambda_{\max}^{EtOH}$ nm (log ϵ): 205 (4.52), 268 (4.27), 336 (4.34); $IR\nu_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3400, 1649, 1590, 1580, 1480, 1140, 1290, 1178, 820; ¹H NMR (DMSO): δ 6.571 (1H, s, H-3), 6.790 (1H, s, H-6), 6.785 (1H, s, H-8), 7.941 (2H, d, J=8.0Hz, H-2', 6'), 6.976 (2H, d, J=8.0Hz, H=3', 5'), 5.065 (1H, d, J=7.3Hz, gluH-1); 4.581 (1H, s, rhaH-1), 1.090 (3H, d, J=6.4Hz, rhaH-6); ¹³C NMR(DMSO): δ 164.73 (C-2), 103.29 (C-3), 182.16 (C-4), 161.32 (C-5), 99.83 (C-6), 163.06 (C-7), 95.10 (C-8), 157.15 (C-9), 105.63 (C-10), 121.28 (C-1'), 128.82 (C-2', 6'), 116.02 (C-3', 5'), 161.45 (C-4'), 100.64 (gluC-1), 73.28 (gluC-2), 76.44 (gluC-3), 68.49 (gluC-4), 75.81 (gluC-5), 66.21 (gluC-6), 100.18 (rhaC-1), 70.5 (rhaC-2), 70.69 (rhaC-3), 72.31 (rhaC-4), 69.85 (rhaC-5), 17.86 (rhaC-6)。

致谢 本所植物分类室白佩玉先生鉴定植物学名, 云南省永善县金江苦丁茶厂提供样品。日本广岛大学笠井良次先生测定 FAB-MS 谱, 其余各项光谱均由本所植化室仪器组测定。

参考文献

- (1) 贺震旦, 王德祖, 杨崇仁. 来江藤的苯丙素配糖体成分. 云南植物研究 1990; 12 (4): 439—436
- (2) 吴征镒主编. 新华本草纲要 (第三册). 上海: 上海科学技术出版社, 1990: 148
- (3) Kobayashi H, Karasawa H, Miyase T, Fukushima S. Studies on constituents of two new phenylpropanoid glycosides, cistanoside C and D. *Chem Pharm Bull* 1984; 32 (10): 3880
- (4) Potterat O, Saadou M, Hostettmann K. Iridoid Glucosides from *Rogeria adenophylla*. *Phytochemistry* 1991; 30 (3): 889—892
- (5) Kouno I, Inoue M, Yoshiko O, et al. Iridoid and phenolic glucoside from *Vitex rotundifolia*. *Phytochemistry* 1988; 27 (2): 611—612
- (6) Markham K R, Ternal B, Stanley R, et al. Carbon-¹³C NMR studies of flavonoids—III. *Tetrahedron* 1978; 34: 1389
- (7) Morita N, Arisawa M, Yoshikawa A. Studies on medicinal resources, XXXVIII. studies on constituents in leaves of *Polygonatum odoratum* (Mill.) Druce var. *pluriflorum* (Miq.) Ohwi *Yakugaku Zasshi* 1976; 96: 1180

* * * * *

(上接 327 页)

对映-贝壳杉烷-16 β , 17-二醇 (1) 为无色针状结晶, mp190—192 $^{\circ}$ C; C₂₀H₃₄O₂; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3380 (强, OH), 2960—2830, 1480, 1360, 1060; 紫外无吸收, EI-MS (70eV) m/z: 305 (M⁺-1) (5), 304 (55), 288 (M⁺-H₂O) (15), 273 (30), 231 (35), 123 (80), 41 (base peak). ¹HNMR (400MHz, C₃D₅N) δ : 4.13 and 4.04 (each 1H, ABd, J=12.0Hz, 17-H₂), 2.50 (1H, m, 13 α -H), 0.99 (3H, s, 20-CH₃), 0.83 and 0.79 (each 2H, s, 18- and 19-CH₃). ¹³C NMR 数据见表 1; 以上数据与文献报道的对映-贝壳杉烷-16 β , 17-二醇数据一致⁽²⁾; 与标准品 (1) 的 R_f 值一致, 混合熔点不下降。

表 1 化合物 1 和 2 的 ¹³C NMR 数据

Table 1 ¹³C NMR Data of compounds 1 and 2 (100MHz, C₃D₅N, rel. stand. Me₄Si)

C	1	2*	C	1	2*
1	42.3(t)	38.1(t)	11	18.9(t)	113.1(d)
2	18.8(t)	19.6(t)	12	26.9(t)	153.9(s)
3	42.6(t)	42.6(t)	13	46.1(d)	134.4(s)
4	33.4(s)	34.5(s)	14	40.5(t)	127.8(d)
5	56.3(d)	52.9(d)	15	54.1(t)	27.6(d)
6	20.8(t)	21.4(t)	16	81.7(s)	23.4(q)*
7	37.9(t)	30.4(t)	17	66.5(t)	23.1(q)*
8	44.9(s)	128.0(s)	18	33.7(q)	32.6(q)
9	57.2(d)	140.5(s)	19	21.8(q)	21.0(q)
10	39.6(s)	48.4(s)	20	18.1(q)	178.5(s)

* 各信号的归属基于 INEPT 方法和与类似物的 ¹³C NMR 数据比较。 ** 归属可互换

(下转 342 页)