

## · 有效成分 ·

翻白叶的化学成分<sup>△</sup>

R284/

中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室(650204) 钟海军\* 陈纪军\*\* 王惠英 罗士德

**摘要** 首次从翻白叶 *Potentilla griffithii* Hook. f. var. *velutina* Card. 全草的甲醇提取物中分得 6 个化合物, 分别为黄酮苷和三萜类化合物。经光谱及化学方法分别鉴定为翻白叶苷 A (potengriffioside A, I)、委陵菜酸 (tormentic acid, II)、野蔷薇苷 (rosamultin, III)、euscaphic acid (IV)、kaji-ichigoside F (V)、24-deoxy-sericoside (VI)。其中化合物 I 为新化合物, 其结构为山柰酚-3-O-β-D-6-O-1 对羟基桂皮酰基)-吡喃葡萄糖苷 [kaempferol-3-O-β-D-6-O-(*p*-hydroxycinnamoyl)-glucopyranoside]。

**关键词** 蔷薇科 翻白叶 黄酮苷 翻白叶苷 A 三萜类化合物

Chemical Investigation on *Potentilla griffithii* var. *velutina*

Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences (Kunming 650204) Zhong Haijun, Chen Jijun, Wang Huiying and Luo Shide

**Abstract** A new flavone glycoside named potengriffioside A (I) together with five known triterpenoids—tormentic acid (II), rosamultin (III), euscaphic acid (IV), kaji-ichigoside F (V) and 24-deoxy-sericoside (VI) were isolated from the methanol extract of the whole plant of *Potentilla griffithii* Hook. f. var. *velutina* Card. (Rosaceae) for the first time. Based on spectroscopic and chemical evidences, the structure of potengriffioside A (I) was elucidated as kaempferol-3-O-β-D-6-O-(*p*-hydroxycinnamoyl) glucopyranoside.

**Key words** Rosaceae *Potentilla griffithii* Hook. f. var. *velutina* Card. flavone glycoside potengriffioside A

翻白叶 *Potentilla griffithii* Hook. f. var. *velutina* Card. 系蔷薇科委陵菜属植物。分布于云南、四川等地, 有消食行气之功用, 可用来治疗食积胃痛、痢疾等<sup>[1]</sup>。药理试验表明其粗提物有抗病毒活性。同属植物富含单宁和黄酮类化合物<sup>[2]</sup>。而该植物的化学成分未见报道, 通过对其系统的化学研究, 从全草的甲醇提取物中分离得到翻白叶苷 A (potengriffioside A, I)、委陵菜酸 (tormentic acid, II)、野蔷薇苷 (rosamultin, III)、euscaphic acid (IV)、kaji-ichigoside F (V)、24-deoxy-sericoside (VI)。其中化合物 I 是一新化合物, 命名为翻白叶苷 A。

化合物 I: 黄色粉末, mp 214 °C ~ 215 °C;  $[\alpha]_D^{25}$  -56.6° (c 0.2, MeOH)。对 1% AlCl<sub>3</sub> 呈黄色荧光。根据 FAB-MS 中的准分子离子峰  $m/z$  593 (M-H)<sup>-</sup> 和 HRFAB-MS [593.1171 (Calc. 593.1195)] 推定其分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub>。UV 中的 268 nm (带 I) 和 315 nm (带 I) 及 IR 中 3 700 ~ 3 000, 1 685, 1 608, 1 503, 1 460 cm<sup>-1</sup> 说明化合物 I 为黄酮, 加之 IR 中

的 1 068 cm<sup>-1</sup> 强吸收峰表明 I 为黄酮苷。<sup>1</sup>H NMR 中的 δ 6.35 (1H, d, J=1.9 Hz) 和 δ 6.11 (1H, d, J=1.9 Hz) 信号说明 I 的 A 环 5, 7 位被取代, 而 δ 7.95 (2H, br. d, J=8.7 Hz) 和 δ 6.83 (2H, br. d, J=8.7 Hz) 说明 I 的 B 环上有两组邻位质子, 故 C-4' 被取代, <sup>1</sup>H NMR 还给出糖端基质子信号 δ 5.42 (1H, d, J=7.5 Hz), 这些数据与黄芪苷的信号极为相似, 此外还有一组与对羟基桂皮酰基相对应的共振信号, 说明该化合物可能为黄芪苷与对羟基桂皮酰基组成的化合物。分析该化合物的 <sup>13</sup>C NMR 化学位移值, 进一步表明化合物 I 是由黄芪苷与对羟基桂皮酸组成的。为了确定对羟基桂皮酰基的连接位置, 将此化合物在碱性条件下水解 (水解条件见实验部分), 所得水解产物 Ia 的 FAB-MS 准分子离子峰为  $m/z$  447 (M-H)<sup>-</sup>, 其 <sup>13</sup>C NMR 和 <sup>1</sup>H NMR 数据与黄芪苷 (山柰酚-3-O-β-葡萄糖) 相吻合<sup>[3]</sup>, 说明对羟基桂皮酰基与糖相连接。将化合物 Ia 按常法进一步酸水解, 经 TLC 检查出山柰酚和葡萄糖。比较

\* Address: Zhong Haijun, Kunming Institute of Plant, Chinese Academy of Sciences, Kunming

\*\* 联系人

△ 云南省自然科学基金资助 (97B008Q)

化合物 I 与 Ia  $^{13}\text{C}$ NMR 数据发现,二者苷元的  $^{13}\text{C}$ NMR 信号完全一致,不同之处仅在于组成化合物 I 的葡萄糖 C-6 的  $^{13}\text{C}$ NMR 信号由 Ia 的  $\delta 61.0$  向低场移至  $\delta 63.2$ , C-5 的  $^{13}\text{C}$ NMR 信号由 Ia 的  $\delta 77.5$  向高场位移至  $\delta 74.5$ , 糖的其余各碳的  $^{13}\text{C}$ NMR 信号基本未发生变化,说明化合物 I 分子中的对羟基桂皮酰基与葡萄糖的 C-6 位成酯苷。综上,推定化合物 I 的结构为山柰酚-3-O- $\beta$ -D-6-氧-(对羟基桂皮酰基)-吡喃葡萄糖苷 [kaempferol-3-O- $\beta$ -D-6-O-(*p*-hydroxycinnamoyl)-glucopyranoside], 此为一新化合物,命名为翻白叶苷 A (potengriffioside A), 其化学结构式见图 1。

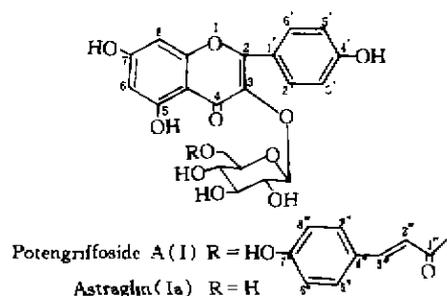


图 1 化合物 I 和 Ia 的化学结构式

## 1 仪器和材料

翻白叶 (*Potentilla griffithii* Hook. f. var. *velutina* Card.) 采自云南昆明。由本所罗士德教授鉴定。熔点用四川大学科仪厂生产的 XRC-1 型显微熔点仪测定,温度计未校正。旋光用 JASCO-20 仪测定, FABMS 和 EIMS 用 VG Auto Spec-3000 型质谱仪测定, EIMS 用 70 eV 或 20 eV 电离源。UV 用岛津 210-A 型仪测定, IR 用 Bio-Rad FTS 型红外光谱仪测定, NMR 用 Bruker AM-400 和 Bruker DRX-500 超导核磁共振仪测定, DMSO- $d_6$  或  $\text{CD}_3\text{OD}$  或  $\text{C}_2\text{D}_5\text{N}$  作溶剂, TMS 为内标。青岛海洋化工厂出品的硅胶, 天津骨胶厂出品的  $\text{D}_{101}$  的大孔吸附树脂, 日本三菱化成公司出品的 MCI CHP-20 以及 Merck 公司出品的 RP-18 作为柱层析材料; TLC 用青岛海洋化工厂出品的普通硅胶板和 Merck 公司出口的 HP RP-18  $\text{F}_{254}$  薄板。展开剂: (1) 甲醇-氯仿 (1:19~1.5:8.5, v/v); (2) 丙酮-氯仿 (1:9~3.5:6.5); (3) 水-甲醇-氯仿 (0.2:2:8, 0.3:3:7, 0.5:3.5:6.5); (4) 水-甲醇 (4:6~2:8)。显色剂: (1)  $\text{I}_2$ ; (2) 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -EtOH; (3) 1%  $\text{AlCl}_3$ -EtOH。

## 2 提取和分离

翻白叶全草 6.0 kg, 粉碎后经甲醇冷浸, 每次

浸泡 3 d, 共 3 次。浸提液减压浓缩得浸膏 92.0 g, 该浸膏悬浮于 10% 甲醇水溶液中, 分别用石油醚、氯仿、正丁醇萃取, 浓缩后得石油醚部分 41.2 g, 氯仿部份 82.1 g, 正丁醇部分 312.4 g。正丁醇部份经  $\text{D}_{101}$  大孔树脂柱层析, 依次以 20%、70% 和 95% 乙醇洗脱, 得 20% 和 70% 乙醇洗脱流份 51.8 g, 181.6 g。70% 乙醇洗脱流份经硅胶柱层析, 用氯仿-甲醇-水 (8:2:0.2, 7:3:0.3, 6.5:3.5:0.5) 依次洗脱, 每 1000 mL 收集一次流份。8:2:0.2 混合溶剂洗脱流份 (1~12) 合并后反复经硅胶柱 [甲醇-氯仿 (1:19~1.5:8.5, v/v), 丙酮-氯仿 (1:9~3.5:6.5)] 和 RP-18 柱 [水-甲醇 (4:6~2:8)] 层析, 得化合物 I~VI。

## 3 鉴定

翻白叶苷 A (potengriffioside A, I): 黄色粉末, mp 214  $^{\circ}\text{C}$ ~215  $^{\circ}\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 56.6$  (c 0.20,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )  $\lambda_{\text{max}}$  315, 268, 208 nm; IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  3463, 3259, 1685, 1657, 1630, 1608, 1591, 1545, 1503, 1460  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.95 (2H, br. d,  $J = 8.7$  Hz, H-2', H-6'), 6.83 (2H, br. d,  $J = 8.7$  Hz, H-3', H-5'), 6.35 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-8), 6.11 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-6), 5.42 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, glc H-1), 6.06 (1H, d,  $J = 16.0$  Hz, *p*-OH-Cin H-2''), 6.76 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, *p*-OH-Cin H-5'', H-9''), 7.27~7.33 (3H, m, *p*-OH-Cin H-6'', H-8'', H-3'');  $^{13}\text{C}$ NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 156.6 (s, C-2), 133.6 (s, C-3), 177.7 (s, C-4), 161.4 (s, C-5), 99.1 (d, C-6), 164.4 (s, C-7), 94.0 (d, C-8), 156.8 (s, C-9), 104.1 (s, C-10), 121.1 (s, C-1'), 131.1 (d, C-2'), 115.4 (d, C-3'), 160.2 (s, C-4'), 115.4 (d, C-5'), 131.1 (d, C-6'), 101.2 (d, glc C-1), 74.4 (d, C-2), 74.4 (d, C-2), 76.5 (d, C-3), 70.3 (d, C-4), 74.5 (d, C-5), 63.2 (t, C-6), 166.5 (s, *p*-OH-Cin C-1''), 113.9 (d, C-2''), 144.9 (d, C-3''), 125.2 (s, C-4''), 130.4 (d, C-5''), 116.1 (d, C-6''), 160.0 (s, C-7''), 116.0 (d, C-8''), 130.4 (d, C-9''); FAB-MS (%)  $m/z$ : 593 [(M-H) $^-$ , 71], 447 [(M-147-H) $^-$ , 5], 325 (10), 285 (100), 269 (17), 227 (14), 97 (16)。

翻白叶苷 A 的皂化: 取化合物 I 50 mg, 用 5 mL 乙醇溶解, 加 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液 0.5 mL 置于 40  $^{\circ}\text{C}$  的恒温水浴中, 温热 48 h。用 1% 盐酸将溶液酸化至 pH 7, 浓缩后硅胶柱层析分离, 使用氯仿-丙酮 (8:2) 洗脱得水解产物 (Ia, 18 mg)。

黄芪苷 (astragalin, I a): 黄色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 8.02 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-2', H-6'), 6.87 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3', H-5'), 6.42 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.19 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 5.44 (1H, d,  $J=7.2$  Hz, glc, H-1);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 156.5 (s, C-2), 133.4 (s, C-3), 177.6 (s, C-4), 161.3 (s, C-5), 98.9 (d, C-6), 164.4 (s, C-7), 93.8 (d, C-8), 156.5 (s, C-9), 104.1 (s, C-10), 121.0 (s, C-1'), 131.0 (d, C-2'), 115.3 (d, C-3'), 160.1 (s, C-4'), 115.3 (d, C-5'), 131.0 (d, C-6'), 101.1 (d, 糖 C-1), 74.4 (d, C-2), 76.6 (d, C-3), 70.0 (d, C-4), 77.5 (d, C-5), 61.0 (t, C-6); FAB-MS (%)  $m/z$ : 447 [(M-H) $^-$ , 100], 385 (68), 255 (18), 97 (12), 80 (19)。

委陵菜酸 (tormentic acid, II): 白色粉末, mp 222 C ~ 224 C;  $[\alpha]_D^{25} - 9.0^\circ$  (c 0.4, EtOH); IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , EIMS 数据与文献<sup>[3,5]</sup>的委陵菜酸一致, 故鉴定 I 为委陵菜酸。

野蔷薇苷 (rosamultin, III): 白色粉末, mp 210 C ~ 211 C;  $[\alpha]_D^{25} + 5.2^\circ$  (c 0.20, EtOH); IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FABMS 数据与文献<sup>[6]</sup>野蔷薇苷一致, 故鉴定为 II 为野蔷薇苷。

euscaphic acid (IV): 白色粉末, mp 264 C ~ 265 C;  $[\alpha]_D^{25} + 20.6^\circ$  (c 0.40, EtOH); IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,

EIMS 数据与文献<sup>[7,8]</sup>的 euscaphic acid 一致, 故鉴定为 IV 为 euscaphic acid。

kaji-ichigoside F<sub>1</sub> (V): 白色粉末, mp 202 C ~ 204 C;  $[\alpha]_D^{25} + 6.7^\circ$  (c 0.4, EtOH); IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FABMS 数据与文献<sup>[7]</sup>一致, 故鉴定为 V 为 kaji-ichigoside F<sub>1</sub>。

24-deoxy-sericoside (VI): 白色粉末, mp 152 C ~ 153 C;  $[\alpha]_D^{25} + 13.4^\circ$  (c 0.3, EtOH); IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FABMS 数据与文献<sup>[9]</sup>的 24-deoxy-sericoside 一致, 故鉴定 VI 为 24-deoxy-sericoside。

#### 参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典(下册). 上海: 科学技术出版社, 1986: 2705
- 2 江苏省植物研究所编. 新华本草纲要. 第3册. 上海: 上海科技出版社, 1990: 106
- 3 Harbone J B, Mabrg J J. The Flavonoids. New York: Chapman and Hall Ltd, 1987: 46
- 4 Villar A, Paya M, Hornguila M D, et al. Planta Med, 1986, (1): 43
- 5 都恒青, 赵曦, 赵天增, 等. 药学学报, 1983, 18(4): 314
- 6 Jiao Z J, Lin XQ, Liu Z M. Phytochemistry, 1993, 32(1): 155
- 7 Liang G Y, Alexander I G, Peter G U, et al. J Nat prod, 1989, 52(1): 162
- 8 Numata A, Yang P M, Takahashi S, et al. Chem pharm Bull, 1989, 37(3): 648
- 9 Zhou X H, Kassi R, Ohtsu K, et al. Phytochemistry, 1992, 31(10): 3642

(1999-11-24 收稿)

490-492

R284.1

③

## 美丽红豆杉化学成分的研究

河北医科大学药学院(石家庄 050017)

李作平\*

日本东北大学

史清文

**摘要** 从美丽红豆杉 *Taxus mairei* Lemee et Levl S. Y. Hu 树皮的甲醇提取物中分得 6 个紫杉烷二萜类化合物, 根据理化性质和光谱分析分别鉴定为 taxumairol B (I), 7, 2'-二去乙酰氧基-austroscopicin (II), taxine II (III), taxinine A (IV), taxinine M (V) 和 taxezoptidine G (VI)。除 I 以外, 其余 5 个化合物均是首次从该植物中分得。

**关键词** 美丽红豆杉 紫杉烷二萜类化合物 化学成分

### Studies on the Chemical Constituents of the Bark of *Taxus mairei*

College of Pharmacy, Hebei University of Medical Sciences (Shijiazhuang 050017) Li Zuoping

Tohoku University (Japan) Shi Qingwen

**Abstract** Six taxane diterpenoids were isolated from the bark of *Taxus mairei* Lemee et Levl S. Y. Hu. Based on physicochemical evidences and spectral analysis, their structures were identified as taxu-

\* Address: Li Pingzuo, College of Pharmacy, Hebei University of Medical Sciences, Shijiazhuang

李作平 1976 年由北京医科大学药系毕业后分配到河北医科大学药学院天然药物化学教研室任教至今, 现为副教授。20 多年来, 除从事教学工作外, 主要进行中药化学成分的提取、分离和中药质量标准制定方面的研究工作。曾做过苦参、夏枯草、合欢花等化学成分的分离鉴定和獐牙菜中齐墩果酸的含量测定等工作。