

轮叶棘豆的化学成分研究

姚淑英¹, 马云保¹, 唐 亚², 陈纪军^{1,3*}, 张雪梅¹

- (1. 中国科学院 昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204;
2 四川大学 环境科学系, 四川 成都 610065;
3 中国科学院 西南基地抗病毒天然药物联合实验室, 云南 昆明 650204)

[摘要] 目的:研究轮叶棘豆的化学成分。方法:90%乙醇冷浸提取,所得浸膏经硅胶,聚酰胺,C-18, Sephadex LH-20 等多种材料进行柱色谱分离,通过波谱学方法鉴定化合物的结构。结果:分离鉴定了 8 个化合物,分别鉴定为 azukisapogenol(1), (22E, 24R)-24-甲基-5 α -胆甾-7, 22-二烯-3 β , 5 α , 6 β -三醇(2), 芹菜素(3), 3',4'-二甲氧基-槲皮素-3-O- β -D-半乳糖吡喃苷(4), 7,4'-二甲氧基-槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖吡喃苷(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖吡喃苷(5), (2S, 3S, 4R)-N-[(R)-2-羟基二十四烷醇基]-1,3,4-三羟基-2-氨基-十八-6-烯(6), β -谷甾醇(7), 胡萝卜苷(8)。结论:所有化合物均为首次从该植物中分得。

[关键词] 轮叶棘豆;棘豆属;化学成分

[中图分类号] R 284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1001-5302(2007)16-1660-03

轮叶棘豆 *Oxytropis chiliophylla* Royle 为豆科棘豆属植物轮叶棘豆的全草,又名莪大夏(藏名),生于高山干燥的山坡,主要分布在西藏等地。性凉,味苦,具有止血消炎,止泻镇痛。治创伤出血,疮疖发炎,肠炎腹泻的作用,外用可消肿止痛,是常用藏药^[1]。其化学成分尚未见报道。作者对采自珠穆朗玛峰北坡(5 200 m)的轮叶棘豆全草进行化学成分研究,从中分离了 8 个化合物,经理化性质和波谱分析分别鉴定为 azukisapogenol(1), (22E, 24R)-24-甲基-5 α -胆甾-7, 22-二烯-3 β , 5 α , 6 β -三醇(2), 芹菜素(3), 3',4'-二甲氧基-槲皮素-3-O- β -D-半乳糖吡喃苷(4), 7,4'-二甲氧基-槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖吡喃苷(5), (2S, 3S, 4R)-N-[(R)-2-羟基二十四烷醇基]-1,3,4-三羟基-2-氨基-十八-6-烯(6), β -谷甾醇(7), 胡萝卜苷(8)。

1 仪器和材料

XRC-1 型显微熔点仪四川大学科学仪器厂,温度未校正;VG AutoSpec-3000 型质谱仪;Bruker AM-400 和 DRX-500 型核磁共振仪,以 TMS 为

内标;柱色谱硅胶(200~300 目)及薄层色谱硅胶 GF254 均为青岛海洋化工厂生产;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品;聚酰胺材料及 C-18, C-8 薄层板及柱色谱材料均购自 Merck 公司。轮叶棘豆全草由四川大学环境学院唐亚教授采集于珠穆朗玛峰北坡 5 200 m 处,并鉴定为 *O. chiliophylla*, 标本存放于中国科学院昆明植物研究所。

2 提取分离

轮叶棘豆全草 1.2 kg,粉碎后用 6 倍量 90%乙醇冷浸提取 3 次,每次 2 d。回收溶剂得浸膏 30 g,经硅胶柱色谱,用石油醚-丙酮(9:1, 8:2)及氯仿-甲醇(9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 0:10)梯度洗脱,得 6 个组分 Fr. 1~7。Fr. 1 组分(1 g)经硅胶柱色谱,氯仿-丙酮(8:2)洗脱,得三个组分 Fr. 1.1~1.3, Fr. 1.2 组分经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化得化合物 1 (20 mg)。Fr. 3 组分(500 mg)经硅胶柱色谱,氯仿-丙酮(8:2)洗脱,得化合物 7 (10 mg), 3 (9 mg)。Fr. 4 组分(4.5 g)经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(9:1, 8:2)梯度洗脱得 4 个组分 Fr. 4.1~4.3, Fr. 4.2 组分经反复硅胶柱色谱得化合物 6 (10 mg), Fr. 4.3 组分经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 (甲醇)得化合物 2 (12 mg)。Fr. 5 组分(1.2 g)经硅胶柱色谱,氯仿-丙酮-水(9:1:0.1, 8:2:0.2)梯度洗脱,得 4 个组分 Fr. 5.1~5.4, Fr. 5.1 组分经硅胶及 C-18 (甲醇-水, 7:3)柱色谱反复纯化得化合物 8 (20 mg), 4 (20

[收稿日期] 2007-01-11

[基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(2005CB422006)

[通讯作者] * 陈纪军, Tel: (0871) 5223265, E-mail: chenjj@mail.kib.ac.cn

· 1660 ·

mg); Fr 5.3 组分经聚酰胺柱色谱,乙醇-水 (7:3) 洗脱,再经 C-18 (甲醇-水, 5:5) 纯化得化合物 5 (32 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 5.30 (1H, br s, H-12), 4.52 (1H, d, *J* = 11.8 Hz, H-24a), 3.71 (1H, d, *J* = 11.8 Hz, H-24b), 3.62 (1H, dd, *J* = 11.2, 4.4 Hz, H-3), 2.56 (1H, dd, *J* = 14.0, 7.0 Hz, H-18), 1.54 (3H, s, H-23), 1.48 (3H, s, H-30), 1.21 (3H, s, H-27), 0.94 (9H, s, H-25, 26, 28)。¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ: 38.9 (C-1), 28.4 (C-2), 80.1 (C-3), 43.2 (C-4), 56.3 (C-5), 19.1 (C-6), 33.3 (C-7), 40.1 (C-8), 48.0 (C-9), 37.0 (C-10), 24.1 (C-11), 122.9 (C-12), 144.7 (C-13), 41.9 (C-14), 26.1 (C-15), 27.2 (C-16), 32.8 (C-17), 41.6 (C-18), 46.6 (C-19), 42.9 (C-20), 36.6 (C-21), 30.0 (C-22), 23.6 (C-23), 64.6 (C-24), 16.2 (C-25), 16.9 (C-26), 26.4 (C-27), 28.4 (C-28), 181.8 (C-29), 20.1 (C-30)。上述数据与文献 [2, 3] 报道的 azukisapogenol 数据一致。

化合物 2 白色针晶 (氯仿)。EIMS *m/z*: 412 [M - H₂O]⁺ (16), 397 [M - H₂O - Me]⁺ (8), 394 [M - 2H₂O]⁺ (14), 379 [M - 2H₂O - Me]⁺ (100), 287 (4), 269 (17), 251 (31), 227 (10), 225 (8)。¹H-NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ: 4.82 (1H, m, H-3), 4.32 (1H, br s, H-6), 3.03 (1H, dd, *J* = 12.0, 6.0 Hz, H-4), 1.52 (3H, s, H-19), 1.05 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-21), 0.94 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-28), 0.85 (6H, d, *J* = 6.5 Hz, H-26, 27), 0.66 (3H, s, H-18)。¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) δ: 32.6 (C-1), 33.8 (C-2), 67.6 (C-3), 42.0 (C-4), 76.1 (C-5), 74.3 (C-6), 120.5 (C-7), 141.6 (C-8), 43.1 (C-9), 38.1 (C-10), 22.4 (C-11), 39.9 (C-12), 43.8 (C-13), 55.3 (C-14), 23.5 (C-15), 28.5 (C-16), 56.2 (C-17), 12.5 (C-18), 18.8 (C-19), 40.8 (C-20), 21.4 (C-21), 136.2 (C-22), 132.1 (C-23), 43.8 (C-24), 33.3 (C-25), 20.1 (C-26), 19.8 (C-27), 17.8 (C-28)。以上数据与文献报道 [4] 的 (22*E*, 24*R*)-24-甲基-5α-胆甾-7, 22-二烯-3β, 5α, 6β-三醇一致。

化合物 3 淡黄色粉末。EIMS *m/z*: 270 M⁺ (100), 242 (21), 164 (73), 121 (20)。¹H-NMR (CD₃OD, 400 Hz) δ: 7.89 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'),

6.89 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.75 (1H, s, H-6), 6.45 (1H, s, H-8), 6.16 (1H, s, H-3)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 163.8 (C-2), 102.8 (C-3), 181.8 (C-4), 161.5 (C-5), 98.9 (C-6), 164.2 (C-7), 94.0 (C-8), 157.3 (C-9), 103.7 (C-10), 121.2 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 161.2 (C-4')。上述数据与文献 [5] 报道的芹菜素数据一致。

化合物 4 黄色粉末。(-) FAB-MS *m/z*: 491 [M - H]⁻ (100), 325 (75), 309 (13)。¹H-NMR (C₅D₅N, 400 MHz) δ: 8.56 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2'), 7.79 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.6 Hz, H-6'), 7.31 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.61 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-6), 6.56 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-8), 6.48 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1'), 4.06 (3H, s, -OMe), 3.73 (3H, s, -OMe)。¹³C-NMR (C₅D₅N, 100 MHz) δ: 157.6 (C-2), 134.9 (C-3), 178.8 (C-4), 162.3 (C-5), 98.5 (C-6), 165.8 (C-7), 92.4 (C-8), 157.2 (C-9), 106.2 (C-10), 122.0 (C-1'), 116.2 (C-2'), 148.2 (C-3'), 151.4 (C-4'), 114.5 (C-5'), 122.9 (C-6'), 103.8 (C-1''), 73.4 (C-2''), 75.1 (C-3''), 69.8 (C-4''), 77.8 (C-5''), 62.0 (C-6''), 56.6 (-OMe), 56.0 (-OMe)。以上波谱数据与文献 [6, 7] 报道的 3',4'-二甲氧基-槲皮素-3-O-β-D-半乳糖吡喃苷一致。

化合物 5 黄色粉末。(-) FAB-MS *m/z*: 637 [M - H]⁻ (85), 491 (6), 329 (100)。¹H-NMR (CD₃OD, 400 Hz) δ: 8.16 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.57 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-6'), 6.91 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.56 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.92 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1''), 5.16 (1H, br s, H-1'''), 4.00 (3H, s, -OMe), 3.84 (3H, s, -OMe), 0.86 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H-6''')。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ: 158.4 (C-2), 134.7 (C-3), 179.3 (C-4), 162.7 (C-5), 98.8 (C-6), 166.9 (C-7), 92.9 (C-8), 158.2 (C-9), 106.8 (C-10), 123.2 (C-1'), 115.9 (C-2'), 148.4 (C-3'), 150.6 (C-4'), 114.7 (C-5'), 123.3 (C-6'), 102.8 (C-1''), 80.0 (C-2''), 75.6 (C-3''), 70.5 (C-4''), 76.9 (C-5''), 62.2 (C-6''), 100.6 (C-1'''), 72.3 (C-2'''), 72.4 (C-3'''), 73.9 (C-4'''), 69.8 (C-5'''), 17.3 (C-6'''), 57.2 (-OMe), 56.4 (-OMe)。以上数据与文献 [8] 对照,推测化合物 5 的结构为: 7,4'-二甲氧基-槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖基 (1→2)-β-D-葡萄糖吡喃

苷。该化合物碳谱数据为首次报道。

化合物 6 白色粉末。mp 121 ~ 123 。FAB-MS m/z : 681 [M - H]⁻ (100)。¹H-NMR (CD₃Cl₃, 500 Hz) δ : 5.34 (2H, q, J = 5.0 Hz), 4.02 (1H, q, J = 4.0 Hz), 3.97 (1H, dd, J = 3.5, 8.5 Hz), 3.74 (1H, dd, J = 11.5, 4.0 Hz), 3.66 (1H, dd, J = 11.5, 4.5 Hz)。¹³C-NMR (CD₃Cl₃, 100 MHz) δ : 60.9 (C-1), 51.4 (C-2), 72.0 (C-3), 71.8 (C-4), 34.2 (C-5), 130.6 (C-6), 129.6 (C-7), 175.6 (C-1), 75.5 (C-2), 22.5 ~ 32.4 (长链上的 -CH₂), 13.8 (-2Me)。氢谱碳谱数据与文献 [9] 报道的化合物 (2S, 3S, 4R)-N-[(R)-2'-羟基二十四烷醇基]-1, 3, 4-三羟基-2-氨基-十八-6-烯一致。

化合物 7 无色针状结晶 (甲醇)。经 TLC 与 β -谷甾醇标准品对照 (石油醚: 丙酮, 80: 20) R_f 值一致, 混合熔点不下降。鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 8 白色无定形粉末。经 TLC 与胡萝卜苷标准品对照 (甲醇: 氯仿, 10: 90) R_f 值一致, 混合熔点不下降。鉴定为胡萝卜苷。

[参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1995: 1324
- [2] Kitagawa I, Wang H K, Saito M, et al. Saponin and sapogenol XXXI. Chemical constituents of *Vigna angularis* (Willd.) Ohashi (1). Triterpenoidal sapogenols and 3-furanmethanol- β -D-glucopyranoside [J]. Chem Pharm Bull 1983, 31 (2): 664.
- [3] 王德祖, 浦湘渝, 付坚, 等. 一些天然产齐墩果烷型三萜化合物的 ¹³C 核磁共振谱 [J]. 云南植物研究, 1983, 5 (4): 437.
- [4] Piccilli V, Sica D. Four new trihydroxylated sterols from the sponge *Spongianella gracilis* [J]. J Nat Prod, 1987, 50 (5): 915.
- [5] Shen C C, Chang Y S, Ho L K. Nuclear magnetic resonance studies of 5, 7-dihydroxy-flavonoids [J]. Phytochemistry, 1993, 34 (3): 843.
- [6] Tiwari R D, Singh J. Phytochemical investigation of *Cassia laevigata* pods, part I: Isolation and structural studies of two new flavonol glycosides [J]. Planta Med, 1978, 34: 319.
- [7] 李蓉涛, 李晋玉, 王京琼, 等. 金叶子的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2005, 27 (5): 565.
- [8] Singh J, Tiwari R D. Flavonoids from the leaves of *Cassia laevigata* [J]. Phytochemistry, 1979, 18 (12): 2060.
- [9] Garg H S, Agrawal S. A novel sphingosine derivative from the sponge *Sparastrella inconstans* [J]. J Nat Prod, 1995, 58 (3): 442.

Chemical constituents of *Oxytropis chiliophylla*

YAO Shu-ying¹, MA Yun-bao¹, TANG Ya², CHEN Ji-jun^{1, 3}, ZHANG Xue-mei¹

(1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China;

2. Department of Environmental Sciences, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

3. Joint Laboratory of Anti-Viral Natural Medicine, Kunming Branch, Chinese Academy of Science, Kunming 650204, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Oxytropis chiliophylla*. **Method:** The air-dried whole plants of *O. chiliophylla* were extracted with EOH (90%) three times at room temperature. The compounds were isolated by silica-gel, polyamide, C-18 and Sphadex LH-20 columns. The structures were identified based on spectral analysis. **Result:** 8 compounds were isolated from *O. chiliophylla* and identified as azukisapogenol (1), (22E, 24R)-24-methyl-5 α -cholesta-7, 22-diene-3 β , 5 α , 6 β -triol (2), apigenin (3), 3', 4'-dimethoxy-quercetin-3-O- β -D-galactopyranoside (4), 7, 3', 4'-trimethoxy-quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside (5), (2S, 3S, 4R)-N-[(R)-2'-hydroxytetracosanoyl]-1, 3, 4-trihydroxy-2-amino-octadeca-6-ene (6), β -sitosterol (7), daucosterol (8). **Conclusion:** All the compounds were isolated from *O. chiliophylla* for the first time.

[Key words] *Oxytropis chiliophylla*; constituents

[责任编辑 戴畅]