第11集　　高原生物学集刊　　No.11
1992年6月　　ACTA BIOLOGICA PLATEAU SINICA　　Jun., 1992

卵叶扁蕾化学成分续报

张晓峰　丁经业
（中国科学院西北高原生物研究所）

摘　要

从龙胆科植物卵叶扁蕾中继而分离得到5种单体成分。β-谷甾醇(I)；熊果酸(II)；胡萝卜苷(III)；1-O-(β-D-吡喃木糖-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖〕-7-羟基-3,8-二甲氧基呫酮(IV)；木樨草素-7-O-β-D-葡萄糖苷(V)。

关键词： 卵叶扁蕾；呫酮苷；黄酮苷

龙胆科植物卵叶扁蕾(*Gentianopsis paludosa* (Munro) Ma var. *ovato-deltoidea* (Burk.) Ma)的化学成分我们已作初步报道。之后，对同一样品又进一步分离，得到5种单体成分。经化学、光谱与已知品对照等方法鉴定为：β-谷甾醇(I)；熊果酸(II)；胡萝卜苷(β-谷甾醇-葡萄糖苷)(III)；1-O-〔β-D-吡喃木糖-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖〕-7-羟基-3,8-二甲氧基呫酮(IV)；木樨草素-7-O-β-D-葡萄糖苷(V)。I—V与王乃利等(1989)；陈燕等(1990)报道数据一致。

化合物IV在稀盐酸中易被水解，为氧键糖苷。水解糖经纸层析检查为D-木糖和D-葡萄糖，R_f值与标准品一致，糖部分的^{13}CNMR谱与β-吡喃糖和β-吡喃葡萄糖的数据一致。用光谱分析和已知化合物对照的方法，分别对其水解苷原进行了鉴定。结果表明，化合物IV苷原与1，7-二羟基-3，8-二甲氧基呫酮IR谱和^{1}HNMR谱完全一致。其UV光谱显示呫酮类化合物的特征吸收，为1，3，7，8四氧代类型，从^{13}CNMR谱来分析，氧代呫酮C_1和C_8均有羟基取代时，羰基出现在185ppm左右；当C_1或C_8有一羟基，另一位为甲氧基或氧糖基时，或未被取代时，羰基出现在180ppm左右；当C_1和C_8均无羟基取代时，羰基碳出现在175ppm左右。化合物IV的羰基碳比其苷原向高场位移4—5ppm左右，苷原8位是甲氧基，所以糖基只能位于C_1位。^{13}CNMR数据与^{1}HNRR所得结论一致。化合物IV与对照品1-O-〔β-D-吡喃木糖-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖〕-7-羟基-3，8-二甲氧基呫酮光谱数据一致。

化合物V的紫外光谱显示黄酮化合物的特征吸收峰，其光谱数据与对照品木樨草素

本文1990年6月27日收到。

-7-O-β-D-葡萄糖苷一致。

实 验 部 分

（一）提取分离

卵叶扁蓄全草甲醇提取，提取物的氯仿溶液部分经硅胶柱层析分离，以石油醚-醋酸乙酯洗脱，依次得：β-谷甾醇（β-sitosterol）（I）和熊果酸（Ursolic acid）（II）；氯仿与水层间不溶部分经硅胶柱层析，氯仿-甲醇洗脱得：胡萝卜苷（daucosterin）（III）；提取物的正丁醇溶解部分经硅胶柱层析，氯仿-甲醇洗脱得：1-O-〔β-D-吡喃木糖-（1→6）-β-D-吡喃葡萄糖〕-7-羟基-3，8-二甲氧基呫酮（IV）和木樨草素-7-O-β-D-葡萄糖苷（V）。

（二）结构鉴定

化合物 I 无色片状结晶（95%乙醇重结晶），m.p. 136—137°C。醋肝-浓硫酸反应呈紫红色。IR：ν_{max}^{KBr}（厘米$^{-1}$）3 400，2 948，1 700，1 465。与对照品β-谷甾醇混合熔点不下降，红外图谱完全一致。故化合物鉴定为β-谷甾醇。

化合物 II 白色针状结晶（80%乙醇重结晶），m.p. 286—290°C。醋酐-浓硫酸反应阳性。MS：m/z 456（M^+），$C_{30}H_{48}O_3$。IR：ν_{max}^{KBr}（厘米$^{-1}$）3 400，2 900，1 685，1 455，1 385，1 375。与对照品熊果酸混合熔点不下降，红外光谱完全一致。故化合物 II 为熊果酸。

化合物 III 白色无定形粉末（80%乙醇重结晶），mp. 285—290°C。Molish 反应阳性。MS：m/z 599（M+Na）$^+$437（M+Na 葡萄糖）$^+$。$C_{35}H_{60}O_6 \cdot 2H_2O$。IR：$\nu_{max}^{KBr}$（厘米$^{-1}$）3 350，2 875，1 455，1 365，1 160，1 055。5%盐酸水解后苷原红外光谱与β-谷甾醇红外光谱一致。与对照品β-谷甾醇-3-O-β-D-葡萄糖苷混合熔点不下降，红外图谱完全一致。故化合物 III 鉴定为胡萝卜苷。

化合物 IV 黄色针状结晶（稀乙醇结晶）。Gibbs 反应阳性，与α-萘酚呈阳性反应。$C_{26}H_{30}O_{15}$。UV：λ_{max}^{MeOH}（纳米）238，250，303，360。IR：ν_{max}^{KBr}（厘米$^{-1}$）3 350（强 OH），2 920，1 620（共轭 C=O），1 582，1 489（苯环 C—C），1 310，1 206，1 163，1 100，1 080，1 062，895（β-吡喃糖基），810。^{1}HNMR：〔DMSO-d〕δ（ppm）9.33（1H，s，C_7—OH），6.69（1H，d，J=2.5，C_2—H），6.75（1H，d，J=2.5，C_4—H），7.15（1H，d，J=8.5，C_5—H），7.33（1H，d，J=8.5，C_6—H），4,96（1H，m，J=7.5，C'_1—H），5.00—3.00（1H，m，J=7.5，C_2'—H），5.00—3.00（4H，m，C_3'、C_4'、C_5'、C_6'—H），5.00—3.00（2H，m，J=7.0，C_1''、C_2''—H），5.00—3.00（3H，m，C_3''、$C_4''C_5''$-H），3.90，3.81（各 3H，s，C_3，C_8—OCH）。^{13}CNMR：〔DMSO-d〕δ（ppm）C=O，174.5，C_1 158.5，C_2 100.2，C_3 163.9，C_4 94.5，C_{4a} 157.5，C_{4b} 146.5，C_5 112，C_6 122.7，C_7 145.2，C_8 148.5，C_{8a} 117，C_{8b} 107.4，C_1' 103.8，C_2' 73.5。C_3' 76.1，C_4' 70.0，C_5' 76.6，C_6' 68.6，C_1'' 102.8，C_2'' 73.5，C_3''76.1，C_4'' 69.6，C_5'' 65.7，20CH 61.5 55.5。

化合物 IV 水解后其苷原的^{1}HNMR 谱和 ^{13}CNMR 谱。^{1}HNMR：〔DMSO-d〕δ（ppm）12.81 9.57（各 1H，s，C_1、C_7—OH），6.26（1H，d，J=2.5，C_2—H），6.51（1H，d，J=2.5，C_4—H），6.85（1H，d，J=8.5，C_5—H），7.28（1 H，d，J=8.5，C_6—H），3.88

3.82(各 3H, s, C_8、C_3-OCH)。^{13}CNMR: 〔DMSO-d〕δ(ppm) C=O 181.4, C_1 163.7, C_2 97.4, C_3 166.7, C_4 92.5, C_{4a} 157.5, C_{4b} 147.7, C_5 113.7, C_6 125.1, C_7 146.4, C_8 150.3, C_{8a} 115.7, C_{8b} 104.0, 20CH_3 61.5 56.5。

化合物Ⅴ　黄色针状结晶(稀乙醇结晶), mp. 256—258°C。Molish 反应阳性, 盐酸-镁粉反应红色。Ms: m/z 417(M^++Na) $C_{21}H_{20}O_{11}$。UV: λ_{max}^{MeOH}(纳米) 248, 255, 267。IR: ν_{max}^{KBr}(厘米$^{-1}$) 3 350(强 OH), 1 652(共轭 C=O), 1 596, 1 525, 1 490(苯环 C=C), 1 258, 1 175, 1 068。^{1}HNMR: 〔DMSO-d〕δ(ppm) 12.91(1H, S, C_5—OH), 9.92, 9.33(2H, s, C_3'、C_4'-OH), 7.47, 7.40, 6.96(3H, m, C_6'、C_2'、C_5'—H), 6.79, 6.52(2H, d, J=3, C_8、C_6-H), 6.71(1H, s, C_3-H)。^{13}CNMR: 〔DMSO-d〕δ(ppm) C_2 164.2, C_3 102.9, C_4 181.7, C_5 161, C_6 99.2, C_7 162.8, C_8 94.3, C_9 156.6, C_{10} 105, C_1' 121.1, C_2' 113.4, C_3' 145.6, C_4' 149.8, C_5' 115.9, C_6' 118, C_1'' 99.8, C_2'' 72.7, C_3'' 76, C_4'' 69.1, C_5'' 76.9, C_6'' 60.2。与其对照品木樨草素-7-O-β-D-葡萄糖苷数据一致。

参　考　文　献

中国科学院上海药物研究所植物化学研究室, 1981, 黄酮体化合物鉴定手册, 科学出版社。
王乃利、白玉霞、樊峥嵘, 1989, 蒙古山罗卜活性成分的研究, 中草药, **20**(6): 7—9。
孙洪发、胡伯林、丁经业、樊淑芬, 1987, 花锚的三种新吨酮甙, 植物学报, **29**(4): 422—428。
陈　燕、方圣鼎、顾云龙, 1990, 水烛香蒲花粉中的活性成分, 中草药, **21**(2): 2—5。
张晓峰、丁经业, 1988, 卵叶扁蕾化学成分, 高原生物学集刊, (8): 97—99。

FURTHER STUDIES ON CHEMICAL CONSTITUENTS OF *GENTIANOPSIS PALUDOSA* VAR. *OVATO-DELTOIDEA*

Zhang Xiaofeng and Ding Jingye

(Northwest Plateau Institute of Biology, The Chinese Academy of Sciences, Xining)

From the whole plant of *Gentianopsis paludosa* (Munro) Ma var. *ovato-deltoidea* (Burk.) Ma, five constituents have been obtained. They are identified as β-sitosterol, ursolic acid, daucosterin, 1-O-(-D-xylopyranosyl-(1→6)-D-glucopyranosyl)-7-hydroxy-3, 8-dimethoxyxanthone, luteolin glucoside on the basis of chemical methods and spectroscopy.

Key words: *Gentianopsis paludosa ovato-deltoidea*; Xanthone glucoside; Luteolin glucoside