

穗花玄参的环烯醚萜甙

张雯洁* 杨怀镜** 刘玉青 贺震旦 金永清* 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)

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- α -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- α -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- α -L-[2,4-diacetyl-3-trans-cinnamoyl]-rhamnopyranosyl catalpol and 6-O- α -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^[1]。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 3400cm^{-1} 的宽峰为多羟基吸收峰, $1740, 1710\text{cm}^{-1}$ 为酯基吸收峰, 1630cm^{-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, 提示反式肉桂酰基的存在; $\delta 2.12$ (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. scopoli* 中分离到的 scropolioside A (5)⁽²⁾ 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, 这一去酰基的位移效应, 加之 $\delta 20.73$ 和 171.78ppm 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酰基。负离子 FAB-MS 谱中 m/z 638[M-Ac+H]⁻, 517[M-glc-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- α -L-[2-乙酰基-3-反式肉桂酰基]-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- α -L-[2, 4-二乙酰基-3-反式肉桂酰基]-鼠李吡喃糖基梓醇, 命名为穗花玄参甙 A (scrospioside A)。

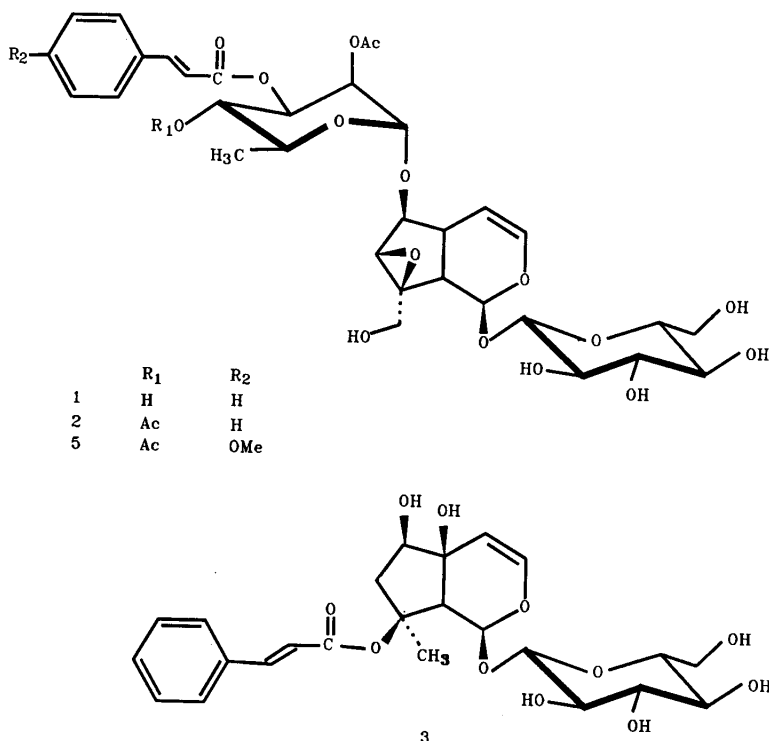
化合物 3 为白色无定形粉末, mp 140—141℃, 负离子 FAB-MS 谱得分子离子峰 494[M]⁻ 和倍分子离子峰 987[2M-H]⁻ 提示分子式为 $C_{24}H_{30}O_{11}$ 。经与文献记载的 IR, UV, $^1\text{H NMR}$ 谱数据对照, 并用 $^{13}\text{C NMR}$ 谱证明为哈巴俄甙(harpagoside)⁽³⁾。

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[M(C₁₀H₁₀O₃)]⁺ (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 1680cm^{-1} 为羰基吸收峰, 1615, 1590, 1505, 1450cm^{-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 (天津制药厂), 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 CHCl_3 -MeOH (8:2); HPTLC RP-8 展开剂为 MeOH-H₂O (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 H₂O, 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 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 CHCl_3 -MeOH 梯度洗脱, 得到化合物 2 (7.23g) 和 4 (80mg)。

穗花玄参甙 B (scrospioides B) (1) 得率 0.004%, 为白色无定形粉末, mp 130—131°C; FAB-MS (Neg.) m/z : 1359[2M-H]⁻, 680[M(C₃₂H₄₀O₁₆)]⁻, 638[M-Ac+H]⁻, 517[M-glc-H]⁻, 361[catalpol-H]⁻; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (lg ϵ): 205.5(4.32), 217(4.29), 222(4.22), 280(4.42)nm; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3400(br), 1740, 1710, 1630, 1570, 1510, 1445, 1230, 770cm⁻¹; ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱化学位移数据见表 1、2。

穗花玄参甙 A (scrospioides A) (2) 得率 0.416%, 为白色细小片状结晶, mp 142—143°C; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (lg ϵ): 204(4.38), 217(4.30), 223(4.24), 281(4.49)nm; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (lg ϵ): 3400(br), 1745, 1715, 1630, 1445, 1225, 770cm⁻¹; ¹H NMR 和 ¹³C 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°C; FAB-MS (Neg.) m/z : 987 [2M-H]⁻, 494 [M(C₂₄H₃₀O₁₁)]⁻; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (lg ϵ): 205(4.48), 217(4.44), 223(4.37), 280(4.60)nm; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3400(br), 1685, 1630, 1570, 1490, 1445, 1230, 770cm⁻¹; ¹H NMR 和 ¹³C 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°C; EI-MS (20eV) m/z : 178[M(C₁₀H₁₀O)]⁺, 161[M-OH]⁺, 147[M-OMe]⁺, 133[M-

表 1. 环烯醚萜甙的¹H NMR 化学位移Table 1. ¹H NMR data for iridoid glycosides (δ value, in CD₃OD)

	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			
1	4.67 d (8.0)	4.79 d (7.9)	4.63 d (7.9)
rhamnose			
1	4.98	5.30	—
6	1.11 d (6.2)	1.33m	—
cinnamoyl			
2,6	7.49m	7.60m	7.60m
3,4,5	7.31m	7.41m	7.40m
α	6.33 d (16.0)	6.52 d (16.0)	6.52 d (16.0)
β	7.54 d (16.0)	7.70 d (16.0)	7.67 d (16.0)
OAc	2.05s	2.12s	—
	1.95		

* Clupling constants (J in Hz) are given in parentheses.

表 2. 环烯醚萜甙的¹³C NMR 化学位移Table 2. ¹³C NMR data for iridoid glycosides (δ value, in CD₃OD)

	5	2	1	3
C-1	95.2	95.14	95.19	94.07
3	142.5	412.46	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
α	115.1	117.89	118.54	120.16
β	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]⁺, 118[M-CH₃-COOH]⁺, 107[M-(CH=CHCOOH)]⁺, 89[M-OMe-CHCOOH]⁺, 77[C₅H₅]⁺; UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (lge): 210(4.71), 225(4.83), 289.5(5.06), 306.5(5.06)nm; IR ν_{\max}^{KBr} : 1680, 1615, 1590, 1510, 1505, 1450, 1250, 825, 770cm⁻¹; ¹H NMR(CD₃OD): δ 6.33, 7.62 (each 1H, d, J=16.0Hz, H- α , β), 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); ¹³C NMR(CD₃OD), δ 128.48(C-1), 130.93(C-2, 6), 116.65(C-3, 5), 163.14(C-4), 170.86(C=O), 115.48(C- α), 146.26(C- β), 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, 初称江措. 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