

苦玄参甙 A 和 B 的结构 (简报)

成桂仁 金静兰 文永新

甘立宪 陈毓群

(广西植物研究所, 桂林)

(中国科学院上海有机化学研究所)

从苦玄参 (*Picria fel-terrae* Lour.) 抗癌有效的 B 部分, 分离出二种新四环三萜甙, 称苦玄参甙 A 和 B (*Picfelterraenin* A 和 B)。经元素分析确定其分子式为 $C_{41}H_{62}O_{13}$ 和 $C_{42}H_{64}O_{14}$ 。二者的 IR 均有羟基 (3420cm^{-1})、羰基 (1685cm^{-1})、与羰基共轭的双键 (1585cm^{-1}) 及强的 C—O 伸缩振动吸收峰 ($1160-950\text{cm}^{-1}$)。二者 $UV\lambda_{\text{max}}$ 261nm。二者分别经强酸水解, 用纸层析和薄层析鉴定均产生相同的甙元—苦玄参甙元 1 (1); 但所产生的糖不同, A 产生木糖和鼠李糖, 而 B 产生 D-葡萄糖和鼠李糖。A 和 B 经缓和水解, 分别得到次生甙 D (D) 和 E (E)。D 经酸解产生 1 和木糖。E 经酸解产生 1 和葡萄糖。综上所述, 可说明 A 是 1 的鼠李糖基木糖甙, 而 B 是 1 的鼠李糖基葡萄糖甙。

D 和 E 的 CI—MS M^- 分别为 m/z 616 和 646, 经元素分析确定其分子式分别为 $C_{35}H_{52}O_9$ 和 $C_{36}H_{54}O_{10}$ 。D 和 E 的 CI—MS 均有 m/z 519 ($D: M + 35 - 132$)⁻ ($E: M + 35 - 162$)⁻ 的碎片离子峰, 这些都符合 D 和 E 的计算值。

D 和 E 的乙酰化物 D—AC (D') 和 E—AC (E') 的 IR 均无羟基吸收峰。二者的 CI—MS M^- 分别为 m/z 784 和 m/z 856, 经元素分析确定其分子式分别为 $C_{43}H_{70}O_{13}$ 和 $C_{46}H_{74}O_{15}$, 示 D 和 E 分别有四个和五个羟基被乙酰化。D' 的 CI—MS 有 m/z 561 的峰 [$M + 35 - (132 + 42 \times 3)$]⁻ 表明甙元部分有一个羟基被乙酰化并存在三乙酰木糖基团。E' 的 CI—MS 和 EI—MS 均有 m/z 331 的峰, 也表明存在四乙酰葡萄糖的碎片离子。D' 和 E' 的 $^1\text{H NMR}$ 在 1.92~2.06ppm 分别出现四个和五个 CH_3CO 的尖峰, 进一步证明 D 有四个羟基而 E 有五个羟基被乙酰化。

A 和 B 的乙酰化物 A—AC (A') 和 B—AC (B') 的 IR 均无羟基吸收峰。经元素分析确定其分子式分别为 $C_{53}H_{74}O_{19}$ 和 $C_{56}H_{78}O_{21}$ 。符合 A' 为六乙酰鼠李糖基木糖甙和 B' 为七乙酰鼠李糖基 D—葡萄糖甙的数据。二者的 $^1\text{H NMR}$ 在 δ 1.96~2.16 分别有六个和七个 CH_3CO 的峰, 也证明 A 有六个和 B 有七个可乙酰化羟基。A' 和 B' 均有 δ 1.2 (3H, d, $J = 6$) ppm 的峰, 为鼠李糖的甲基信号。在 D' 和 E' 的 $^1\text{H NMR}$ 中, $16\beta\text{-H}$ 的 δ 值为 4.92 (1 乙酰化物的 $16\beta\text{-H}$ 的 δ 值为 4.95), $3\beta\text{-H}$ 的 δ 值为 3.22 (1 的

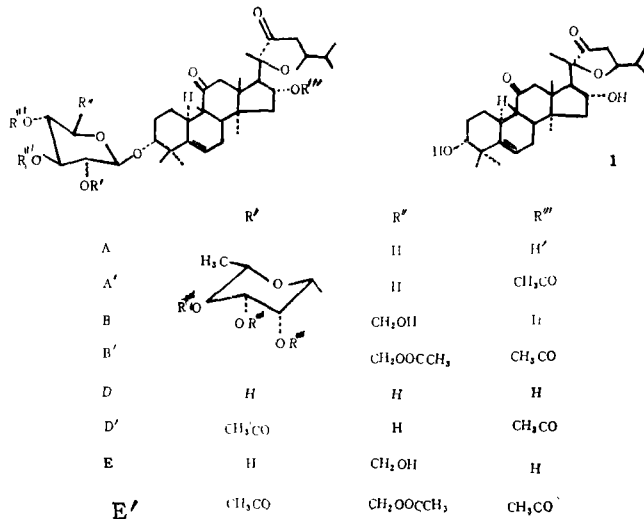
$3\beta\text{-H}\delta$ 值为3.25, 1的乙酰化物的 $3\beta\text{-H}$ 的 δ 值为4.50), 由此可以推定D'都E'的糖基均系连接在C-3位上。所以A与D的木糖残基和B与E的葡萄糖残基亦均系连接在C-3位。

比较1、A、B、D、E的 ^{13}C NMR, 五者都有甙元部分三十个碳的信号, 进一步证明四个甙的甙元均为1。A、B、D、E的 C_3 一位信号均较1的向低场位移6.5—7.4ppm, C_2 一位信号均较1的向高场位移4.2—4.5ppm, C_4 位信号均较1的向高场位移1.1~1.2ppm, 这是由于 C_3 位仲醇基经B—D—木糖化或B—D—葡萄糖化所产生的 α -效应和 β -效应所引起。四个甙的 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{17} 位信号均无变化, 也说明 $\text{C}_{18}\text{-OH}$ 都不连糖, 与 ^1H NMR所说明者一致。

A和B的 C'_2 信号较D和E的各向低场位移4.6和4.8ppm, 而 C'_1 和 C'_3 的信号较D和E的向高场位移1.7—1.8ppm和0.8—2.6ppm, 二者的鼠李糖C的位移值均无取代位移现象, 可说明鼠李糖为末端糖, 且以其 C'_1 位分别与 C'_2 位相连。A和

B的糖部分 ^{13}C NMR化学位移值均与已知同类型糖的数据相符。A经Hakomori法甲基化, 采用 HCl-MeOH 进行甲醇解, 在TLC和GC上分别出现与2, 3, 4—三甲氧基鼠李糖甲甙和3, 4—二甲氧基木糖甲甙标准品相同的 R_f 值和 R_t 。B经同法处理则出现与2, 3, 4—三甲氧基鼠李糖甲甙和3, 4, 6—三甲氧基葡萄糖甲甙标准品相同的 R_f 和 R_t 。由此可以进一步说明A是1的3—O—B—D〔1 \rightarrow 2吡喃鼠李糖基〕—吡喃木糖甙。B是1的3—O—B—D〔1 \rightarrow 2吡喃鼠李糖基〕—吡喃葡萄糖甙。

D是1的3—O—B—D吡喃木糖甙, E是1的3—O—B—D—吡喃葡萄糖甙。



**STUDIES ON THE CONSTITUENTS OF
PICRIA FEL-TERRAE LOUR.
THE STRUCTURE OF PICFELTERRAENIN A AND B**

Cheng Gui-ren Jin Jing-lan and Wen Yong-xin
(Cuangsi Institute of Boteny, Guilin)

Gan Li-xian and Chen Yu-qun
(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

Two triterpenoid glycosides named Picfelterraenin A and B have been isolated from *Picria fel-terrae* Lour. By mild hydrolysis, Picfelterraenin A and B furnish two secondary glycosides D and E respectively. They all have the same aglycone—Picfelterraegenin. On the basis of IR, UV, ^1H NMR, ^{13}C NMR, CI-MS, GC and chemical evidence, the structures of these new glycosides are established as follows: A: Picfelterraegenin 3-O-B-D (1 \rightarrow 2 rhamnopyranosyl) xylopyranoside, B: Picfelterraegenin 3-O-B-D (1 \rightarrow 2 rhamnopyranosyl) glycopyranoside, D: Picfelterraegenin 3-O-B-D xylopyranoside, E: Picfelterraegenin 3-O-B-D glucoside.