

· 化学成分 ·

亚贡叶的化学成分研究

邱鹰昆^{1,2}, 田芳¹, 窦德强^{1*}, 康廷国¹, 董锋³

(1. 辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116620; 2. 厦门大学医学院 药理学系, 福建 厦门 361005;

3. 珍奥集团, 辽宁 大连 116600)

摘要: 目的 研究新引种的抗糖尿病植物亚贡 *Sm allanthus sonchif olius* 叶的化学成分。方法 应用多种柱色谱方法进行分离和纯化, NMR 和 MS 等波谱解析化合物结构。结果 从亚贡叶的乙醇提取物中分离出6个化合物, 其结构分别鉴定为: 5, 8-二羟基-(5H, 8H)- β 紫罗兰醇(I)、对映-贝壳杉烷-3 β 16 β 17-三醇(II)、对映-贝壳杉烷-16 β 17-二醇-19-酸(III)、3, 4-二羟基苯甲醛(IV)、正二十五醇(V)和正二十八醇(VI)。结论 化合物II~VI均为首次从本植物中分离得到, 化合物I为首次发现的 β 紫罗兰醇型新化合物, 命名为亚贡醇(sonchifo l o l)。

关键词: 亚贡; 5, 8-二羟基-(5H, 8H)- β 紫罗兰醇; 贝壳杉烷

中图分类号: R 284 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253- 2670(2008)10- 1446- 03

Studies on chemical constituents from leaves of *Sm allanthus sonchif olius*Q U Ying-kun^{1,2}, T IAN Fang¹, D O U De-qiang¹, K A N G T ing-guo¹, D O N G Feng³

(1. College of Phamacy, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116620, China;

2. Department of Phamacy, Medical College, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Zhen Ao Co., Ltd., Dalian 116600, China)

Abstract: Objective To study the chemical composition from leaves of *Sm allanthus sonchif olius*. **Methods** Some chromatography methods were used in the isolation procedure, while the structures were detemined on the aids of NMR and MS spectral analyses. **Results** A new compound, together with five known compounds, was isolated from the ethanolic extract of the leaves. The new compound is characterized as 5, 8-dihydroxyl-(5H, 8H)- β ionol (I). Other compounds are obtained for the first time from the title plant and identified as *ent*-kaurane-3 β 16 β 17-triol (II), *ent*-kaurane-16 β 17-diol-19-oic acid (III), 3, 4-dihydroxybenzaldehyde (IV), 1-pentacosanol (V), and 1-octacosanol (VI), respectively. **Conclusion** Compounds I - VI are isolated from the plants of genus *Sm allanthus* for the first time. Compound I is a β ionol derivate firstly isolated from genus *Sm allanthus*. It is named as sonchifo l o l.

Key words: *Sm allanthus sonchif olius* (Poepp. & Endl.) H. Robinson; 5, 8-dihydroxyl-(5H, 8H)- β ionol; kaurane

亚贡 *Sm allanthus sonchif olius* (Poepp. & Endl.) H. Robinson, 原名 *Polym nia sonchif olia* Poepp. & Endl., 为菊科 *Sm allanthus* 属植物。亚贡 (yacon) 原生长于海拔 880~ 3 500 m 的安第斯山脉, 其根茎味甜, 可作为水果生吃, 是当地印第安人传统的块根食品。亚贡的种植现已遍布其他各洲, 20 世纪 80 年代亚贡从新西兰引种到了日本、意大利、德国、法国、捷克、韩国、巴西、俄罗斯等国, 近期被引种到我国, 主要在台湾、云南、海南、湖南、辽宁等地。亚贡的根茎中含有大量多酚、寡糖和纤维素类成分,

民间发现其具有抗氧化防衰老、促进肠蠕动、防止便秘等功能。近年来的研究还发现, 亚贡中的碳水化合物不为人体吸收, 属低热量食品, 因此很适合糖尿病人及减肥者食用。亚贡叶可加工成茶饮用, 有降压、降糖的功效。另外, 对消化道及循环系统疾病以及结肠癌都有一定的治疗作用^[1-3]。随着该植物在我国的引种成功, 其食用、保健与药用价值越来越受到关注, 本实验通过多种柱色谱从该植物叶的乙醇提取物中分离得到6个化合物, 经波谱方法分别鉴定为: 5, 8-二羟基-(5H, 8H)- β 紫罗兰醇(I)、对映-贝壳

* 收稿日期: 2008-02-15

作者简介: 邱鹰昆, 男, 辽宁中医药大学药理学博士。

* 通讯作者 窦德强 Tel: (0411)8754999-8019 E-mail: doudeqiang2003@yahoo.com.cn

杉烷-3 β -16 β -17-三醇(II)、对映-贝壳杉烷-16 β -17-二醇-19-酸(III)、3,4-二羟基苯甲醛(IV)、正二十五醇(V)和正二十八醇(VI)。化合物II~VI均为首次从该植物中分离得到,化合物I为新化合物,命名为亚贡醇(sonchifolol)。

1 仪器和材料

X-4 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); Bruker ARX-400 核磁共振仪, 测试溶剂为DM SO-d₆; Perseptive Biosystems 质谱仪(美国); Varian 215 型泵制备型液相色谱仪(美国), Alltech-uvis 200 型检测器(美国); Hypersil C₁₈ 色谱柱(5 μ m, 20 mm \times 300 mm, 大连依利特); 柱色谱用硅胶 200~300 目(青岛海洋化工厂)。亚贡 *S. sonchifolius* 的叶 2005 年 9 月由大连珍奥集团董锋高级工程师采自辽宁省鞍山市岫岩新甸镇大山村, 标本保存在辽宁中医药大学药教研室。

2 提取和分离

干燥的亚贡叶 5 kg 用 60% 乙醇提取 3 次, 合并提取液, 回收乙醇, 得到水混悬液, 再分别用氯仿、正丁醇萃取, 回收溶剂后得到氯仿部分 60 g, 正丁醇部分 40 g 及水溶部分 100 g。正丁醇部分上硅胶柱, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 得 10 个流份, 流份 1 上硅胶柱, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱得化合物 V (3.0 g)、VI (243 mg); 流份 7 上制备 HPLC (70% 甲醇为流动相, 270 nm 检测) 得化合物 I (9 mg); 流份 6 上 ODS 柱, 以甲醇-水梯度洗脱, 所得流份经硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱得化合物 II (21 mg)、III (32 mg) 和 IV (8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末, ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 245 [M + H]⁺ 和 267 [M + Na]⁺, HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 245.1744 [M + H]⁺, 确定该化合物的分子式为 C₁₃H₂₄O₆。在氢谱低场区仅有 1 个 sp² 杂化碳上质子信号: δ 6.23 (1H, d, J = 8.2 Hz) 推测分子中可能存在 >C=CH-CH₂- 的结构片段, 对应于碳谱中的信号 δ 154.84 和 126.27。在氢谱中还有两对前手性碳上质子的 4 组 dd 峰信号: δ 2.62 (1H, dd, J = 13.8, 5.7 Hz)、2.39 (1H, dd, J = 13.8, 6.1 Hz) 和 δ 2.09 (1H, dd, J = 13.1, 7.0 Hz)、1.96 (1H, dd, J = 13.1, 8.6 Hz), 说明分子中有 2 个亚甲基与次甲基相连。在氢谱的高场区有 4 个甲基信号, 其中 3 个为孤立甲基: δ 1.98 (3H, s), 1.33 (3H, s), 1.23 (3H, s); 另一个为与次甲基相连的甲基 δ 1.55 (3H, d, J = 6.4 Hz)。此外, 该化合物的氢谱中还有 3

组连氧次甲基质子信号: δ 5.43 (1H, dd, J = 8.2, 4.6 Hz), 4.57 (1H, m) 和 4.38 (1H, m)。在 ¹³C-NMR 和 DEPT 谱显示分子中有 4 个甲基, 2 个亚甲基, 4 个次甲基, 1 个连氧季碳 (δ 73.39) 和 1 个非连氧季碳 (δ 33.76) 存在。通过 ¹H-¹HCO₂SY 谱解析, 发现分子中存在以下两个结构片段: >C=CH-CH(OH)-CH(OH)-CH₃ 和 -CH₂-CH(OH)-CH₂-。以上结构片段可通过 HMBC 图谱中的相关峰相互连接起来, 其中与 3 个季碳的相关信号是关键, 即 H-7 烯氢 (δ 6.23) 与 C-1, 5, 6 (δ 154.84, 73.39, 37.18) 3 个季碳均有相关, 而 H-8 (δ 5.43) 仅与 δ 154.84 相关, 说明 C-1, 5 季碳连接在双键上。 δ 1.98 甲基氢与 C-5 季碳 (δ 73.39) 相关, 说明该甲基连接在 5 位; δ 1.33, 1.23 甲基氢与 C-1 季碳 (δ 37.28) 相关, 说明这两个甲基连接在 1 位。其他的 HMBC 相关见图 1。至此, 化合物的平面结构已经基本确定, 其相对构型可通过 NOESY 图谱确定: 由 H-7 烯氢与 11, 12 位-甲基的相关信号可确定双键的构型为 Z 型, 而与 11, 13 位甲基的氢信号相关, 说明这两个甲基在同侧; H-3 (δ 4.57) 与 12 位甲基氢信号相关, 说明这两组质子在环的另一侧。最后, 该化合物的平面结构及其环上的相对构型被确定, 即 5, 8-二羟基-(5H, 8H)- β -紫罗兰醇 [5, 8-dihydroxy-(5H, 8H)- β -ionol], 经文献检索, 未见报道, 是一新化合物, 其 NMR 数据归属如下。 ¹H-NMR (C₆D₆N) δ [2.09 (1H, dd, J = 13.4, 7.0 Hz) & 1.96 (1H, dd, J = 13.4, 8.6 Hz), H-2], 4.57 (1H, m, H-3), [2.62 (1H, dd, J = 13.8, 5.7 Hz) & 2.39 (1H, dd, J = 13.8, 6.1 Hz), H-4], 6.23 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-7), 5.43 (1H, dd, J = 8.2, 4.6 Hz, H-8), 4.38 (1H, m, H-9), 1.55 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-10), 1.33 (3H, s, H-11), 1.23 (3H, s, H-12), 1.98 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (C₆D₆N) δ 154.84 (C-6), 126.27 (C-7), 73.39 (C-5), 72.26 (C-8), 70.99 (C-9), 63.94 (C-3), 49.47 (C-4), 46.99 (C-2), 37.18 (C-1), 33.76 (C-11), 32.98 (C-13), 32.41 (C-12), 19.74 (C-10)。

化合物 II: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z 323 [M + H]⁺; ¹H-NMR (C₆D₆N, 400 MHz) δ [4.05 (1H, m) & 4.14 (1H, dd, J = 10.8 Hz), H-17], 1.20 (3H, s, H-18), 1.02 (3H, s, H-19), 1.02 (3H, s, H-20); ¹³C-NMR (C₆D₆N, 100 MHz) δ 81.6 (C-16), 78.2 (C-3), 66.5 (C-17), 57.0 (C-9), 55.4 (C-5), 53.9 (C-15), 46.1 (C-13), 44.7 (C-8), 42.6 (C-7), 39.4 (C-10), 39.3 (C-4), 39.1 (C-1), 37.7 (C-14),

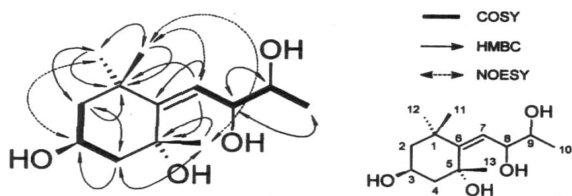


图1 化合物I的结构及其关键的 ^1H - ^1H COSY、HMBC和NOESY相关

Fig. 1 Structure of compound I and key correlation of ^1H - ^1H COSY, HMBC, and NOESY

28.9 (C-18), 28.2 (C-2), 26.8 (C-12), 20.7 (C-6), 18.8 (C-11), 18.1 (C-19), 16.3 (C-20)。核磁数据与文献值^[4]对照基本一致, 鉴定该化合物为对映-贝壳杉烷-3 β 16 β 17-三醇 (*ent*-kaurane-3 β 16 β 17-triol)。

化合物III: 白色无定形粉末, ESI-MS m/z 337 $[\text{M} + \text{H}]^+$; ^1H -NMR (CD_3N , 400 MHz) δ [4.05 (1H, m) & 4.14 (1H, dd, $J = 10.8$ Hz), H-17], 1.34 (3H, s, H-18), 1.18 (3H, s, H-20); ^{13}C -NMR (CD_3N , 100 MHz) δ 180.2 (C-19), 81.7 (C-16), 66.5 (C-17), 57.0 (C-5), 56.3 (C-9), 53.9 (C-15), 45.9 (C-13), 44.9 (C-8), 43.9 (C-4), 42.8 (C-7), 41.0 (C-1), 40.0 (C-10), 38.7 (C-3), 37.8 (C-14), 29.3 (C-18), 26.8 (C-12), 22.9 (C-6), 19.8 (C-2), 18.9 (C-11), 16.0 (C-20)。将上述波谱数据与文献值^[5]对照基本一致, 鉴定该化合物为对映-贝壳杉烷-16 β 17-二醇-19-酸 (*ent*-kaurane-16 β 17-diol-19-oic acid)。

化合物IV: 白色针晶, ESI-MS m/z 139 $[\text{M} + \text{H}]^+$; ^1H -NMR ($\text{DM SO}-d_6$, 400 MHz) δ 9.69 (1H, s, CHO), 7.26 (1H, dd, $J = 1.8, 8.0$ Hz, H-6), 7.22 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.90 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR ($\text{DM SO}-d_6$, 100 MHz) δ : 191.1

(CHO), 152.2 (C-4), 146.1 (C-3), 128.9 (C-1), 124.5 (C-6), 115.8 (C-5), 114.6 (C-2)。综合上述波谱数据, 结合氢谱、碳谱化学位移规律, 该化合物鉴定为 3, 4-二羟基苯甲醛 (3, 4-dihydroxy-benzaldehyde)。

化合物V: 白色蜡状物, ESI-MS m/z 369 $[\text{M} + \text{H}]^+$; ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 3.64 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-1), 2.61~0.91 (46H, m, H-2~24), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-25); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 63.1 (C-1), 22.6~33.8 (C-2~24), 14.1 (C-25)。综上可鉴定该化合物为正二十五醇 (1-pentacosanol)。

化合物VI: 白色蜡状物, mp 79~80, ESI-MS m/z 410 $[\text{M}^+]$; ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 3.64 (2H, $J = 6.6$ Hz, H-1), 1.25~1.6 (52H, brs, H-2~27), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-28); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 63.2 (C-1), 31.9 (C-2), 29.8, 29.6, 29.4, 29.3 (C-4~25), 25.8 (C-3), 22.7 (C-27), 14.2 (C-28)。以上波谱数据与文献对照基本一致^[6], 鉴定该化合物为正二十八醇 (1-octacosanol)。

参考文献

- [1] 金文闻, 余龙江, 孟思进, 等. 亚贡植物学及药理作用研究概况 [J]. 中草药, 2006, 37(4): 633-636.
- [2] National Research Council. *Lost Crops of the Incas. Little-known Plants of the Andes with Promise for World-wide Cultivation* [M]. Washington DC: National Academy Press, 1989.
- [3] Grau A. Yacon: A high productive root crop [A]. *New plants Dossier No. 9 Crop & Food Research Institute Internal Report* [C]. Invemay: Biodiversity Programme, 1993.
- [4] Li X, Zhang D Z, Onda M. *Ent*-kauranoid diterpenes from *Aritonisia sacrorum* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(3): 657.
- [5] Yamasaki K, Kohda H, Kobayashi T, et al. Structures of stevia diterpene-glycosides: Application of ^{13}C -NMR [J]. *Tetrahedron Lett*, 1976, 17(13): 1005.
- [6] 申向荣, 张德志. 枳椇子石油醚部位的化学成分研究 [J]. 广东药学院学报, 2006, 22(6): 594.

2009年《中国医药工业杂志》征订信息

《中国医药工业杂志》是由上海医药工业研究院主办的全国性医药科技刊物。本刊创刊于1970年, 是“中国期刊方阵”入选期刊, 化工、药理学中文核心期刊, 中国生物医学核心期刊, 中国科技核心期刊和中国科学引文数据库来源期刊, 曾获全国优秀科技期刊奖, 上海市优秀科技期刊奖。多年来一直入选“CA千刊表”, 并位于全国医药期刊的前列, 还被中国生物学文摘、中国药学文摘、中国化学文摘、*Analytical Abstracts* (分析文摘)、*Biological Abstracts* (生物文摘) 等中外数据库和文摘所收录。

主要栏目: 化学药物与合成技术、微生物药物与生物技术、中药与天然药物、药物制剂、药理与临床、药品分析与质控、制药装备与包装、综述与专论、实验技术、药物合成路线图解、管理与信息、有机合成文摘和生物技术文摘等。

本刊为月刊, 定价12元, 全年144元。邮发代号: 4-205。凡直接在我刊编辑部订阅的读者, 将赠送“药物综合数据库季刊”资料一份。免收邮寄费, 如有遗漏将免费补寄。

邮局汇款 地址: 上海市市西北京西路1320号, 邮编: 200040

银行汇款 开户银行: 上海银行新成支行 单位名称: 上海数图健康医药科技有限公司 帐号: 316492-00002086885

编辑部电话: (021) 62793151 E-mail: cjph@pharmad1.com

发行部电话: (021) 62899252 传真: (021) 62890581 发行联系人: 施厚权