

# 金翼黄芪甙 A 的化学结构和绵毛黄芪甙 XV 及 7,2'-二羟基-3',4'-二甲氧基异黄烷-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙二维核磁共振谱的研究

王惠康 何侃 徐宏喜 张志亮\* 王映芬\* 菊池 彻\*\* 手塚康弘\*\*

(上海中医学院中药系, 上海 200032; \*北京医科大学, 北京 100083; \*\*日本富山医科药科大学和汉药研究所, 日本富山)

**提要** 从金翼黄芪中分离出金翼黄芪甙 A(I), 绵毛黄芪甙 XV(II), 7,2'-二羟基-3',4'-二甲氧基异黄烷-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(III), 大豆皂甙 I, 胡萝卜甙及  $\beta$ -谷甾醇。I 为新化合物, 确定其结构为 3-O-[ $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)-D-木吡喃糖基]-环黄芪醇。并应用二维核磁共振相关谱对 II 和 III 的  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  化学位移信号进行了全面归属。

**关键词** 金翼黄芪; 金翼黄芪甙; 绵毛黄芪甙; 异黄烷; 二维核磁共振

金翼黄芪 (*Astragalus chrysopterus* Bunge) 系豆科紫云英属植物的一种<sup>(1)</sup>。在四川、云南等地作黄芪的代用品, 其化学成分未见研究。本文报道从金翼黄芪的根中分得 6 个化合物, 其中大豆皂甙 I、胡萝卜甙及  $\beta$ -谷甾醇经 IR, TLC 与标准品直接对照予以鉴定。

金黄芪甙 A(I), 白色粉末, IR 示有羟基 ( $3408\text{ cm}^{-1}$ ) 的存在, I 的  $^1\text{H}$ NMR 示有特征的环丙烷信号 ( $\delta_{\text{H}}$  0.28, 0.58, 各 1H, 均 d,  $J=3.5\text{ Hz}$ )。总皂甙碱水解和 I 的薄层酸水解得甙元, 经与标准品对照鉴定为环黄芪醇(IV)。I 经盐酸甲醇解后用 GC 鉴定其组成糖, 观察到 1:1 比例的 D-木糖和 L-鼠李糖。I 的  $^{13}\text{C}$ NMR 上观察到一分子木吡喃糖 ( $\delta_{\text{C}}$  105.9, 78.0, 79.4, 71.2, 66.8) 和一分子鼠李吡喃糖 ( $\delta_{\text{C}}$  101.9, 72.3, 72.4, 74.0, 69.7, 18.7)。FAB-MS 测得其分子量为 768。根据以上数据, 推定 I 为环黄芪醇甙元、连接一分子木吡喃糖和一分子鼠李吡喃糖的寡糖甙。

比较 I 和 IV 的  $^{13}\text{C}$ NMR (表 1), 仅见 C-3 产生了 9.9 ppm 的甙化位移, 因此推定木糖和鼠李糖都连接在甙元的 C-3 位上。已报道环黄芪醇 C-3 位连接 D-木糖时, 端基碳信号出现在  $\delta_{\text{C}}$  107 处<sup>(2)</sup>, 但 I 的该信号却向高场位移至  $\delta_{\text{C}}$  105.9, 同时木糖的 2' 位也由不连糖时的  $\delta_{\text{C}}$  75.1 向低场位移至  $\delta_{\text{C}}$  78.0, 根据其甙化位移, 推定应是木糖的 2' 位连接有一分子鼠李糖。

I 的  $^1\text{H}$ NMR 上, 木糖和鼠李糖的端基质子信号分别为  $\delta$  4.87 (1H, d,  $J=7.0\text{ Hz}$ ), 6.51 (1H, 宽 s), 根据这些偶合常数及  $^{13}\text{C}$ NMR 上鼠李糖 C-3', C-5'' 的位移值, 确定这二个糖的甙键构型分别为  $\beta$  和  $\alpha$  型<sup>(3)</sup>。

因此, 金翼黄芪甙 A(I) 的结构确定为 3-O-[ $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)-D-木吡喃糖基]-环黄芪醇。

II 鉴定为绵毛黄芪甙 XV, 曾由甘立宪等报道从新疆绵毛黄芪中分得<sup>(4)</sup>, III 为 7,2'-二羟基-3',4'-二甲氧基异黄烷-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙, 也曾从膜荚黄芪和梭果黄芪中分得过, 但都未对其氢和碳的 NMR 进行全面归属, 笔者运用  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  和远程  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  2DNMR 相关谱, 对 II 和 III 的  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  化学位移信号进行了全面归属, 其信号的多重度由 DEPT 实验决定。进一步用 NOE 差谱分析, 照射 3'-OCH<sub>3</sub> 上质子时, 2'-OH 上的质子具有明

本文于 1989 年 3 月 2 日收到。

本文为国家自然科学基金资助项目。

显著的增益,从而确定葡萄糖应连接在 7 位羟基上,结果见表 2 和表 3。

Tab 1. Some  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of astrachrynoside A (I) and cycloastragenol (IV) (Py-d<sub>5</sub>, ppm)

	Carbon No.	IV	I
Aglycone moiety	C-3	78.4	88.3
	5	54.0	51.8
	6	68.5	67.8
	16	73.6	73.3
	17	58.5	57.9
	20	87.4	87.1
	24	81.8	81.6
	25	71.4	71.4
3-O-β-D-Xylopra-nosyl moiety	C-1'		105.9
	2'		78.0
	3'		79.4
	4'		71.2
	5'		66.8
2'-α-L-rhamno-pyranosyl moiety	C-1''		101.9
	2''		72.3
	3''		72.4
	4''		74.0
	5''		69.7
	6''		18.7

Tab 2.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ NMR chemical shifts of astrasieversianin XV (II, Py-d<sub>5</sub>, ppm)

No.	$\delta_{\text{H}}$ (J, Hz)	$\delta_{\text{C}}$	$^1\text{H}$ -Signals correlated in terms of long-range coupling
1	1.53 (td, J=12, 3.5), 1.27 (dt, J=12, 3.5)	31.7 (t)	
2	1.94 (qd, J=12, 3.5), 2.25 (dq, J=12, 3.5)	29.8 (t)	
3	3.34 (dd, J=12, 3.5)	87.2 (d)	
4		42.6 (s)	29-H <sub>3</sub> , 30-H <sub>3</sub>
5	1.82 (d, J=7)	51.8 (d)	29-H <sub>3</sub> , 30-H <sub>3</sub> , 1-H
6	3.73 (td, J=7, 5)	77.0 (d)	
7	2.02 (td, J=14, 5), 2.14 (m)	32.4 (t)	
8	2.14 (m)	42.3 (d)	28-H <sub>3</sub> , 19-H <sub>2</sub>
9		21.0 (s)	
10		27.7 (s)	2-H <sub>2</sub>
11	1.55 ~ 1.57 (m), 1.62 ~ 1.67 (m)	26.1 (t)	
12	1.55 ~ 1.57 (m), 1.62 ~ 1.67 (m)	33.3 (t)	18-H <sub>3</sub>
13		45.2 (s)	17-H, 18-H <sub>3</sub> , 28-H <sub>3</sub>
14		50.0 (s)	12-H <sub>2</sub> , 18-H <sub>3</sub> , 28-H <sub>3</sub>
15	1.80 (dd, J=12.5, 6.5), 2.35 (dd, J=12.5, 8)	45.1 (t)	

Continue

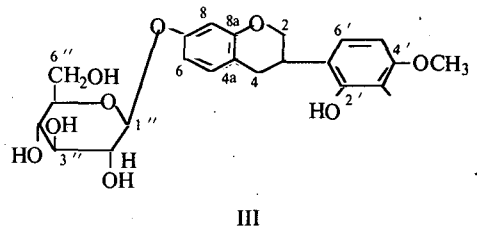
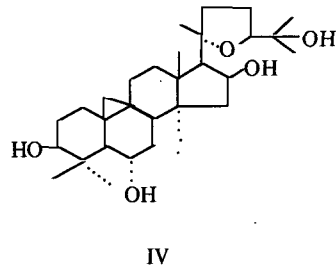
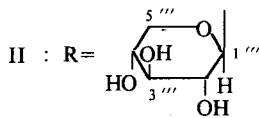
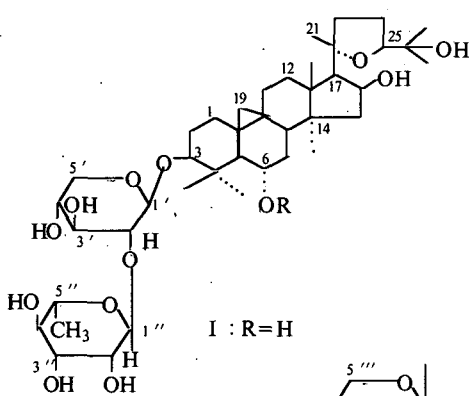
No.	$\delta_H$ (J, Hz)	$\delta_C$	$^1H$ -Signals correlated in terms of long-range coupling
16	5.04 (td, J=8, 6.5)	73.3(d)	
17	2.28 (d, J=8)	57.8(d)	18-H <sub>3</sub> , 21-H <sub>3</sub>
18	1.36 (s)	19.7(q)	17-H
19	0.06 (d, J=4), 0.60 (d, J=4)	24.8(t)	1-H
20		87.4(s)	17-H, 21-H <sub>3</sub>
21	1.29 (s)	28.4(q)	
22	1.64 (ddd, J=10.5, 5.5, 3), 3.10 (td, J=10.5, 9.5)	37.4(t)	
23	2.06 (qd, J=9.5, 3) 2.30 (ddt, J=10.5, 9.5, 5.5)	26.3(t)	
24	3.84 (dd, J=9.5, 5.5)	81.5(d)	26-H <sub>3</sub>
25		71.3(s)	26-H <sub>3</sub> , 27-H <sub>3</sub>
26	1.30 (s)	27.0(q)	27-H <sub>3</sub>
27	1.57 (s)	28.0(q)	26-H <sub>3</sub>
28	1.16 (s)	19.3(q)	7-H, 8-H, 15-H <sub>2</sub>
29	1.74 (s)	27.3(q)	30-H <sub>3</sub>
30	1.39 (s)	16.7(q)	29-H <sub>3</sub>
1'	4.71 (d, J=7.5)	105.6(d)	
2'	4.21 (t, J=7.5)	77.6(d)	
3'	4.11 (m)	79.2(d)	
4'	4.10 (m)	71.2(d)	
5'	3.57 (t, J=10), 4.27 (dd, J=10, 5)	66.6(t)	
1''	6.48 (s)	101.7(d)	
2''	4.78 (d, J=3)	72.2(d)	
3''	4.65 (dd, J=9, 3)	72.3(d)	
4''	4.30 (t, J=9)	74.0(d)	
5''	4.81 (dq, J=9, 6)	69.5(d)	
6''	1.70 (d, J=6)	18.5(q)	
1'''	4.74 (d, J=8)	105.5(d)	
2'''	3.93 (t, J=8)	75.2(d)	
3'''	4.07 (t, J=8)	78.1(d)	
4'''	4.14 (ddd, J=10, 8, 5)	70.8(d)	
5'''	3.63 (dd, J=11, 10), 4.28 (dd, J=11, 5)	66.6(t)	

Tab 3.  $^1H$ ,  $^{13}C$  NMR chemical shifts of isoflavane compound (III, DMSO- $d_6$ , ppm)

No.	$\delta_H$ (J, Hz)	$\delta_C$	$^1H$ -Signals correlated in terms of long-range coupling
1			
2	3.96 (t, J=10.5), 4.20 (ddd, =10.5, 3.5, 1.5)	69.2(t)	
3	3.36 (dddd, J=11, 10.5, 5, 3.5)	31.3(d)	2-H <sub>2</sub> , 4-H <sub>2</sub>
4	2.81 (ddd, J=16.5, 5, 1.5) 2.93 (dd, J=16.5, 11)	29.7(t)	
4a		115.7(s)	4-H <sub>2</sub> , 6-H, 8-H
5	7.00 (d, J=8.5)	130.0(d)	

Continue

No.	$\delta_H$ (J, Hz)	$\delta_C$	$^1H$ -Signals correlated in terms of long-range coupling
6	5.55 (dd, J=8.5, 2.5)	108.7 (d)	8-H
7		156.7 (s)	5-H
8	6.47 (d, J=2.5)	103.8 (d)	6-H
8a		154.5 (s)	2-H, 5-H, 8-H
1'		120.8 (s)	2'-OH, 5'-H
2'		148.1 (s)	3'-OCH <sub>3</sub> , 6'-H
3'		136.1 (s)	
4'		151.6 (s)	4'-OCH <sub>3</sub> , 5'-H, 6'-H
5'	6.46 (d, J=9)	103.1 (d)	
6'	6.78 (d, J=9)	121.4 (d)	
1''	4.76 (d, J=8)	100.7 (d)	2''-H <sub>2</sub>
2''	3.20 (dd, J=9, 8)	73.2 (d)	
3''	3.26 (t, J=9)	76.6 (d)	
4''	3.15 (t, J=9)	69.7 (d)	
5''	3.29 (ddd, J=9, 6, 2)	77.0 (d)	6''-H
6''	3.46 (dd, J=12, 6), 3.69 (dd, J=12, 2)	60.7 (t)	
3'-OCH <sub>3</sub>	3.69 (s)	60.2 (q)	
4'-OCH <sub>3</sub>	3.75 (s)	55.6 (q)	
2'-OH	8.95 (s)		



## 实 验 部 分

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定, 温度计未校正。红外光谱用 PU-9512 仪测定。 $^1H$ ,  $^{13}C$ NMR 谱用 JEOL JNM-GX400 仪测定, TMS 为内标。化合物 II 的  $^1H$ - $^1H$ COSY:  $SW_1=SW_2=3101.7$  Hz, 数据点  $2048 \times 512$ , 累加 8 次,  $SW_1$  和  $SW_2$  数字分辨率均为 3.03 Hz。 $^1H$ - $^{13}C$  COSY:  $^{13}C$  谱宽 ( $SW_1$ ) 9208.1 Hz, 谱宽 ( $SW_2$ ) 2700.0 Hz, 数据点  $2048 \times 512$ , 累加 104 次,  $SW_1$  和  $SW_2$  数

字分辨率分别为 8.99 和 10.55 Hz。long-range  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  COSY:  $^{13}\text{C}$  谱宽 ( $\text{SW}_1$ ) 9208.1 Hz,  $^1\text{H}$  谱宽 ( $\text{SW}_2$ ) 2700.0 Hz, 数据点  $2048 \times 512$ , 累加 168 次, 强调观察的远程偶合常数为 10 Hz,  $\text{SW}_1$  和  $\text{SW}_2$  字分辨率为 8.99 和 10.55 Hz。化合物 III 的  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY:  $\text{SW}_1 = \text{SW}_2 = 1750.1$  Hz, 数据点  $2048 \times 512$ , 累加 8 次,  $\text{SW}_1$  和  $\text{SW}_2$  数字分辨率均为 1.17 Hz。 $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  COSY:  $^{13}\text{C}$  谱宽 ( $\text{SW}_1$ ) 13513.5 Hz,  $^1\text{H}$  谱宽 ( $\text{SW}_2$ ) 1750.0 Hz, 数据点  $2048 \times 256$ , 累加 96 次,  $\text{SW}_1$  和  $\text{SW}_2$  数字分辨率分别为 13.20 和 13.67 Hz。long-range  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  COSY:  $^{13}\text{C}$  谱宽 ( $\text{SW}_1$ ) 13513.5 Hz,  $^1\text{H}$  谱宽 ( $\text{SW}_2$ ) 2600.0 Hz, 数据点  $2048 \times 512$ , 累加 240 次, 强调观察的远程偶合常数为 10 Hz,  $\text{SW}_1$  和  $\text{SW}_2$  数字分辨率分别为 11.22 和 10.16 Hz。FAB 质谱用 VG-7070EHF 仪测定。元素分析用 Carlo Erba M D 1106 仪测定。比旋光度用 JASCO DIP-300 自动旋光仪测定。气相色谱用 GC-9A 仪测定。柱层析载体用 Bondapak  $\text{C}_{18}$  反相硅胶及上海五四化学试剂厂出品的硅胶 (100 ~ 200 目)。薄层和反相薄层用 Merck 公司的预制板, 1%  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液作显色剂。金翼黄芪购自四川理塘地区药材公司。

### 一. 提取及分离

取金翼黄芪 14 kg, 粉碎后用 95% EtOH 渗漉, 蒸去 EtOH, 加 5 倍量的 MeOH, 滤去沉淀, 蒸去 MeOH, 加入  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $n\text{-BuOH}$  萃取, 残留物用 Bondapak  $\text{C}_{18}$  反相硅胶柱层析,  $\text{H}_2\text{O}$ , 50% EtOH, 95% EtOH 洗脱, 取 50% EtOH 总皂甙部分 73.6g, 硅胶柱层析,  $\text{CHCl}_3 - \text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$  (7 : 3 : 1, 下层), (6 : 4 : 1) 反复洗脱得 I 70 mg, II 760 mg, III 140 mg, 大豆皂甙 I 1.5 g, 胡萝卜甙 210 mg,  $\beta$ -谷甾醇 250 mg。

### 二. 鉴定

I 白色粉末, mp 204 ~ 206  $^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} + 116^{\circ}$  (c 0.16, MeOH)。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3431, 2973, 1721, 1633, 1259, 1045。FAB-MS  $m/z$ : 769 ( $\text{M} + \text{H}$ ), 元素分析:  $\text{C}_{41}\text{H}_{68}\text{O}_{13}$  (计算值 % C, 64.04; H, 8.91; 实测值 % C, 64.22; H, 8.89)。 $^1\text{H}$ NMR (Py- $d_5$ )  $\delta_{\text{H}}$  ( $\rho\text{pm}$ ): 0.28, 0.58 (各 1H, 均 d,  $J = 3.5$  Hz, 19-H), 1.01, 1.30, 1.31, 1.41, 1.49, 1.57, 1.94 (各 3H, 均 s,  $7 \times \text{CH}_3$ ), 1.72 (3H, d,  $J = 6.1$  Hz, 6''-H), 3.08 (1H, td,  $J = 11.5, 8$  Hz, 22-H), 3.55 (1H, dd,  $J = 11.6, 4.6$  Hz, 3-H), 3.77 (1H, td,  $J = 9.4$  Hz, 6-H), 3.77 (1H, dd,  $J = 10.5$  Hz, 24-H), 4.87 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, 1'-H), 6.51 (1H, br, s, 1''-H)。 $^{13}\text{C}$ NMR 见表 I。

I 的碱水解 取 I 900 mg, 置于 5% NaOH 的  $n\text{-BuOH}$  溶液 40 ml, 回流 70 h, 将反应物倒入水中, 以  $n\text{-BuOH}$  萃取, 蒸去  $n\text{-BuOH}$ , 硅胶柱层析, EtOAc—石油醚 (3 : 2) 洗脱得 IV, 重结晶得 55 mg, 经 IR, TLC 与标准品对照, 鉴定为环黄芪醇。

I 的薄层酸水解 取 800 ml 烧杯倒入 con. HCl 5 ml, 杯底放一支持物, 将点有 I 样品的硅胶板放在支持物上, 杯口覆盖双层滤纸和塑料薄膜, 并使其密闭。将烧杯置 60  $^{\circ}\text{C}$  水浴中反应 40 min, 取出硅胶板, 点上标准品, 分别用  $n\text{-C}_6\text{H}_{12} - \text{EtOAc}$  (1 : 5), 石油醚—EtOAc (1 : 4) 和  $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{CHCl}_3 - \text{Me}_2\text{CO}$  (1 : 1 : 2) 展开, 鉴定其元为环黄芪醇。

I 的 HCl—MeOH 解 取 I 50 mg 加 9% HCl 的 abs. MeOH 溶液 5 ml, 油浴回流 2 h, 加入  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  中和至中性, 过滤, 减压蒸去溶剂, 加入 abs.  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$  1 ml,  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{NH}$  5 ml, 放置过液进行 GC 测定, (条件: 柱 2 m  $\times$  3 mm, 2% SE-30, 柱温 170  $^{\circ}\text{C}$ , 进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ , 检测器温度 250  $^{\circ}\text{C}$ , 载气  $\text{N}_2$ , 流速 60 ml/min),  $t_{\text{R}}$ : 木糖甲甙 10'04'', 10'99'', 鼠李糖甲甙 7'29''。

II 白色针状结晶, mp 202 ~ 204  $^{\circ}\text{C}$ , IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3368, 2935, 1634, 1447, 1367,

1044,973,896。<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C NMR 见表 2。

III 白色针状结晶, mp 161 °C, IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3324, 2932, 1619, 1589, 1506, 1464, 1425, 1326, 1292, 1262, 1222, 1168, 1073, 1027, 894, 829, 797。<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C NMR 见表 3。

大豆皂甙 I 白色粉末, mp 220 ~ 224 °C, IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3357, 2940, 1618, 1589, 1506, 1463, 1426, 1323, 1292, 1261, 1222, 1202, 1168, 1094, 1073, 1028, 887, 829。

大豆皂甙 I 的酸水解 取大豆皂甙 I 110 mg, MeOH 10 ml 溶解, 加入苯 10 ml, 9% HCl 的 abs. MeOH 溶液 5 ml, 水浴回流 10 h, 分出 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 层, 5% NaHCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O 洗涤, abs. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 蒸去 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 残留物经硅胶柱层析, EtOAc—n—C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (4 : 1) 洗脱, 得大豆皂甙元 B 34 mg, mp 255 ~ 257 °C, IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3375, 2959, 2940, 2865, 1456, 1042。

胡萝卜甙及 β-谷甾醇经 IR, TLC 与标准品直接对照予以鉴定。

致谢 生药品种由上海医科大学载金瑞先生鉴定, 本院测试中心毛泉明, 叶福楠, 史丹心代测红外、旋光和元素分析。

### 参 考 文 献

1. 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编. 上册. 北京: 人民卫生出版社, 1975: 761.
2. Kitagawa I, et al. Saponin and saponogenol chemical constituents of Astragali Radix, the root of *Astragalus membranaceus* Bunge. *Chem Pharm Bull* 1983; 31: 689.
3. 田中治. Application of <sup>13</sup>C-nuclear magnetic resonance spectrometry to structure studies on glycosides; Saponins of *panax* spp. and natural sweet glycosides. *药学雜誌* 1985; 105: 323.
4. Gan LX, et al. Astrasieversianins IX, XI and XV, Cycloartane derived saponins from *Astragalus sieversianus*. *Phytochemistry* 1986; 25: 1437.

## THE STRUCTURE OF ASTRACHRYSOSID A AND THE STUDY OF 2D-NMR ON ASTRASIEVERSIANIN XV AND 7,2'-DIHYDROXY-3',4'-DIMETHOXY-ISOFLAVANE-7-O-β-D-GLYCOSIDE

HK Wang, K He, HX Xu, ZL Zhang\*, YF Wang\*, T Kikuchi\*\* and Y Tezuka\*\*

(Shanghai College of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 200032; \* Beijing Medicinal University, Beijing 100083, \*\* Wakan Yaku (Oriental Medicines) Institute, Toyama Medical and Pharmaceutical University, Toyama, Japan)

**ABSTRACT** Six compounds were isolated from the root of *Astragalus chrysopterus* Bunge. One of them was identified as a new triterpenoid glycoside, named astrachryoside A. Its structure was elucidated as 3-O-[α-L-rhamnopyranosyl (1 → 2) β-D-xylopyranosyl]-cycloastragenol on the basis of physicochemical evidence and chemical reactions. The others were shown to be known compounds, astrasieversianin XV (II), 7,2'-dihydroxy-3',4'-dimethoxy-isoflavane-7-O-β-D-glucoside (III), soyasaponin I, daucosterol and β-sitosterol. Full assignment of the chemical shift signals of II and III were established by various 2D-NMR techniques.

**Key words** *Astragalus chrysopterus*; Astrachryoside; Astrasieversianin; Isoflavane; 2D-NMR