

思茅藤的化学成分研究

金岐端 木全章

《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 从思茅藤 (*Epigynum auritum* (Schneid.) Tsiang et P. T. Li) 的茎皮中分离到一个新的化合物, 命名为思茅藤甙 (Epigeoside) I 和已知化合物 II。通过光谱分析和化学反应证明, 其结构为 I (+)-儿茶素-3-O- α -D-葡萄糖吡喃糖 (1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 ((+)-catchin--3-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside; II β -谷甾醇 β -D-葡萄糖甙 (β -sitosterol- β -D-glucoside)。

关键词 思茅藤, 二糖甙, (+)-儿茶素, 夹竹桃科

思茅藤 (*Epigynum auritum* (Schneid.) Tsiang et p. T. Li) 系夹竹桃科思茅藤属植物, 采集于云南省勐腊县小勐仑。该植物为我国独属独种^[1]。该植物的化学成分未见报导。(+) -儿茶素有抗脂肪肝、抗癌和Vp作用^[2]。为弄清该植物的化学成分, 我们对该植物进行研究。

结果与讨论

思茅藤甙 (Epigeoside) I 为无色粉末, mp 155—158.5 $^{\circ}$ C, $[\alpha]_D^{20} + 65.7^{\circ}$ (C = 0.35, MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} nm:

227, 280 有吸收。IR $_{KBr}^{cm^{-1}}$: 3450, 3380 显示强而宽的吸收, 1626, 1572, 和 1488 为芳环吸收, 1195, 1160, 1080 (甙键)。质谱的碎片系列中出现 m/z: 289, 163, 152, 139, 123, 110。¹H NMR (CDCl₃): 4.10 (1H, dd, J = 10, 5 Hz, 3a--H), 4.85 (1H, d, J = 10 Hz, 2a--H),

5.80--7.10 (5H, m, aromatic), 4.45 (1H, d, J = 7.6 Hz, anomeric H) 4.68 (1H, d, J = 3.5 Hz, anomeric H)。其中大的偶合常数指出是 β -构型; 小的偶合常数是典型的 α -构型^[3]。¹³C NMR 提供了具有 15 个碳原子的甙元和 12 个碳原子的糖的信息 (见表 1)。糖的两个端基碳信号出现在 97.5 和 99.0 ppm, 前者稍偏高场, 可以指定为内侧糖与甙元 C₃-OH 相连的端基碳上, 后者可以指定为末端糖的端基碳。为确定两个糖之间的连结方式, 将糖部分的信号与甲基葡萄糖甙^[4]和许多葡萄糖二糖甙^[4]进行比较, 根据 T. Usui et al^[6]所指出的 1,6 连接的葡萄糖二糖甙的 C-6 的化学位移与单个葡萄糖二糖甙的化学位移要向高场移动 7-8 ppm。通过质子去偶裂分成三重峰的二个信号中, 其中一个为 δ 69.1 ppm, 可指定为与末端葡萄糖基相连的内侧葡萄糖吡喃糖甙的 C-6 位上, 而 δ 61.5 ppm 可指定为末

收稿日期: 1990年5月21日

端糖的C-6位上。将I用硫酸水解,所得甙元,其IR与(+)-儿茶素叠合;所得糖做成TMS衍生物与已知葡萄糖-TMS衍生物保留时间一致。

根据以上实验结果,我们推定思茅藤甙的结构为(+)-儿茶素-3-O- α - β -葡萄糖吡喃糖(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖吡喃糖甙((+)-catchin-3-O- α -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside)。

实验部分

熔点用微量熔点仪测定,未校正。IR用Perkin-577仪测定。质谱用 Finnigan-5410型仪测定。核磁共振用 Bruker Am-400型仪测定。比旋光度用 Jasco-20C仪测定。气相色谱用岛津GC-9A仪测定,分析条件:色谱柱系用SE-54石英毛细管柱,柱长30m,柱温90 $^{\circ}$ C,汽化温度200 $^{\circ}$ C,检测FID。薄层层析和柱层析用的硅胶均为青岛海洋化工厂产品。展开剂A CHCl_3 -MeOH (95:5, v/v), B. CHCl_3 -MeOH (90:10, v/v); 反相柱层析用RP-8 (E. Merck), 为吸附剂,薄层层析用 HPLC-Fertigplatten (RP-8, E. Merck), 展开剂用 C. MeOH- H_2O (70:30, v/v), MeOH- H_2O (40:20, v/v)。用浓硫酸-无水乙醇 (2:8, v/v) 喷雾烘干显色。

一、提取与分离

称取思茅藤茎皮干粉3Kg, 用甲醇回流提取三次, 每次2—3小时, 合并提取液, 减压回收甲醇, 得棕色提取物98g。用石油醚(60—90 $^{\circ}$ C)分三次回流脱脂, 再用丙酮提取, 回收丙酮, 得粗甙91g, 经硅胶柱层析, 继而分别用A、B洗脱, 从A洗脱部分中分得化合物I, 1.5g粗品, 从B的洗脱液中得到化合物I 5g粗品,

再经硅胶柱层析和反相柱层析, 得I的纯品0.2g, 得率0.0067%。

二、结构鉴定

I思茅藤甙 (Epigeoside) 为无色粉末状物, 经HPLC仪检查为一单峰, 用反相板检查仅为一个褐色斑点, mp155—158.5 $^{\circ}$ C, $[\alpha]_D^{20} + 65.7^{\circ}$ (C = 0.35, MeOH)。EI-MS测得m/z 614[M] $^+$, 元素分析, $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{16}$; 实验值(%): C 52.77, H 5.54; 计算值(%): C 52.54, H 5.41。UV $_{\text{MeOH}}^{\text{MeOH}}$ nm: 227 and 280。

IR $_{\text{MeOH}}^{\text{KBr}}$ cm: 3450, 3380, 1626, 1572, 1488, 1195, 1160, 1080。IHMR (400MHZ, CDCl_3 , TMS内标): δ 4.10 (1H, dd, J = 10, 5Hz, 3a-H), 4.85 (1H, d, J = 10Hz, 2a-H), 5.80 (1H, d, J = 2.5Hz, 6-CH), 6.20 (1H, d, J = 2.5Hz, 8-CH), 6.70 (1H, d, J = 2.5Hz, 2'-CH), 7.10 (1H, dd, J = 8.5, 2.5Hz, 5'-CH), 6.70 (1H, dd, J = 8.5, 2.5Hz, 6'-H), 4.45 (1H, d, J = 7.6Hz, anomeric H), 4.75 (1H, d, J = 3.5Hz, anomeric H)。 ^{13}C NMR数据见表1。取25mg思茅藤甙溶于40ml甲醇中, 加入2NH $_2$ SO $_4$, 加热回流4小时, 冷却后通过20克弱碱性阴离子交换树脂 (Lonemausta uscher III E. Merck) 柱, 用甲醇洗脱, 蒸去大部分甲醇, 加入少量水, 用乙酸乙酯萃取, 得粗甙元用 CHCl_3 -MeOH (98:2) 柱层析洗脱, 得纯品, 与(+)-儿茶素标品混溶不下降, 红外光谱叠合。蒸干残液后, 加入TMS试剂, 做成糖TMS衍生物与葡萄糖的TMS衍生物, 经(GLC)比较, 其峰形和相应出峰时间一致。

表1 思茅藤贰¹³CNMR的化学位移
(Table 1 ¹³CNMR chemical shifts of Epigeoside(ppm, CDCl₃))

No.	C	I	L. V. [6]
Aglycone moiety			
2.		82.0	82.0
3.		73.5	67.9
4.		28.1	28.3
5.		156.7	156.6
6.		95.6	95.6
7.		156.6	156.3
8.		95.6	95.6
9.		156.2	156.3
10.		100.1	100.9
1'		131.5	131.5
2'		115.6	115.6
3'		145.5	145.5
4'		145.5	145.5
5'		116.6	116.7
6'		119.1	120.3
inner glucose			
1.		97.5	
2.		73.4	
3.		71.1	
4.		70.6	
5.		72.3	
6.		69.1	
terminal glucose			
1.		99.0	
2.		73.4	
3.		71.1	
4.		70.6	
5.		72.3	
6.		61.5	

L. V.是 (+)-儿茶素的文献值

I 将分得的化合物用甲醇重结晶两次,得一白色粉末固体, mp282 —

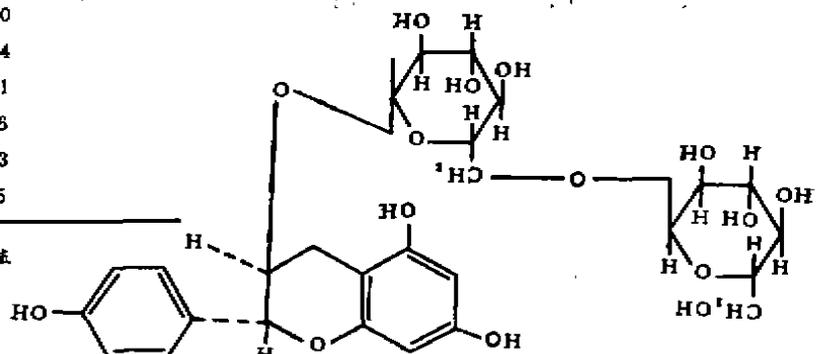


Fig. 1 The structure of Epigeoside.

285℃ (分解), 与已知物混熔不下降, 二者红外光谱叠合, 故 I 为β-谷甾醇-β-D-葡萄糖甙 (β-sitosterol-β-D-glucopyranoside) .

参考文献

[1] 中国种子植物科属词典 (修订本), 科学出版社, 1982年, 179.
 [2] 北京医学院等主编, 中草药成分化学, 人民卫生出版社, 1980: 258.
 [3] Lemieux, R.S., Stevens, J. D., Can. J. Chem., 44, 249.
 [4] Gorin, P. A. J., Mazurek, M., Can. J. Chem., 53, 1212, (1975).
 [5] Usui, T., Yamaoka, N., Matsuda, K., Tuzimura, K., Sugiyama, H., Seto, S., J. Chem. Soc. (perkin I), 2425, (1973).
 [6] Czochanska, Z., Foo, L. Y., Newman, R. H., Porter, L. J., J. Chem. Soc., perkin trans I, 2278(1980) .

STUDY ON CONSTITUENTS FROM EPIGYNUM AURITUM

Jin Qiduan, Mu Quanzhang

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany,
Academia Sinica, Kunming 650204)

Abstract

A new glycoside, Epigeoside, and known compound β -sitosterol- β -D-glucopyranoside were isolated from the rhizomes of *Epigynum auritum* (Schneid.) Tsiang et p. T. Li (Apocynaceae). The structure of Epigeoside has been deduced on the basis of spectral analysis and chemical reactions as (+)-catchin-3-O- α -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside.

Acid hydrolysis of Epigeoside with 2N H₂SO₄ to afford an aglycone, which was identified by comparison with (+)-catchin and glucose as a sugar, which was identified by gas-liquid chromatograph (GLC) comparing with authentic sample of glucose-TMS derivative.

Key words *Epigynum auritum* (Schneid.) Tsiang et P. T. Li, Epigeoside - I, (+)-catchin