维普资讯 http://www.cqvip.com

思茅藤甙类成分研究 *

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）

提要 从思茅藤[*Epigynum auritum*（Schneid.）Tsiang et P.T.Li]的茎皮中分离到胡萝卜甙(daucosterol)(Ⅰ)和一个新化合物(Ⅱ)，命名为思茅藤甙(epigeoside)。经光谱分析和化学反应证明，Ⅱ的结构为儿茶素-3-O-α-L-鼠李吡喃糖(1→4)-β-D-葡萄吡喃糖(1→6)-β-D-葡萄吡喃糖甙[catechin-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1→4)-β-D-glucopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside]。

关键词 思茅藤；儿茶素；思茅藤甙；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，产于云南省勐腊县小勐仑境内。该种植物为我国该属独种。当地傣族群众用其茎皮入药，具清热、解毒和止痛等功效，其化学成分未见报道。为弄清该植物的化学成分，我们对其化学成分进行了研究。从乙醇粗提物的丙酮溶解部分分离到化合物Ⅰ和Ⅱ。Ⅰ的熔点和IR光谱数据和已知胡萝卜甙的一致。从Ⅱ的酸水解部分分离到儿茶素并检出糖。儿茶素具有抗脂肪肝、抗癌和Vp作用[1]。

思茅藤甙(epigeoside，Ⅱ)为无色粉末，mp 165～168℃，$[\alpha]_D^{20}$ -32.5°(c 1.05，MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε)：227(4.31)，282(3.05)。IR(KBr)cm^{-1}：3400，3380显示强而宽的羟基吸收，1610，1520示有芳环，1125，1060为甙键吸收。MS碎片离子出现m/z：289，125，139，123，110，147，309，471。^{1}HNMR($CDCl_3$) δ：4.45(1H，ddd，J=11，10，5 Hz，3-αH)，4.85(1H，d，J=10 Hz，2-βH)，5.80(1H，d，J=10 Hz，5′-H)，6.75(1H，dd，J=10，2 Hz，6′-H)，7.10(1H，d，J=2 Hz，2′-H)，7.30(1H，d，J=2 Hz，6-H)，7.80(1H，d，J=2 Hz，8-H)，4.50(1H，br.s，Rha.anomeric H)，4.58(1H，d，J=7.8 Hz，Glu.anomeric H)，4.58(1H，d，J=7.8 Hz，Glu.anomeric H)，端基质子的偶合常数和峰形，提示葡萄糖为β构型，鼠李糖为α-构型。比较^{13}CNMR谱可以看出，甙元$C_3-\delta_c$值为67.3，甙化后C_3-的化学位移向低场移动6.2 ppm，而C_5-OH的δ_c值156.7为芳环碳上连有OH的正常值，而非甙化值，故糖链不连在C_5-OH上。Ⅱ的^{13}CNMR在94～106的范围内出现δ 95.2，102.5，104.7三个糖链端基C的信号[2,3]，提示Ⅱ的糖链部分是由三分子糖组成(见表1)。Ⅱ的酸水解液经纸层析检查并与已知糖对照，证明有葡萄糖和鼠李糖；将糖作成TMS衍生物，经GC比较，峰形和保留时间亦一致。将Ⅱ中糖部分的^{13}CNMR数据与1-甲基-β-D-葡萄吡喃糖甙及1-甲基-α-L-鼠李吡喃糖甙比较，发现化合物Ⅱ中有两组信号与葡萄糖对应，一组信号与鼠李糖对应。显示化合物Ⅱ中含有两分子葡萄糖和一分子鼠李糖。根据鼠李糖信号中未发现甙键位移效应，而在葡萄糖信号中，一组于6位存在

本文于1990年6月6日收到。

* 开放实验室基金资助课题

维普资讯 http://www.cqvip.com

位移效应，另一组于4位有位移效应，说明鼠李糖可能位于糖链的末端，而两分子葡萄糖则以1，4和1，6两位连接在于糖的内侧。Ⅱ经部分水解后，用乙酸乙酯萃取，经纯化得化合物Ⅱa，mp 134～137℃，$[\alpha]_D^{20}$ −26.5°（c 0.45，MeOH），UV λ_{max}^{MeOH} nm（log ε）：227（4.31），282（3.05），IR（KBr）cm^{-1} 3400，3380，1610，1521，1124，1061。Ⅱa的^{13}CNMR与原甙（Ⅱ）比较，原来与鼠李糖连接的葡萄糖C_4 δ_c 78.3向高场移动到δ_c 71.4，而C_6仍为61.4。证明鼠李糖与葡萄糖的连接位置为1→4，水溶液部分检出鼠李糖。Ⅱa的全部水解经纯化后得化合物Ⅱb。MS m/z为290的分子离子峰。Ⅱb的IR与儿茶素叠合，混熔不下降，水溶液部分检出葡萄糖。Ⅱ的MS m/z：147（rhamnose），309（rhamnose－glucose）及471（rhamnose－glucose－glucose），证实了鼠李糖为末端糖的推论。再与已知糖链（Glc 6⇄1 Glc 4⇄1 Rhe）Ⅲ的^{13}CNMR[4]对照发明，化合物Ⅱ的糖体的^{13}CNMR数据与之相吻合。由此推定，Ⅱ的糖体连接顺序与已知糖链Ⅲ的连接顺序一致。

根据以上实验结果，化合物Ⅱ的结构为：儿茶素－3－O－α－L－鼠李吡喃糖－（1→4）－β－D－葡萄吡喃糖－（1→6）－β－D－葡萄吡喃糖甙（catechin－3－O－α－L－rhamnopyranosyl－（1→4）－β－D－glucopyranosyl－（1→6）－β－D－glucopyranside）（见图1）。

Tab 1. Chemical shifts of ^{13}CNMR of epigeside Ⅱ

Carbon		Ⅱ	Ⅱa	Catechin[5]	Carbon		Ⅱ	Ⅱa	Ⅲ
Aglycone moiety					Suger moiety				
	2	82.0	82.5	82.0	Glu (inner)	1	95.2	95.0	95.2 (96.1)
	3	73.5	73.0	67.3		2	73.9	73.2	73.8 (73.8)
	4	28.1	28.3	28.3		3	78.4	78.4	78.4 (78.4)
	5	156.7	156.1	156.6		4	70.6	70.6	70.5 (70.7)
	6	95.6	95.2	95.7		5	76.8	76.8	76.3 (76.4)
	7	156.6	156.1	156.6		6	69.5	69.0	69.2 (69.3)
	8	95.6	95.2	95.6					
	9	156.2	156.0	156.3	Glu	1	104.7	104.3	104.7 (104.8)
	10	100.1	100.0	100.9		2	75.1	75.4	75.2 (75.2)
	1′	131.5	130.8	131.5		3	76.4	76.1	76.9 (76.4)
	2′	115.6	115.0	115.7		4	78.3	71.4	78.4 (78.0)
	3′	145.5	145.0	145.6		5	77.9	77.0	77.8 (77.1)
	4′	145.5	145.0	145.5		6	61.4	61.4	61.6 (61.2)
	5′	116.6	116.6	116.7					
	6′	119.1	119.0	120.3	Rha (terminal)	1	102.5		102.5 (102.7)
						2	72.3		72.5 (72.7)
						3	72.1		72.3 (72.6)
						4	73.8		73.8 (73.8)
						5	70.2		70.2 (70.2)
						6	18.3		18.3 (18.4)

维普资讯 http://www.cqvip.com

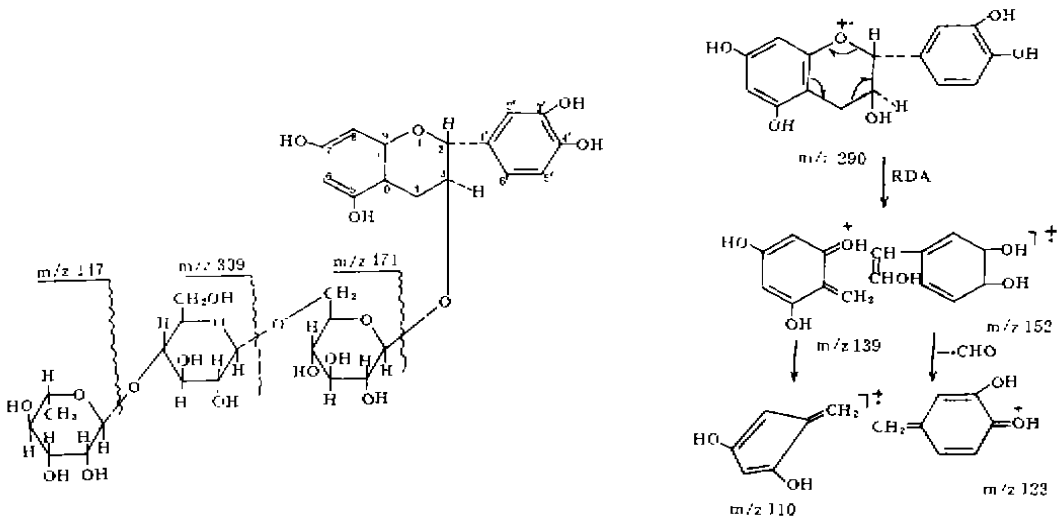

Fig 1. The structure and major fragments of epigeoside Ⅱ

实 验 部 分

熔点用微量熔点仪测定，未校正。UV 用Shimadzu－210 型仪测定。IR 用 Perkin－Elmer－577 型仪测定，MS 用Finnigan－4510 型仪测定。NMR 用Bruker－400 型仪测定。$[\alpha]_D$ 用JASCO－20 型仪测定。GC 用 Shimadzu GC－9A 仪测定。分析条件：色谱柱系用SE－54 石英毛细管柱，柱长 30 m、柱温 90 ℃、汽化温度 200 ℃ 检测。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(1)$CHCl_3$ — MeOH (95：5)，(2) $CHCl_3$ — MeOH (90：10)。

反相柱层析用 RP－8 (E. Merck) 为吸附剂，薄层层析用 HPLC－fertigplantten (RP－8，E. Merck) 展开剂用(3) MeOH — H_2O (70：30)、(4) MeOH — H_2O (80：20)。用 H_2SO_4 — 无水 EtOH (2：8，v/v)，喷雾烘干显色。

一、提取与分离

取思茅藤茎皮干粉 3 kg，用 EtOH 回流提取三次，每次2 ~ 3 h，合并提取液，减压回收 EtOH，得棕色提取物 98 g，用石油醚 (60 ~ 90 ℃) 分三次回流脱脂，再用 Me_2CO 提取，回收 Me_2CO，得粗甙 91 g，经硅胶柱层析，分别用展开剂(1)和(2)洗脱。从(1)中得化合物Ⅰ(1.5 g)；从(2)中得5.5 g 粗品，再经硅胶柱层析和反相柱层析，得Ⅱ的纯品 0.25 g，得率 0.0083%。

二、结构鉴定

思茅藤甙(Ⅱ) 无色粉末状物，经 HPLC 仪检查为一单峰，用反相薄层检查仅显示一个褐色斑点，mp 165 ~ 168 ℃，$[\alpha]_D^{20}$ －32.5 °(c 1.05，MeOH)，元素分析$C_{33}H_{44}O_{20}$，计算值 % C 52.11，H 5.79；实验值 % C 51.85，H 5.64；UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε)：227 (4.31)，282 (3.05)，IR (KBr) cm^{-1}：3400 3380 (OH)，1610、1520 (aromatic ring)，1125，1060 (glycosidic linkage)，MS m/z (%) 760 (M^+，18)，147 (rhamnose,

维普资讯 http://www.cqvip.com

23)、309(rhamnose－glucose，19)，471(M^+－rhamnose－glucose－glucose，37)，289(19)，152(45)，139(100)，123(36)，110(21)。^{1}HNMR($CDCl_3$)δ：4.45(1H，ddd，J=11，10，5 Hz，3α－H) 4.85(1H，d，J=10 Hz，2β－H)，5.80(1H，d，J=10 Hz，5′－H)，6.75(1H，dd，J=10，2 Hz，6′－H)，7.10(1H，d，J=2 Hz，2′－H)，7.30(1H，d，J=2 Hz，6－H)，7.80(1H，d，J=2 Hz，8－H)，4.50(1H，br.s，Rha.anomeric H)，4.85(1H，d，J=7.8 Hz，Glu.anomeric H)，4.58(1H，d，J=7.8 Hz Glu.anomeric H)。

Ⅱ的部分水解 取Ⅱ 170 mg 溶于二氧六环(dioxane)50 ml中，加入0.2 mol/L HCl 20 ml，加热回流1 h，冷却后用$NaHCO_3$中和，用EtOAc萃取，蒸干，经硅胶柱层析和反相柱层析，分别用溶剂(2)和(4)洗脱，得化合物Ⅱa 120 mg纯品。Ⅱa mp 134～137℃，$[\alpha]_D^{20}$ －26.5°(c 0.45，MeOH)。元素分析 $C_{27}H_{34}O_{16}$，计算值% C 52.77，H 5.54；实验值% C 52.38，H 5.27。MS m/z% 614(M^+，21)，163(glucose，32)，325(glucose－glucose，25)，^{1}HNMR鼠李糖1.24的峰消失。

Ⅱa的全部水解 取Ⅱa 100 mg，溶于二氧六环(dioxane)中，加入2 mol/L HCl 15 ml，加热回流5 h，冷却后通过弱碱性阴离子交换树脂20 g(Ionenaustauscher Ⅲ，E.Merck)柱，用$CHCl_3$—MeOH(98:2)洗脱得纯品，mp 175～177℃，与儿茶素标准品混熔不下降，IR叠合。

合并两次水解液蒸干，加入TMS试剂，作成糖的TMS衍生物，与标准糖的TMS衍生物经GC比较，峰形相同，已知葡萄糖的TMS t_R为10.85 min。样品为10.80 min；已知鼠李糖的TMS的t_R为7.16 min，样品为7.12 min。

致谢 原植物由华南农业大学李秉滔教授鉴定，四谱由我室物理仪器组测定。

参 考 文 献

1. 北京医学院，等. 中草药成分化学. 北京：人民卫生出版社，1980：285.
2. Seo S，et al. Determination of the absolute configuration of a secondary hydroxy group in a chiral secondary alcohol using glycosidation shifts carbon－13 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Am Chem Soc* 1978；**100**：3331.
3. Kassi R，et al. Carbon chemical shifts of isoprenoid－β－D－glucopyranoside and β－D－mannopyranoside. Stereochemical influences of aglycone alcohols. *Tetrahedron Lett*. 1977：1077.
4. Dug－Ryang Hahm，et al. A new glycosyl ester of a 3，4－secotriterpine from Korean medicinal plant，*Acanthopanax chiisanensis* (Araliaceae). *Chem Pharm Bull* 1984 **32**，1244.
5. Czchnska Z，et al. Polymeric proanthocyanidins，stereochemistry，structural units，and molecular weight. *J Chem Soc Perkin Trans* I 1980：2278.

维普资讯 http://www.cqvip.com

STUDY ON GLYCOSIDAL CONSTITUENTS FROM *EPIGYNUM AURITUM*

QD Jin and QZ Mu

(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Bôtany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204*)

ABSTRACT A known compound and a new glycoside, epigeoside, were isolated from the rhizomes of *Epigynum auritum* (Schneid.) Tsiang et P. T. Li (Apocynaceae). The structure of known compound was identified as daucosterol (β-sitosterol-β-D-glucopyranoside). The structure of epigeoside has been deduced on the basis of spectral analysis and chemical reactions as catechin-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1→4)-β-D-glucopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside.

Partial hydrolysis of II with 0.2 mol/L HCl afforded compound IIa and rhamnose. Acid hydrolysis of IIa with 2 mol/L HCl afforded an aglycone which was identified by comparison with catechin, and glucose.

Key words *Epigynum auritum*; Catechin; Epigeoside; Apocynaceae