

仙茅根茎中的配糖体

陈昌祥, 倪伟, 梅文莉

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 云南昆明 650204)

R = 84.1
Q 94 P. 718.2

摘要: 从仙茅 (*Curculigo orchioides* Gaertn) 根茎中分离到 7 个化合物, 经光谱分析推定其化学结构分别为: 2, 6-二甲氧基苯甲酸 (A); 苝黑酚葡萄糖甙 (B); 仙茅素 A (C); 仙茅甙 (D); 24s, 3 β , 11 α , 16 β , 24-四羟基环阿尔廷醇-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基 (1 \rightarrow 2)- β -D-葡萄吡喃糖甙 (E); 24s, 3 β , 11 α , 16 β , 24-四羟基环阿尔廷醇-3-O- β -D-葡萄吡喃糖基 (1 \rightarrow 2)- β -D-葡萄吡喃糖甙 (F) 和胡萝卜甙 (G)。F 为一新甙。

关键词: 仙茅; 酚性甙; 三萜甙

中图分类号: Q 946

文献标识码: A

文章编号: 0253-2700(1999)04-0521-04

The Glycosides from *Curculigo orchioides*

CHEN Chang-Xiang, NI Wei, MEI Wen-Li

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract: Seven compounds have been isolated from the roots of *Curculigo orchioides*. On the basis of spectral analysis, their structures were elucidated as 2, 6-dimethoxy benzoic acid (A), orcinol glucopyranoside (B), curculigine A (C), curculigoside (D), 24s, 3 β , 11 α , 16 β , 24-tetrahydroxycycloartenol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside (E), 24s, 3 β , 11 α , 16 β , 24-tetrahydroxycycloartenol-3-O- β -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside (F) and daucosterol (G). Saponin F is a new triterpenoid compound.

Key words: *Curculigo orchioides*; Phenolic saponins; Triterpenoid saponins

仙茅 (*Curculigo orchioides* Gaertn) 为石蒜科植物仙茅的根茎, 具温肾阳, 壮筋骨, 治阳萎精冷, 小便失禁, 崩漏, 心腹冷痛, 腰脚冷痹, 痲且, 瘰疬之功效 (江苏新医学院, 1977)。久保道德 (1983) 分离获得的仙茅甙 (curculigoside) 经药理实验证明能大幅度促进巨噬细胞的增生能力和吞噬作用提高人体免疫功能。

在云南省陇川县采集仙茅的根 2 530 g, 经 MeOH 热提取后, 硅胶柱层析, CHCl₃-MeOH 梯度洗脱, 反相 Rp-18 柱层析, MeOH-H₂O 洗脱纯化, 得到 7 个化合物 (A~G)。化合物 A 为首次从该植物中分离获得。F 为一个新三萜甙。本文报告它们的结构测定。

化合物 A: 无色针晶 (乙醚)。mp 164~165°C, 分子式: C₉H₁₀O₄, EI-MS: (m/z): 182 [M]⁺, 165 (M⁺-OH), 150 (165-CH₃), 135 (150-CH₃), 137 (M⁺-COOH), 151 (M⁺-OCH₃)。¹H NMR (C₅D₅N): δ 3.69 (6H, s, OCH₃ \times 2), 6.66 (2H, d, J = 8.4 Hz,

-D- 葡萄糖吡喃糖甙。

化合物 D: 无色针晶 (MeOH)。mp 158~159 °C (分解), 分子式为: $C_{22}H_{26}O_{11}$, FAB-MS (m/z): 466 $[M]^-$, 302 (M-glc.), 165 ($C_9H_9O_3$) $^-$ 。 1H NMR (C_5D_5N): δ 3.70 (各 6H, s, $OCH_3 \times 2$), 5.42 (1H, d, $J=7.3$ Hz, glc. H-1''), 5.62 (2H, s, $phCH_2O-$), 6.61 (2H, d, $J=8.5$ Hz), 7.08 (1H, d, $J=8.7$ Hz), 7.34 (1H, t, $J=8.4$ Hz), 7.55 (1H, d, $J=8.8$ Hz), 7.65 (1H, d, $J=2.6$ Hz), 8.71 (1H, s, $phOH$)。 ^{13}C NMR: δ 128.60 (C-1), 154.44 (C-2), 116.29 (C-3), 118.73 (C-4), 149.30 (C-5), 116.50 (C-6), 62.87 (CH_2O-), 167 (C=O), 116.50 (C-1'), 158.08 (C-2'), 104.97 (C-3'), 131.87 (C-4'), 104.97 (C-5'), 154.44 (C-6'), 56.33 ($OCH_3 \times 2$), 104.66 (glc. C-1''), 73.77 (C-2''), 78.69 (C-3''), 71.64 (C-4''), 75.19 (C-5''), 62.76 (C-6'')。以上数据同 Kubo *et al* (1983) 报道值相符合, 故化合物 D 为仙茅甙 (curculigoside)。

化合物 E: 白色粉末。mp 207~208 °C (分解), 分子式为: $C_{42}H_{72}O_{13}$, FAB-MS, (m/z): 784 $[M]^-$, 637 (783-rha.), 475 (637-glc-H)。 1H NMR (C_5D_5N): δ 0.30, 0.49 (各 1H, d, $J=3.4$ Hz, 19- CH_2), 1.06~1.07 (各 3H, d, $J=7$ Hz, C_{26} , $C_{27}-CH_3$) 1.24, 1.28, 1.34, 1.40 (各 3H, s, C_{18} , C_{28} , C_{29} , $C_{30}-CH_3$), 1.46 (3H, d, $J=6.5$ Hz, $C_{21}-CH_3$), 4.95 (1H, d, $J=6.6$ Hz glc. - H_1), 6.57 (1H, brs, rha. - H_1)。 ^{13}C NMR 甙元 δ 32.45 (C-1), 29.93 (C-2), 88.54 (C-3), 41.10 (C-4), 47.90 (C-5), 21.21 (C-6), 25.94 (C-7), 49.13 (C-8), 19.73 (C-9), 26.58 (C-10), 72.39 (C-11), 39.97 (C-12), 47.02 (C-13), 49.95 (C-14), 50.58 (C-15), 71.66 (C-16), 49.13 (C-17), 21.90 (C-18), 29.93 (C-19), 33.91 (C-20), 17.48 (C-21), 32.16 (C-22), 31.36 (C-23), 77.30 (C-24), 33.91 (C-25), 19.73 (C-26), 17.53 (C-27), 18.51 (C-28), 25.47 (C-29), 15.44 (C-30), 105.29 (glc. C-1''), 79.94 (C-2''), 77.86 (C-3''), 72.26 (C-4''), 78.08 (C-5''), 62.97 (C-6''), 101.75 (rha. C-1''), 71.85 (C-2''), 72.58 (C-3''), 74.21 (C-4''), 69.65 (C-5''), 18.72 (C-6'')。化合物 E 为 24s, 3 β , 11 α , 16 β , 24-四羟基环阿尔廷醇-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 2)- β -D-葡萄糖吡喃糖甙, 并与 Xu *et al* (1992) 报道值相符。

化合物 F: 白色粉末状 (MeOH)。mp 215~217 °C (分解), 分子式为: $C_{42}H_{72}O_{14}$, FAB-MS (m/z): 800 $[M]^-$, 638 (M-glc+H), 476 (638-glc+H)。 1H NMR (C_5D_5N): δ 0.28, 0.45 (各 1H, d, $J=3.7$ Hz, 19- CH_2), 1.06, 1.08, (各 3H, $J=7$ Hz, C-26, C-27, - CH_3), 1.22, 1.24, 1.32, 1.40 (各 3H, s, C-18, C-29, C-30- CH_3), 1.47 (3H, d, $J=6.5$ Hz, C-21- CH_3), 5.15 (1H, d, $J=7.1$ Hz glc. H-1') 5.40 (1H, d, $J=7.6$ Hz glc. H-1'')。 ^{13}C NMR 甙元为: 32.36 (C-1), 30.02 (C-2), 88.82 (C-3), 41.37 (C-4), 47.90 (C-5), 21.43 (C-6), 26.77 (C-7), 49.34 (C-8), 19.74 (C-9), 26.20 (C-10), 72.71 (C-11), 40.17 (C-12), 47.19 (C-13), 50.15 (C-14), 50.80 (C-15), 71.67 (C-16), 49.34 (C-17), 22.10 (C-18), 30.14 (C-19), 34.11 (C-20), 17.67 (C-21), 32.30 (C-22), 34.00 (C-23), 77.49 (C-24), 32.36 (C-25), 20.10 (C-26), 17.78 (C-27), 18.58 (C-28), 25.83 (C-29), 15.47 (C-

30)。以上数据同甙 E 中甙元一致, 故甙元相同, 水解得以证实。糖部分的 ^{13}C NMR: 104.91 (glc. C-1'), 83.57 (C-2'), 77.49 (C-3'), 71.86 (C-4'), 78.05 (C-5'), 62.89 (C-6'), 106.09 (glc. C-1''), 74.61 (C-2''), 78.41 (C-3''), 71.86 (C-4''), 78.16 (C-5''), 62.89 (C-6'')。

化合物 G: mp 295 ~ 297 °C (分解)。TLC: CHCl_3 - MeOH (8:2, v/v), MS 均同标准品胡萝卜甙一致。

致谢: ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS 均为本室仪器分析组测试。

参考文献

- 江苏新医学院编, 1977. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 662
- 徐俊平, 董亲颐, 1986. 仙茅化学成分的研究 I. 仙茅甙 (苜黑酚葡萄糖甙) 的分离鉴定 [J]. 中草药, 17 (6): 8~9
- 徐俊平, 董亲颐, 1987. 仙茅化学成分的研究 II. 新化合物仙茅素 A 的分离鉴定 [J]. 中草药, 18 (6): 2~3
- 久保道徳, 1983. 日本公开特许公报 [N]. 58-146594
- Kubo M, Narba K, Nagamoto N *et al*, 1983. New phenolic glycoside, curculigoside from rhizomas of *Curculigo orchivoides* [J]. *Planta Medica*, 47: 2~55
- Xu Jun-Ping, Xu Ren-Sheng, 1992. Cycloartane-type saponin and their glycosides from *Curculigo orchivoides* [J]. *Phytochemistry* 31 (7): 2455