

622-624

华萝藤的化学成分研究 (I)[△]

中国科学院昆明植物研究所 (650204)

沈月毛* 周茜兰 木全章

西南林学院

胡英杰 沈小玲

R284.1

摘要 从萝藦科植物华萝藤 *Metaplexis hemsleyana* Oliv. 根乙醇提取物的酸水解产物中分离并鉴定了3个甾体成分, 其中2个为已知化合物: penupogenin (I), kidjoranine (II); 一个为新化合物, 命名为hemoside (III), 其结构经光谱分析和化学反应确定为: cyanforidine 3-O-β-D-cymaroside.

关键词 萝藦科; 华萝藤; 甾体 光谱分析

华萝藤 *Metaplexis hemsleyana* Oliv. 全株药用, 有补肾强壮作用, 可治肾亏遗精、乳汁不足、脱力劳伤等^[1]。该植物的化学成分未见报道。我们对采集于云南蒙自的华萝藤的化学成分作了初步研究。从中分得了3个甾体成分, 经光谱分析和化学反应确定其中2个为已知成分: 本波忒元 (penupogenin, I) 和开德忒元 (kadjoranine, II); 一个是新化合物: hemoside (III)。

III 为白色粉末, 对醋酐-浓硫酸呈甾体阳性反应, 对Keller-Kiliani反应呈阳性。根据元素分析和质谱测得分子式为 $C_{35}H_{48}O_{11}$, 元素分析: 计算值(%): C 66.88, H 7.64; 实测值(%): C 67.01, H 7.42。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3450, 3400(OH), 1730, 1708(芳香酯基), 1195, 1160, 1080和1050 (C-O伸缩振动)。hemoside用稀酸水解得忒元部分和糖, 经与标准品TLC和IR光谱对照, 糖为D-磁麻糖。hemoside的400MHz, ¹H NMR光谱表明其结构组成为: (1) 苯甲酰基: δ ppm: 7.44(2H, t, J = 7.8Hz, C₄^H, o^H-CH), 7.65(1H, tt, J = 7.8, 1.3Hz, C₆^H-CH), 7.96(2H, dd, J = 7.8, 1.3Hz, C₃^H, m^H-CH); (2) 去酰萝藦忒元 (deacylmetaplexigenin): δ ppm: 1.28(3H, s, C₁₃-CH₃), 2.07(3H, s, C₂₁-CH₃), 2.34(3H, s, C₁₀-CH₃), 3.59(1H, m, C₃-CH), 4.86(1H, t, J = 7.8Hz, C₁₂-CH), 5.33(1H, brt, J = 3Hz, C₆-CH); (3) D-磁麻糖: 1.55(3H, d, J = 6.2Hz, 糖C₆-CH₃), 3.46(3H, s, 糖C₃-OCH₃), 4.90(1H, dd, J = 10, 2Hz, 糖anomeric H)。忒元部分经光谱数据对照确定为cyanforidine (IV)。hemoside的400MHz, ¹³C NMR光谱数据表明糖连接在忒元的C₃位羟基上(数据比较见表2)。至此, hemoside的结构确定为: cyanforidine 3-O-β-D-cymaroside。I ~ IV的化学结构式见图。

实验部分

熔点用微量熔点仪测定, 未经校正; Perkin-Elmer IR-577型分光光度计测定红外光谱, KBr压片; Bruker Am-400型波谱仪测定¹H NMR、¹³C NMR光谱, TMS作内标, C₅D₈N和CDCl₃作溶剂; Finnigan-4510型质谱仪测定质谱。

一、提取和分离 7kg干燥的华萝藤根粉用乙醇回流提取2次, 合并提取液, 回收乙醇得提取物500g。然后用乙酸乙酯、正丁醇分别对提取物进行萃取, 石油醚脱脂。得石油醚部分100g, 乙酸乙酯部分200g, 正丁醇部分100g。取乙酸乙酯部分50g, 用450ml甲醇溶解, 加150ml 0.1mol/L H₂SO₄水溶液, 回流30min, 加450ml水, 减压回收甲醇, CHCl₃萃取。

*Address, Shen Yue-mao, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming

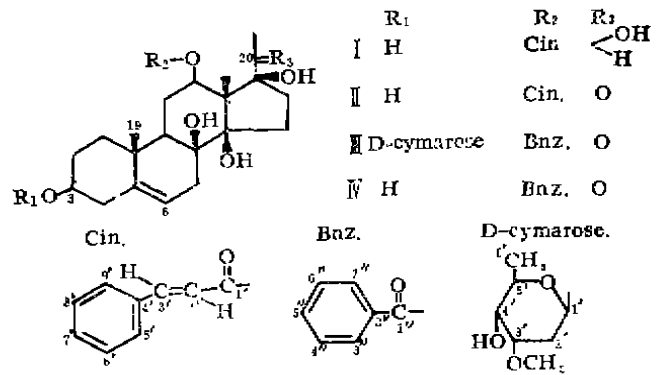
△ 本项研究由中科院昆明植物所植物化学开放实验室资助

CHCl₃萃取液用水洗,10% NaHCO₃水溶液洗,水洗至中性,回收CHCl₃,萃取2次,得30g粗甙元。

粗甙元经硅胶柱层析,石油醚-丙酮洗脱,分得3个甙体成分。

二、结构鉴定

I, mp147~149℃,对L-B反应显阳性,对Keller-Kiliani反应显阴性。C₃₀H₄₀O₇,元素分析:计算值(%):C 70.03, H 7.81;实测值(%):C 69.06, H 8.13。IR_{v_{max}^{KBr}}



I~IV的化学结构式

cm⁻¹: 3450, 2940, 1700, 1630, 1580, 1500, 1180。UVλ_{max}^{EtOH}nm: 204, 218, 223, 281; EI-MSm/z(%): 494(M-H₂O, 1)。与文献^[2,3]报道的penupogenin一致。

II: mp148~149℃,对L-B反应显阳性,对Keller-Kiliani反应显阴性。C₃₀H₃₈O₇,元素分析:计算值(%):C 70.57, H 7.45;实测值(%):C 69.71, H 7.61。IR_{v_{max}^{KBr}}cm⁻¹: 3450, 2490, 1708, 1680, 1630, 1580, 1500, 1280, 1180。UVλ_{max}^{EtOH}nm: 203, 217, 223, 280。EI-MS m/z(%): 492(M-H₂O, 0.5)。与文献^[4,5]报道的kidjoranine一致。

III:对L-B反应及Keller-Kiliani反应均显阳性。C₃₆H₄₈O₁₀,元素分析(%):C 66.88, H 7.64;实测值(%):C 67.01, H 7.42。IR_{v_{max}^{KBr}}cm⁻¹: 3450, 3400, 1730, 1708, 1440, 1195, 1160, 1080, 1050。EI-MSm/z(%): 466(M-D-cymarose, 3), 105(C₇H₆O, 100)。

表1 I~IV的¹H-NMR光谱数据(ppm, TMS)

碳位	I ^a	II ^a	III ^b	IV ^a
19-CH ₃	1.10(3H, s)	1.15(3H, s)	2.34(3H, s)	1.55(3H, s)
18-CH ₃	1.46(3H, s)	1.48(3H, s)	1.28(3H, s)	1.15(3H, s)
21-CH ₃	1.17(3H, d, J=5Hz)	2.20(3H, s)	2.07(3H, s)	2.07(3H, s)
3α-H	3.90(1H, br m)	3.45(1H, br m)	3.59(1H, m)	3.58(1H, m)
12α-H	4.45(1H, t, J=8Hz)	4.68(1H, t, J=8Hz)	4.86(1H, t, J=7.8Hz)	4.86(1H, t, J=7.8Hz)
20-H	5.31(1H, q, J=5Hz)	-	-	-
6-vinyl H	5.44(1H, br t)	5.38(1H, br t)	5.33(1H, br t)	5.39(1H, br t, J=3Hz)
3'-H	5.99(1H, d, J=16Hz)	6.22(1H, d, J=16Hz)	-	-
2'-H	8.22(1H, d, J=16Hz)	7.59(1H, d, J=16Hz)	-	-
aromatic H	7.40(3H, m)	7.25(3H, m)	7.44(2H, t, J=7.8Hz)	7.44(2H, t, J=7.8Hz)
	7.58(2H, m)	7.54(2H, m)	7.65(1H, tt, J=7.8, 1.3Hz)	7.55(1H, tt, J=7.8, 1.3Hz)
			7.95(2H, dd, J=7.8, 1.3Hz)	7.95(2H, dd, J=7.8, 1.3Hz)
sugar H				
5-CH ₃			1.55(3H, d, J=6.2Hz)	
3-OCH ₃			3.45(3H, s)	
anomeric H			4.90(1H, dd, J=10, 2Hz)	

a CDCl₃, b C₅D₅N(下同)

表2 I~IV的¹³C NMR数据 (ppm, TMS)

碳位	I ^a	II ^a	III ^b	IV ^a
1	39.2	39.3	39.3(t)	38.7
2	32.1	32.1	30.0(t) (-2.1)	32.1
3	71.6	71.6	77.6(d) (+60)	71.6
4	43.4	43.3	39.0(t) (-3.7)	43.7
5	140.1	140.5	139.6(s)	140.5
6	118.9	118.4	119.0(d)	117.7
7	33.0	33.9	33.9(t)	33.3
8	74.3	74.5	74.4(s)	74.3
9	44.3	44.7	44.5(d)	43.7
10	37.3	37.5	37.5(s)	37.0
11	25.8	25.1	25.0(t)	24.2
12	74.9	73.1	74.1(d)	73.2
13	57.0	58.2	58.4(s)	58.3
14	88.9	89.5	89.5(s)	88.1
15	35.1	34.9	38.4(t)	34.3
16	34.3	33.1	33.2(t)	33.3
17	88.7	92.4	92.5(s)	91.5
18	11.7	10.6	10.7(q)	9.5
19	19.4	18.4	18.2(q)	18.6
20	71.0	209.7	209.7(s)	209.3
21	16.4	27.6	27.7(q)	27.1
Cin.		Bnz.		
1'	167.0	165.8	C-1' 165.3(s)	165.4
2'	119.7	119.3	C-2' 131.3(s)	130.0
3'	145.3	144.9	C-3' 128.8(d)	128.4
4'	135.1	135.1	C-4' 129.9(d)	129.5
5'	128.6	128.6	C-5' 133.2(d)	133.1
6'	129.2	129.3	C-6' 129.9(d)	129.5
7'	130.5	130.6	C-7' 128.8(d)	128.4
8'	129.2	129.3		
9'	128.6	128.6		
		Sugar		
		C-1'	96.4(d)	
		C-2'	36.1(t)	
		C-3'	78.9(d)	
		C-4'	74.2(d)	
		C-5'	71.0(d)	
		C-6'	19.1(q)	
		3'-Me	58.0(q)	

¹H NMR及¹³C NMR光谱数据见表1及表2。

三、hemoside的水解 取30mg hemoside溶于15ml甲醇中,加入5ml 0.1mol/L H₂SO₄水溶液,加热回流30min,加15ml水,减压回收甲醇, Ba(OH)₂中和,氯仿萃取。氯仿萃取液浓缩至干,硅胶柱层析,石油醚-丙酮(7:3)洗脱,得15mg甙元 cyanforidine (IV), ¹H、¹³C NMR光谱数据见表1、2。氯仿萃取后的水溶液浓缩至干,硅胶柱层析,得一微量糖,经TLC及IR光谱与标准品对照,证明该糖为D-磁蔗糖。

致谢:中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室400M谱仪组王德祖高级工程师、张宏杰博士、周琳女士测试所有样品的NMR光谱,分类室杨永平先生鉴定华萝藦植物学名。

参 考 文 献

- 1 中科院昆明植物所编. 云南植物志(第8卷). 北京, 科学出版社, 1983. 612
- 2 Tsukamoto S, et al. Chem Pharm Bull, 1985, 33(6): 2294
- 3 Hayashi K, et al. Chem Pharm Bull, 1975, 23(1): 139
- 4 Mitsuhashi H, et al. Chem Pharm Bull, 1962, 10: 725
- 5 Sasaki T, et al. Chem Pharm Bull, 1972, 20: 628
- 6 Nakagawa T, et al. Chem Pharm Bull, 1983, 31(7): 2244

(1991年8月26日收稿)

(上接第621页)

谱、电子轰击质谱和场解吸质谱; 美国Varian仪器展示实验室代测核磁共振谱。

参 考 文 献

- 1 宋万志. 药学学报, 1981, 16(2): 139
- 2 吴征镒. 新华本草纲目(第一册). 上海: 上海科学技术出版社, 1988. 469
- 3 刘美兰, 等. 中草药, 1986, 17(10): 6
- 4 富森毅, 等. 药学杂志(日), 1984, 104(5): 524
- 5 刘美兰, 等. 中药通报, 1984, 9(2): 28
- 6 于留荣, 等. 药学学报, 1984, 19(5): 397
- 7 刘美兰, 等. 药学学报, 1984, 19(7): 545
- 8 刘美兰, 等. 中草药, 1988, 19(2): 2

(1991年4月26日收稿)