

## 华萝藦的化学成分

胡英杰

(广州中医药大学 广州 510407)

沈小玲

(西南林学院 昆明 650224)

沈月毛 木全章

(中国科学院昆明植物研究所 昆明 650204)

R=82.71

**摘要** 从萝藦科植物华萝藦(*Metaplexis hemsleyana* Oliv.)的根中分离到四个新甾体去氧糖苷,分别命名为 *hemoside A*(1), *hemoside B*(2), *hemoside C*(3)和 *hemoside D*(4)。经光谱分析及化学反应鉴定其结构依次为:12,20-O-二苯甲酰肉珊瑚苷元 3-O-β-D-磁麻吡喃糖苷;12,20-O-二苯甲酰肉珊瑚苷元 3-O-β-D-黄夹吡喃糖基(1→4)-β-D-夹竹桃吡喃糖基(1→4)-β-D-磁麻吡喃糖苷;12-O-乙酰-20-O-苯甲酰肉珊瑚苷元 3-O-β-D-黄夹吡喃糖基(1→4)-β-D-夹竹桃吡喃糖基(1→4)-β-D-磁麻吡喃糖苷;吉马苷元 3-O-β-D-黄夹吡喃糖基(1→4)-β-D-夹竹桃吡喃糖基(1→4)-β-D-磁麻吡喃糖苷。

**关键词** 华萝藦, *hemoside A*, *hemoside B*, *hemoside C*, *hemoside D*

乙醇提取物  
甾体去氧糖苷  
分析  
组分

华萝藦(*Metaplexis hemsleyana* Oliv.)是萝藦科萝藦属植物,全株药用,有补肾强壮作用,民间用于治疗肾亏遗精、乳汁不足、脱力劳伤等。我们曾对其根的乙醇提取物进行酸水解,从水解产物中分离并鉴定了三个化合物<sup>[1]</sup>。此次我们报道从根乙醇提取物中得到的四个新化合物 *hemoside A*(1), *B*(2), *C*(3), *D*(4)的分离及鉴定工作。

### 1 结果和讨论

四个化合物对醋酐-浓硫酸呈甾体阳性反应, Keller-Kiliani 反应亦呈阳性,故皆为甾体去氧糖苷类化合物。

#### 1.1 Hemoside A (1)

白色粉末。高分辨质谱确定分子式为 C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>O<sub>11</sub>。酸水解产物 TLC 只检测出 D-磁麻糖。<sup>13</sup>C NMR 谱显示其为单糖苷:δ95.6。(糖 1-C)。<sup>1</sup>H NMR 谱表明 1 为 β 型吡喃糖苷:δ4.75 (1H, dd, J=9.6, 1.8 Hz, 糖 1α-H)。1 的<sup>1</sup>H NMR 还显示两个单取代苯基质子信号:δ7.68, 7.55(各 2H, dd, J=8.0, 1.0 Hz), 7.49, 7.39(各 1H, td, J=8.0, 1.0 Hz), 7.29, 7.09(各 2H, t, J=8.0 Hz)。结合<sup>13</sup>C NMR 谱中 δ166.2(C), 164.4(C)的两个酯基碳信号可知 1 的苷元部

• 女, 32 岁, 硕士, 副教授  
收稿日期: 1996-09-25



及 4.81(q,  $J=6$  Hz), 与 2 的  $12\alpha\text{-H}$  ( $\delta 4.97$ , dd,  $J=11.4, 4.2$  Hz) 及  $20\text{-H}$  ( $\delta 4.85$ , q,  $J=6.0$  Hz) 吸收比较后确定 3 的 12 位连有乙酸酯基, 而苯甲酸酯基与 20-C 位相连. 将 3 乙酰化得到一个二乙酰化产物 3a, 其 MS 出现 245 的峰,  $^1\text{H NMR}$  谱在较低场出现  $\delta 4.90$  (1H, dd,  $J=9.6, 8.2$  Hz, 黄夹糖  $2\beta\text{-H}$ ),  $4.78$  (1H, t,  $J=9.6$  Hz, 黄夹糖  $4\beta\text{-H}$ ) 两个质子信号, 进一步证实了 2, 3 的末端糖为黄夹糖. 由此, 3 结构确定为:  $12\text{-O-乙酰-20-O-苯甲酸肉珊瑚苷元-3-O-}\beta\text{-D-黄夹吡喃糖基(1}\rightarrow\text{4)-}\beta\text{-D-夹竹桃吡喃糖基(1}\rightarrow\text{4)-}\beta\text{-D-磁麻吡喃糖苷}$ .

#### 1.4 Hemoside D (4)

白色无定形粉末. FABMS 显示分子量 1064. 4 与 2 比较发现, 二者糖链部分  $^{13}\text{C NMR}$  数据完全一致, 说明两者糖链部分结构一样. 苷元部分有所不同, 4 只出现一个苯甲酸酯基信号, 同时多出一个肉桂酸酯基信号:  $\delta 166.4$  (C),  $119.0$  (CH),  $144.1$  (CH),  $134.4$  (C),  $129.7$  (CH),  $128.1$  (2CH),  $128.5$  (2CH),  $^1\text{H NMR}$  谱出现  $\delta 7.38$  (1H, d,  $J=16$  Hz),  $6.03$  (1H, d,  $J=16$  Hz) 的两个质子吸收证明肉桂酸为反式双键结构. 经与已知化合物吉马苷元比较, 两者苷元部分  $^{13}\text{C NMR}$  数据基本一致, 4 苷元应为吉马苷元. 由此, 4 最后确定结构为吉马苷元  $3\text{-O-}\beta\text{-D-黄夹吡喃糖基(1}\rightarrow\text{4)-}\beta\text{-D-夹竹桃吡喃糖基(1}\rightarrow\text{4)-}\beta\text{-D-磁麻吡喃糖苷}$ .

各化合物的  $^{13}\text{C NMR}$  数据见表 1.

表 1 Hemoside A(1), B(2), C(3), D(4) 的  $^{13}\text{C NMR}$  数据

C	1	2	3	4	吉马苷元*
1(CH <sub>2</sub> )	38.8	38.8	38.8	38.8	39.1
2(CH <sub>2</sub> )	28.9	29.0	29.0	29.0	32.0
3(CH)	77.7	77.9	77.9	77.9	71.6
4(CH <sub>2</sub> )	38.8	38.8	38.8	38.8	43.3
5(C)	139.9	140.0	140.0	140.1	140.3
6(CH)	118.2	118.1	116.0	118.0	118.6
7(CH <sub>2</sub> )	33.2	33.1	32.9	33.0	33.7
8(C)	74.2	74.2	74.2	74.2	74.5
9(CH)	43.4	43.4	43.4	43.4	44.2
10(C)	37.1	37.1	37.0	37.0	37.3
11(CH <sub>2</sub> )	25.1	25.1	24.8	24.8	25.7
12(CH)	73.8	73.8	73.6	73.5	74.7
13(C)	57.2	56.7	56.3	56.5	57.2
14(C)	88.0	88.0	87.9	88.0	88.9
15(CH <sub>2</sub> )	34.2	34.5	34.4	34.4	35.0
16(CH <sub>2</sub> )	32.5	32.6	32.3	32.7	34.1
17(C)	87.9	87.9	87.7	87.8	87.7
18(CH <sub>3</sub> )	10.6	10.5	10.2	10.5	11.8
19(CH <sub>3</sub> )	18.2	18.2	18.2	18.2	18.1
20(CH)	74.8	74.9	74.9	74.9	75.9
21(CH <sub>3</sub> )	15.0	15.0	15.0	14.9	15.4

续表 1

C	1		2		3		4		吉马苷元*	
	Bz	Bz	Bz	Bz	Bz	Ac	Bz	Cin	Bz	Cin
酰基										
1	166.2	164.4	166.2	164.4	165.1	171.2	164.8	166.4	165.5	166.8
2	130.8	130.8	130.8	130.2	130.4	21.7	130.4	119.0	131.5	120.5
3	128.1	128.1	128.0	128.0	128.5		128.3	144.1	128.7	143.9
4	129.6	129.6	129.6	129.6	129.6		129.7	134.4	130.2	135.1
5	132.7	132.4	132.7	132.4	133.0		132.8	128.1	133.1	128.6
6	129.6	129.6	129.6	129.6	129.6		129.7	128.5	130.2	129.1
7	128.1	128.1	128.0	128.1	128.5		128.3	129.9	128.7	130.4
8								128.5		129.6
9								128.1		128.6
磁麻糖-1	95.6		96.1		96.1		96.1			
2	34.5		35.9		35.9		35.9			
3	77.6		77.0		77.0		77.1			
4	72.6		79.6		79.6		79.8			
5	70.8		68.4		68.4		68.4			
6	18.3		18.6		18.6		18.6			
OMe	56.6		58.2		58.2		58.2			
夹竹桃糖-1			101.2		101.2		101.2			
2			35.9		35.9		35.9			
3			78.7		78.7		78.7			
4			82.8		82.8		82.8			
5			71.9		71.9		72.0			
6			18.2		18.2		18.2			
OMe			55.9		55.9		55.9			
黄夹糖-1			101.7		101.7		101.7			
2			73.4		73.4		73.4			
3			85.6		85.5		85.6			
4			74.8		74.9		75.1			
5			71.4		71.3		71.3			
6			17.7		17.7		17.7			
OMe			60.5		60.5		60.5			

\* 吉马苷元的测试溶剂为氘代吡啶,其余为  $CDCl_3$ 

## 2 实验

核磁共振谱用 Bruker AM-400 测定,  $CDCl_3$  作溶剂, TMS 为内标. 高分辨质谱和快原子轰击质谱用 VG Autospec-3000 测定. 旋光度用 SEPA-3000 CD 测定. 高压液相色谱在

Shimatzu LC-4A 上进行, ODS 柱, 250mm × 9.4mm. 华萝藤样品采自云南省蒙自县.

## 2.1 提取分离

干华萝藤根 7kg 粉碎后用热乙醇提取, 提取液减压浓缩至无乙醇后再悬浮于水中, 用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇依次萃取, 得石油醚可溶部分 100g, 乙酸乙酯可溶部分 200g, 正丁醇可溶部分 105g. 乙酸乙酯可溶部分 Lieberman-Burchard 反应及 Keller-Kiliani 反应皆呈阳性, 将其上硅胶柱, 用 98:2 到 90:10 的氯仿-甲醇液梯度洗脱, 得 A, B, C 三个馏分. A 馏分经反复的 RP-18 柱层析, 用 MeOH-H<sub>2</sub>O(6:4 至 9:1) 及 HPLC, 用 CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O(6:4) 洗脱得 4 个微量成分 1, 2, 3, 4. 四个化合物对 Lieberman-Burchard 反应及 Keller-Kiliani 反应皆呈阳性.

## 2.2 结构鉴定

1  $[\alpha]_D^{23.7} + 30^\circ$  (c 0.4, CHCl<sub>3</sub>). HRMS  $m/z$ : 734.4159 (C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>O<sub>11</sub>, M<sup>+</sup>, 计算值 734.4156). FABMS  $m/z$ : 734 (M<sup>+</sup>), 612 (M - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH)<sup>+</sup>, 450 (M - 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH)<sup>+</sup>, 305 (黄夹糖-夹竹桃糖)<sup>+</sup>.  $\delta_H$ : 7.68, 7.55 (各 2H, dd,  $J = 8.0, 1.0$  Hz, 2Bz 3, 7-H), 7.49, 7.39 (各 1H, t,  $J = 8.0$  Hz, 2Bz 5-H), 7.29, 7.07 (各 2H, t,  $J = 8.0$  Hz, 2Bz 4, 6-H), 5.36 (1H, br. s, 6-H), 4.98 (1H, dd,  $J = 11.4, 4.3$  Hz, 12 $\alpha$ -H), 4.86 (1H, q,  $J = 6.0$  Hz, 20-H), 4.75 (1H, dd,  $J = 9.6, 1.8$  Hz, 磁麻糖 1 $\alpha$ -H), 4.65, 3.66 (各 1H, s, OH), 3.40 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.20 (1H, m, 3 $\alpha$ -H), 1.66 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 1.27, 1.25 (各 3H, d,  $J = 6$  Hz, 21-CH<sub>3</sub> 及 糖 6-CH<sub>3</sub>), 1.09 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>).

2  $[\alpha]_D^{24.1} + 57.5^\circ$  (c 0.4, CHCl<sub>3</sub>). HRMS  $m/z$ : 1038.5163 (C<sub>56</sub>H<sub>78</sub>O<sub>18</sub>, 计算值 1038.5189), FABMS  $m/z$ : 1038 (M<sup>+</sup>), 794 (M - 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH)<sup>+</sup>, 451, 428, 305.  $\delta_H$ : 7.67, 7.54 (各 2H, dd,  $J = 8, 1$  Hz, 2Bz 3, 7-H), 7.48, 7.39 (各 1H, t,  $J = 8$  Hz, 2Bz 5-H), 7.28, 7.09 (各 2H, t,  $J = 8$  Hz, 2Bz 4, 6-H), 5.35 (1H, br. s, 6-H), 4.97 (1H, dd,  $J = 11.4, 4.2$  Hz, 12 $\alpha$ -H), 4.85 (1H, q,  $J = 6$  Hz, 20-H), 4.81 (1H, dd,  $J = 9.8, 1.6$  Hz, 磁麻糖 1 $\alpha$ -H), 4.44 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, 黄夹糖 1 $\alpha$ -H), 4.33 (1H, dd,  $J = 10, 2.2$  Hz, 夹竹桃糖 1 $\alpha$ -H), 3.82 (1H, dq,  $J = 10, 6$  Hz, 糖 5 $\alpha$ -H), 3.76 (1H, br. d,  $J = 2.8$  Hz, 磁麻糖 3 $\beta$ -H), 3.62, 3.41, 3.35 (各 3H, s, 3 OMe), 1.65 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 1.31, 1.26, 1.18 (各 3H, d,  $J = 6$  Hz, 糖 6-CH<sub>3</sub>), 1.27 (3H, d,  $J = 6$  Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 1.07 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>).

3  $[\alpha]_D^{24} + 14.16^\circ$  (c 0.41, CHCl<sub>3</sub>). HRMS  $m/z$ : 976.5044 (C<sub>51</sub>H<sub>76</sub>O<sub>18</sub>, 计算值 976.5032).  $m/z$ : 976 (M<sup>+</sup>), 527 [M - (黄夹糖-夹竹桃糖-磁麻糖)]<sup>+</sup>, 451, 305.  $\delta_H$ : 8.01 (2H, dd,  $J = 8, 1$  Hz, Bz 3, 7-H), 7.55 (1H, t,  $J = 8$  Hz, Bz 5-H), 7.42 (2H, t,  $J = 8$  Hz, Bz 4, 6-H), 5.33 (1H, br. s, 6-H), 4.87 (1H, q,  $J = 6$  Hz, 20-H), 4.81 (1H, dd,  $J = 9.7, 2.2$  Hz, 磁麻糖 1 $\alpha$ -H), 4.63 (1H, dd,  $J = 11.4, 4.2$  Hz, 12 $\alpha$ -H), 4.60 (1H, s, OH), 4.44 (2H, br. d,  $J = 8.0$  Hz, 夹竹桃糖及黄夹糖 1 $\alpha$ -H), 3.85 (1H, dq,  $J = 9.6, 6$  Hz, 糖 5 $\alpha$ -H), 3.62, 3.41, 3.35 (各 3H, s, 3OCH<sub>3</sub>), 1.86 (3H, s, Ac), 1.47 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 1.31 (6H, d,  $J = 6$  Hz, 2CH<sub>3</sub>), 1.27, 1.18 (各 3H, d,  $J = 6$  Hz, 2CH<sub>3</sub>), 1.63 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>).

3 的乙酰化反应 330mg 3 溶于 2mL 吡啶, 加入 2mL 乙酰, 室温放置 2d, 水浴蒸干得化合物 3a.  $m/z$ : 1060 (M<sup>+</sup>), 245 (Ac<sub>2</sub>黄夹糖)<sup>+</sup>.  $\delta_H$ : 8.01 (2H, dd,  $J = 8, 1$  Hz, Bz 3, 7-H), 7.55 (1H, t,  $J = 8$  Hz, Bz 5-H), 7.43 (2H, t,  $J = 8$  Hz, Bz 4, 6-H), 5.33 (1H, br. s, 6-H), 4.90 (1H, dd,  $J = 9.6, 8.2$  Hz, 黄夹糖 2 $\beta$ -H), 4.80 (1H, dd,  $J = 9.6, 2.0$  Hz, 磁麻糖 1 $\alpha$ -H), 4.79 (1H, q,  $J = 6$  Hz, 20-H), 4.78 (1H, t,  $J = 9.6$  Hz, 黄夹糖 4 $\beta$ -H), 4.66 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, 黄

夹糖  $1\alpha-H$ ), 4.38(1H, dd,  $J=10.2$  Hz, 夹竹桃糖  $1\alpha-H$ ), 3.53(1H, m,  $3\alpha-H$ ), 3.41(3H, s,  $OCH_3$ ), 3.37(1H, t,  $J=9.6$  Hz, 黄夹糖  $3\alpha-H$ ), 3.33(6H, s,  $2OCH_3$ ), 2.04, 2.03, 1.88(各 3H, s,  $3Ac$ ), 1.41(3H, s,  $19-CH_3$ ), 1.31, 1.20, 1.19, 1.17(各 3H, d,  $J=6$  Hz,  $4CH_3$ ), 1.06(3H, s,  $18-CH_3$ ).

4  $[\alpha]_D^{23} - 3.97^\circ$  (c 0.38,  $CHCl_3$ ). 分子式  $C_{58}H_{60}O_{18}$ ,  $m/z: 1064(M^+)$ , 916( $M - C_6H_5CH = CHCOOH$ )<sup>+</sup>, 794( $M - C_6H_5COOH - C_6H_5CH = CHCOOH$ )<sup>-</sup>, 781, 615, 305.  $\delta_H$ : 7.89(2H, dd,  $J=8.1$  Hz, Bz 3, 7-H), 7.48(1H, t,  $J=8.0$  Hz, Bz 5-H), 7.38(1H, d,  $J=16$  Hz, Cin 2-H), 7.35~7.16(7H, m, Ar-H), 6.03(1H, d,  $J=16$  Hz, Cin 3-H), 5.33(1H, br. s, 6-H), 4.82(1H, q,  $J=6.0$  Hz, 20-H), 4.80(1H, br. d,  $J=8.9$  Hz, 磁麻糖  $1\alpha-H$ ), 4.76(1H, dd,  $J=11.5, 4.4$  Hz,  $12\alpha-H$ ), 4.60(1H, s, OH), 4.43(2H, br. d,  $J=8.2$  Hz, 黄夹糖及夹竹桃糖  $1\alpha-H$ ), 3.61, 3.40, 3.34(各 3H, s,  $3OCH_3$ ), 1.58(3H, s,  $19-CH_3$ ), 1.26(6H, d,  $J=6$  Hz,  $2CH_3$ ), 1.38, 1.13(各 3H, d,  $J=6$  Hz,  $2CH_3$ ), 1.08(3H, s,  $18-CH_3$ ).

1 和 2 的酸水解 1, 2 各 10mg 分别溶于 2mL 甲醇中, 加入 2mL 0.1mol/L  $H_2SO_4$  水溶液, 加热回流 30 min, 加入  $Ba(OH)_2$  中和至 pH 7, 浓缩至干. 用丙酮提取, 提取液浓缩后用 TLC 检查, 与标准品对照  $R_f$  值. 1 一斑点与  $D$ -磁麻糖  $R_f$  值一致, 2 检测出  $D$ -黄夹糖,  $D$ -夹竹桃糖和  $D$ -磁麻糖.

致谢 中国科学院昆明植物研究所物理仪器组测试各种光谱, 杨永平博士为植物样品作鉴定.

## References

- 1 Shen Yue - Mao, Zhou Qian - Lan, Mu Quan - Zhang, Hu Ying - Jie, Shen Xiao - Ling, *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 1992, 23, 623(in Chinese).
- 2 Chen Ji - Jun, Qiu Sheng - Xiang, Zhang Zhuang - Xing, Zhou Jun, *Acta Botanica Yunnanica*, 1989, 11(2), 203(in Chinese).

## Studies on the Constituents of *Metaplexis hemsleyana*

HU Ying - Jie

(Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine, Guangzhou, 510407)

SHEN Xiao - Ling\*

(Southwest Forestry College, Kunming, 650224)

SHEN Yue - Mao MU Quan - Zhang

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

**Abstract** Four new compounds named hemoside A, B, C and D were isolated from the roots of *Metaplexis hemsleyana* Oliv. (Asclepiadaceae). Their chemical structures were determined as 12, 20 - dibenzoylsarcostin 3 - O -  $\beta$  - D - cymaropyranoside (1), 12, 20 - dibenzoylsarcostin 3 - O -  $\beta$  - D - thevetopyranosyl (1  $\rightarrow$  4) -  $\beta$  - D - oleandropyranosyl (1  $\rightarrow$  4) -  $\beta$  - D - cymaropyranoside (2), 12 - acetyl - 20 - benzoylsarcostin 3 - O -  $\beta$  - D - thevetopyranosyl (1  $\rightarrow$  4) -  $\beta$  - D - oleandropyranosyl (1  $\rightarrow$  4) -  $\beta$  - D - cymaropyranoside (3) and gymnemarsgenin 3 - O -  $\beta$  - D - thevetopyranosyl (1  $\rightarrow$  4) -  $\beta$  - D - oleandropyranosyl (1  $\rightarrow$  4) -  $\beta$  - D - cymaropyranoside (4) respectively by means of NMR and other spectral and chemical methods.

**Keywords** *Metaplexis hemsleyana*, hemoside A, hemoside B, hemoside C, hemoside D