

• 研究论文 •

短柄雪胆块根的化学成分研究

陈剑超 张重权 邱明华*

(中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室 昆明 650204)

摘要 从短柄雪胆的块根中分离得到了 14 个三萜葫芦素类化合物。经波谱分析及化学方法鉴定了它们的结构, 其中有新化合物 5 个, 分别命名为短柄雪胆昔 A~E (1~5), 以及肉花雪胆昔元 A (6), 藤三七雪胆昔 R8 (7), 肉花雪胆昔 I (8), 肉花雪胆昔 II (9), 肉花雪胆昔 III (10), 雪胆甲素(11), 雪胆乙素(12), 雪胆甲素昔(13), 藤三七雪胆昔 R1 (14)等 9 个已知化合物。**6** 是首次从自然界中得到的化合物。

关键词 短柄雪胆; 葫芦科; 短柄雪胆昔 A~E; 葫芦素类化合物

Chemical Constituents from the Tubers of *Hemsleya delavayi*

CHEN, Jian-Chao ZHANG, Zhong-Quan QIU, Ming-Hua*

(State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract Fourteen cucurbitane compounds, including five new ones named delavanosides A~E (1~5), and nine known ones identified as carnosiflogenin A (6), scandenoside R8 (7), carnosifloside I (8), carnosifloside II (9), carnosifloside III (10), hemslecin A (11), hemslecin B (12), 2-O- β -D-glycoside of hemslecin A (13) and scandenoside R1 (14), were isolated from the tubers of *Hemsleya delavayi*. On the basis of spectral analysis and chemical methods, the new compounds were elucidated as 3 β ,27-dihydroxycucurbita-5,24-dien-11-on-27-O- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside (1), 3 β ,20,27-trihydroxycucurbita-5,24-dien-11-on-27-O- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside (2), 3 β ,20,27-trihydroxycucurbita-5,24-dien-11-on-3-O- β -D-glucopyranosyl-27-O- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside (3), 3 β ,26-dihydroxy-cucurbita-5,24-dien-11-on-3-O- β -D-glucopyranosyl-27-O- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside (4) and 3 β ,26-dihydroxycucurbita-5,24-dien-11-on-3-O- β -D-glucopyranosyl-26-O- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside (5). Compound **6** was also firstly isolated as a natural product.

Keywords *Hemsleya delavayi*; Cucurbitaceae; delavanoside A~E; cucurbitane compound

短柄雪胆(*Hemsleya delavayi*)为葫芦科(Cucurbitaceae)雪胆属植物。雪胆的块茎称为“金龟莲”(四川)或“罗锅底”(云南)。其性寒、味苦, 有清热、消炎和解毒的功效, 广泛用于治疗肠炎、菌痢、冠心病、气管炎等多种疾病^[1,2]。雪胆属植物大多富含雪胆素(雪胆甲素与雪胆乙素的混晶)。雪胆甲素为 23,24-双氢葫芦素 F-25-乙酸酯(23,24-dihydroxycucurbitacin F-25-acetate), 雪胆乙素

是 23,24-双氢葫芦素 F (23,24-dihydroxycucurbitacin F)。雪胆素性寒、味苦, 具有清热解毒、抗菌消炎、消肿止痛的功能, 临幊上适用于菌痢、肠炎、支气管炎、急性扁桃体炎等病症的治疗^[2]。

从植物分类学上来看, 短柄雪胆(*H. delavayi*)、曲莲(*H. amabilis*)和罗锅底(*H. macrosperma*)的地理位置均为云南高原分布, 且短柄雪胆与曲莲的分布几乎重叠, 三

* E-mail: mhchiu@mail.kib.ac.cn

Received March 27, 2007; revised June 3, 2007; accepted July 11, 2007.

国家自然科学基金(No. 39970086)和中国科学院西部之光资助项目。

者叶柄均较短，有时容易混淆^[3]。在化学成分方面，除短柄雪胆外，曲莲和罗锅底都已有报道^[4~6]。为此，我们对产自昆明西山公园的少量短柄雪胆样品进行了深入研究，得到了14个葫芦素类化合物，新化合物有5个，分别命名为短柄雪胆苷A~E（1~5），另外有9个已知化合物：肉花雪胆苷元A（6）^[7]，藤三七雪胆苷R8（7）^[8]，肉花雪胆苷I（8）^[7]，肉花雪胆苷II（9）^[7]，肉花雪胆苷III（10）^[7]，雪胆甲素（11）^[4]，雪胆乙素（12）^[4]，雪胆甲素苷（13）^[9]，藤三七雪胆苷R1（14）^[10]（图1）。6是首次从自然界中得到的化合物。本研究论文主要讨论了新化合物短柄雪胆苷A~E的分离鉴定过程。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

熔点由河南巩义仪器厂生产的X-4型显微熔点仪测定，温度计未校正；旋光值由Horiba SEPA-300型旋光光谱仪测定；红外光谱在Bio-Rad FTS-135型红外光谱仪上测定(KBr压片)；1D和2D NMR谱以Bruker AV-400或DRX-500核磁共振仪测定(TMS作为内标)；采用负离子检测模式的FAB-MS和HRESI-MS谱由VG

Auto Spec 3000型质谱仪测定；实验用短柄雪胆(*H. delavayi*)样品于2005年10月采自昆明市西山公园，植物标本由中国科学院昆明植物所李洪涛博士鉴定，标本存放于昆明植物所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

1.2 提取与分离

取短柄雪胆块茎222.5 g，粉碎、碾磨后用甲醇于60 °C下加热提取三次(每次600 mL，时间为8 h)，合并提取液，减压蒸馏除去溶剂，得浸膏37.5 g。将浸膏经硅胶柱层析，依次以氯仿-甲醇(1:0, 20:1, 10:1, 5:1, 2:1, 0:1, V:V)溶剂系统梯度洗脱，以TLC手段检测，合并相同的部分，得到6个流份(Fr. I~Fr. VI)。流份Fr. II (9 g)经硅胶柱[V(CHCl₃):V(MeOH)=50:1, 30:1, 20:1]层析，并经Sephadex LH-20凝胶柱(甲醇)层析纯化，得化合物6 (10 mg), 11 (2 g)和12 (150 mg)。流份Fr. III (1 g)经硅胶柱[V(CHCl₃):V(MeOH)=20:1, 15:1, 12:1]层析，并经Sephadex LH-20凝胶柱(甲醇)层析纯化，得化合物4 (31 mg), 13 (82 mg)和14 (26 mg)。流份Fr. IV (2.1 g)经硅胶柱[V(CHCl₃):V(MeOH)=12:1, 9:1, 6:1, 5:1]层析，所得的各部分再经

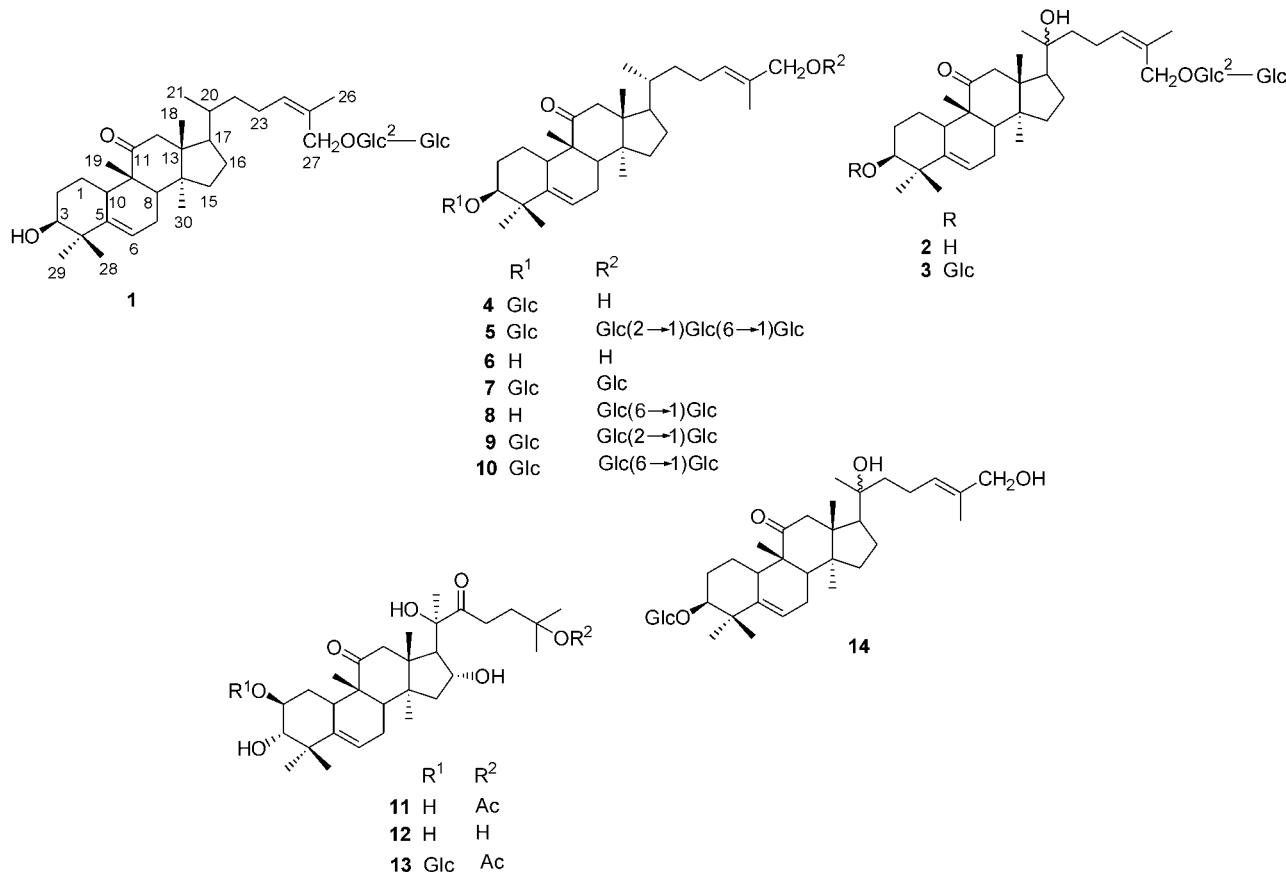


图1 化合物1~14的结构

Figure 1 The structures of compounds 1~14

Rp-18 反相柱层析 [$V(\text{MeOH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 50 : 50, 60 : 40, 70 : 30$]、Sephadex LH-20 凝胶柱(甲醇)层析纯化, 得到化合物 **1** (39 mg), **2** (21 mg), **7** (35 mg) 和 **8** (27 mg)。流份 Fr. V (15 g) 经硅胶柱 [$V(\text{CHCl}_3) : V(\text{MeOH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 5 : 1 : 0, 8 : 2 : 0.2, 7 : 3 : 1, 7 : 3 : 0.5$] 层析, 所得的各部分再反复经 Rp-18 反相柱层析 [$V(\text{MeOH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 50 : 50, 60 : 40$]、Sephadex LH-20 凝胶柱(甲醇)层析纯化, 得到化合物 **3** (89 mg), **5** (240 mg), **9** (200 mg) 和 **10** (36 mg)。

1.3 化合物的水解反应及 GC 分析

分别取化合物 **1** (4 mg), **2** (6 mg), **3** (5 mg), **4** (5 mg) 和 **5** (13 mg) 样品溶解于 1 mol/L HCl-dioxane ($V/V = 1 : 1, 4 \text{ mL}$) 中, 在水浴温度为 90 °C 下反应 6 h。反应完毕后, 以 NaCO_3 中和至中性。反应物浓缩后加入适量水溶解, 并以氯仿萃取。水相经浓缩、干燥后加入 1 mL 吡啶, 摆动使其溶解后置于冰水浴中, 冷却后再依次加入 0.5 mL 六甲基二硅胺烷和 0.3 mL 三甲基氯硅烷, 并于 20 °C 条件下静置 5 h。离心, 取上清液与经过相同硅醚化处理的标准 D-葡萄糖进行色谱分析比较(气相分析结果表明所测单糖都为 D-葡萄糖, $R_t = 11.49 \text{ min}$)。化合物 **3** 和 **5** 的水解反应进行到 1 h 后, 以 TLC 手段检测中间产物时, 发现化合物 **5** 的反应液中有化合物 **4**, **7** 和 **9** 产生, 化合物 **3** 反应液中检测到了 **2**。

1.4 物理常数与波谱数据

化合物 **1**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{20} +7.7$ ($c 0.22, \text{MeOH}$); ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}, 500 \text{ MHz}$) δ : 0.63 (s, 3H, H-18), 0.76 (d, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 3H, H-21), 0.98 (s, 3H, H-30), 1.06 (s, 3H, H-29), 1.19 (s, 3H, H-19), 1.34 (s, 3H, H-28), 2.00 (s, 3H, H-26), 2.42 (d, $J = 14.1 \text{ Hz}$, 1H, H-12a), 2.89 (d, $J = 14.1 \text{ Hz}$, 1H, H-12b), 3.63 (brs, 1H, H-3), 5.32 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 1H, H-24), 4.50 (s, 2H, H-27), 4.84 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, H-1'), 5.26 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, H-1''); ^{13}C NMR 数据见表 1 和 2; IR (KBr) ν : 3431, 3369, 2927, 2875, 1691, 1380, 1077, 1030 cm^{-1} ; (−)FAB-MS m/z (%): 779 ($[\text{M} - \text{H}]^-$, 100), 617 (4); (−)HRESI-MS m/z : 779.4544 $[\text{M} - \text{H}]^-$ (理论计算值: $\text{C}_{42}\text{H}_{67}\text{O}_{13}$, 779.4581)。

化合物 **2**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{20} +10.5$ ($c 0.21, \text{MeOH}$); ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}, 500 \text{ MHz}$) δ : 1.15 (s, 3H, H-30), 1.17 (s, H-18), 1.20 (s, 3H, H-29), 1.24 (s, 3H, H-19), 1.41 (s, 3H, H-21), 1.42 (s, 3H, H-28), 2.06 (s, 3H, H-26), 2.77 (d, $J = 14.1 \text{ Hz}$, 1H, H-12a), 3.10 (d, $J = 14.1 \text{ Hz}$, 1H, H-12b), 3.71 (brs, 1H, H-3), 4.46~4.49 (m, 1H, H-27a), 4.53~4.55 (m, 1H, H-27b), 5.42 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 1H, H-24), 4.89

表 1 化合物 **1**~**5** 苦元部分的 ^{13}C NMR 数据
Table 1 ^{13}C NMR spectral data for the aglcones of **1**~**5** (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}, \delta$)

	1	2	3	4	5
1	21.3 (t)	21.3 (t)	22.1 (t)	22.2 (t)	22.2 (t)
2	29.9 (t)	29.9 (t)	28.5 (t)	28.4 (t)	28.1 (t)
3	76.9 (d)	75.6 (d)	87.3 (d)	87.2 (d)	87.3 (d)
4	42.0 (s)	42.0 (s)	42.1 (s)	42.0 (s)	42.1 (s)
5	141.5 (s)	141.4 (s)	141.2 (s)	141.2 (s)	141.3 (s)
6	119.0 (d)	119.1 (d)	119.2 (d)	118.5 (d)	118.6 (d)
7	24.2 (t)	24.2 (t)	24.1 (t)	24.1 (t)	24.2 (t)
8	44.1 (d)	43.4 (d)	43.3 (d)	43.9 (d)	43.9 (d)
9	49.1 (s)	49.4 (s)	49.3 (s)	48.9 (s)	49.0 (s)
10	36.0 (d)	36.0 (d)	35.9 (d)	35.9 (d)	36.1 (d)
11	214.1 (s)	214.4 (s)	214.2 (s)	213.7 (s)	213.9 (s)
12	48.8 (t)	49.0 (t)	49.3 (t)	48.7 (t)	48.8 (t)
13	49.1 (s)	49.4 (s)	49.3 (s)	49.0 (s)	49.1 (s)
14	49.7 (s)	50.4 (s)	50.3 (s)	49.6 (s)	49.6 (s)
15	34.6 (t)	34.3 (t)	34.2 (t)	34.5 (t)	34.5 (t)
16	28.0 (t)	22.3 (t)	22.3 (t)	28.0 (t)	28.5 (t)
17	49.7 (d)	51.7 (d)	51.7 (d)	49.6 (d)	49.6 (d)
18	17.0 (q)	19.2 (q)	19.2 (q)	16.9 (q)	17.0 (q)
19	20.2 (q)	20.2 (q)	20.4 (q)	20.3 (q)	20.4 (q)
20	36.0 (d)	73.9 (s)	74.0 (s)	35.9 (d)	36.0 (d)
21	18.3 (q)	26.2 (q)	25.9 (q)	18.2 (q)	18.5 (q)
22	36.9 (t)	45.2 (t)	45.2 (t)	36.4 (t)	36.2 (t)
23	24.9 (t)	23.0 (t)	23.0 (t)	24.7 (t)	24.8 (t)
24	130.1 (d)	130.4 (d)	130.4 (d)	124.9 (d)	128.5 (d)
25	132.3 (s)	132.2 (s)	132.2 (s)	136.3 (s)	132.3 (s)
26	21.9 (q)	22.0 (q)	22.0 (q)	68.0 (t)	75.3 (t)
27	67.4 (t)	67.0 (t)	67.0 (t)	14.0 (q)	14.3 (q)
28	26.4 (q)	26.4 (q)	26.2 (q)	25.9 (q)	26.0 (q)
29	28.0 (q)	28.0 (q)	28.4 (q)	28.3 (q)	28.4 (q)
30	18.5 (q)	18.5 (q)	18.5 (q)	18.5 (q)	18.2 (q)

(d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, H-1'), 5.34 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, H-1''); ^{13}C NMR 数据见表 1 和 2; IR (KBr) ν : 3366, 2928, 2878, 1686, 1378, 1097, 1030 cm^{-1} ; (−)FAB-MS m/z (%): 795 ($[\text{M} - \text{H}]^-$, 100), 633 (3); (−) HRESI-MS m/z : 795.4530 $[\text{M} - \text{H}]^-$ (理论计算值: $\text{C}_{42}\text{H}_{67}\text{O}_{14}$, 795.4530)。

化合物 **3**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{20} +11.3$ ($c 0.16, \text{MeOH}$); ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}, 500 \text{ MHz}$) δ : 1.08 (s, 3H, H-30), 1.12 (s, H-29), 1.14 (s, 3H, H-18), 1.18 (s, 3H, H-19), 1.40 (s, 3H, H-21), 1.55 (s, 3H, H-28), 2.05 (s, 3H, H-26), 2.71 (d, $J = 14.1 \text{ Hz}$, 1H, H-12a), 3.04 (d, $J = 14.1 \text{ Hz}$, 1H, H-12b), 3.62 (brs, 1H, H-3), 4.47~4.49 (m, 1H, H-27a), 4.55~4.58 (m, 1H, H-27b), 5.42 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 1H, H-24), 4.89

表 2 化合物 1~5 糖基部分的 ^{13}C NMR 数据
Table 2 ^{13}C NMR spectral data for the sugar moieties of 1~5 (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, δ)

	1	2	3	4	5
3-O-Glc					
1			107.5 (d)	107.4 (d)	107.4 (d)
2			75.5 (d)	75.5 (d)	75.5 (d)
3			78.6 ^f (d)	78.7 (d)	78.8 (d)
4			71.7 ^e (d)	71.7 (d)	71.7 (d)
5			78.2 ^d (d)	78.3 (d)	78.5 (d)
6			62.6 (t)	62.9 (t)	63.0 (t)
26 or 27-O-Glc'					
1	101.4 (d)	100.1 (d)	100.1 (d)		101.9 (d)
2	83.8 (d)	83.7 (d)	83.7 (d)		83.8 (d)
3	78.1 ^a (d)	78.1 ^c (d)	78.1 ^d (d)		78.1 ^f (d)
4	71.4 (d)	71.5 (d)	71.5 (d)		71.6 ^g (d)
5	78.3 ^a (d)	78.2 ^c (d)	78.2 ^d (d)		78.3 ^f (d)
6	62.8 ^b (t)	62.6 (t)	62.6 (t)		62.7 (t)
26 or 27-O-Glc"					
1	106.3 (d)	106.3 (d)	106.3 (d)		106.4 (d)
2	75.6 (d)	76.9 (d)	76.9 (d)		75.3 (d)
3	78.6 (d)	78.6 ^c (d)	78.6 ^d (d)		78.6 ^f (d)
4	71.6 (d)	71.5 (d)	71.4 ^e (d)		71.5 ^g (d)
5	78.3 ^a (d)	78.2 ^c (d)	78.3 ^d (d)		78.0 ^f (d)
6	62.6 ^b (t)	62.6 (t)	62.6 (t)		69.9 (t)
26-O-Glc'''					
1				105.5 (d)	
2				75.3 (d)	
3				78.6 ^f (d)	
4				71.2 ^g (d)	
5				78.1 ^f (d)	
6				62.7 (t)	

^{a~g} 重叠的信号峰(Overlapped signals).

(d, $J=7.8$ Hz, 1H, H-1'), 4.89 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, H-1''), 5.34 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, H-1'''); ^{13}C NMR 数据见表 1 和 2; IR (KBr) ν : 3367, 2964, 2878, 1687, 1642, 1384, 1076, 1036 cm⁻¹; (—)FAB-MS m/z (%): 957 ([M-H]⁻, 100), 795 (17), 633 (4); (—)HRESI-MS m/z : 957.5041 [M-H]⁻ (理论计算值: $\text{C}_{48}\text{H}_{77}\text{O}_{19}$, 957.5059).

化合物 4: 白色粉末, $[\alpha]_D^{20}+11.5$ (c 0.10, MeOH); ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 400 MHz) δ : 0.69 (s, 3H, H-18), 0.87 (d, $J=6.2$ Hz, 3H, H-21), 0.97 (s, 3H, H-30), 1.09 (s, 3H, H-29), 1.13 (s, 3H, H-19), 1.54 (s, 3H, H-28), 1.82 (s, 3H, H-27), 2.47 (d, $J=14.1$ Hz, 1H, H-12a), 2.93 (d, $J=14.1$ Hz, 1H, H-12b), 3.61 (brs, 1H, H-3), 5.71 (t, $J=7.1$ Hz, 1H, H-24), 4.31 (s, 2H, H-26), 4.84 (d, $J=7.7$ Hz, 1H, H-1'); ^{13}C NMR 数据见表 1 和 2; IR (KBr) ν : 3413, 2950, 2867, 1692, 1475, 1392, 1076, 1017 cm⁻¹; (—)FAB-MS

m/z (%): 617 ([M-H]⁻, 100), 455 (2), 339 (30), 325 (42); (—)HRESI-MS m/z : 617.4079 [M-H]⁻ (理论计算值: $\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{O}_8$, 617.4053).

化合物 5: 白色粉末; $[\alpha]_D^{20}+2.0$ (c 0.34, MeOH); ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 400 MHz) δ : 0.72 (s, 3H, H-18), 0.86 (d, $J=6.3$ Hz, 3H, H-21), 0.99 (s, 3H, H-30), 1.12 (s, 3H, H-29), 1.16 (s, 3H, H-19), 1.56 (s, 3H, H-28), 1.90 (s, 3H, H-27), 2.47 (d, $J=14.1$ Hz, 1H, H-12a), 2.92 (d, $J=14.1$ Hz, 1H, H-12b), 3.64 (s, 1H, H-3), 5.71 (t, $J=7.1$ Hz, 1H, H-24), 4.26~4.28 (m, 1H, H-26a), 4.55~4.58 (m, 1H, H-26b), 4.87 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, H-1'), 4.91 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, H-1''), 5.30 (d, $J=7.7$ Hz, 1H, H-1''); ^{13}C NMR 数据见表 1 和 2; IR (KBr) ν : 3428, 2926, 2877, 1642, 1488, 1075, 1040 cm⁻¹; (—)FAB-MS m/z (%): 1103 ([M-H]⁻, 100), 941 (27), 779 (6);

(-)HRESI-MS m/z : 1103.5620 [M-H]⁻ (理论计算值: C₅₄H₈₇O₂₃, 1103.5638).

2 结果与讨论

化合物**1**为白色粉末, (-)FAB-MS 给出准分子离子峰 m/z 779 [M-H]⁻, 结合 ¹³C NMR, DEPT 和 HRESI-MS 谱确定分子式为 C₄₂H₆₈O₁₃. IR 谱显示有羟基(3431, 3369 cm⁻¹)和羰基(1691 cm⁻¹)等吸收峰. ¹³C NMR 和 DEPT 谱显示化合物的苷元部分有 30 个碳信号: 7 个甲基, 9 个亚甲基(包括 1 个含氧亚甲基), 7 个季碳(包括 1 个羰基碳, 2 个烯碳), 7 个次甲基(有 1 个为含氧次甲基, 2 个烯碳). 苷元部分在 DEPT 谱中处于高场部分的 4 个 sp³ 季碳信号(δ_c 42.0, 49.1, 49.1 和 49.7)和 4 个 sp² 烯碳信号 [δ_c 119.0 (d), 141.5 (s), 130.1 (d) 和 132.3 (s)]暗示化合物为葫芦素皂苷. 比较化合物**1**与 carnosifloside IV^[7] 的 ¹³C NMR 谱, 发现二者皆含有相同的苷元: 3 β ,27-二羟基-葫芦-5,24-二烯-11-酮. 不同的是, 已知化合物中化学位移为 δ_c 87.2 (C-3) 的碳信号在**1**中消失了, 且**1**中多出了 δ_c 83.8 (d) 的信号. 这一显著差异说明化合物**1**的 C-3 位未有糖基连接, 两个糖基以内侧糖的 C-2' 与外侧糖的 C-1" 连接而组成一个 β -槐糖基并与苷元侧链上的 C-27 位相连. 这一推论也进一步由 2D NMR 谱得到证实. 至此, 化合物**1**的结构被鉴定为 3 β ,27-二羟基-葫芦-5,24-二烯-11-酮-27-O- β -D-葡萄吡喃糖基(1→2)- β -D-葡萄吡喃糖苷(3 β ,27-dihydroxycucurbita-5,24-dien-11-on-27-O- β -D-glucopyranosyl(1→2)- β -D-glucopyranoside).

化合物**2**为白色粉末, (-)FAB-MS 给出准分子离子峰 m/z 795 [M-H]⁻, 结合 ¹³C NMR, DEPT 和 HRESI-MS 谱确定分子式为 C₄₂H₆₈O₁₄. ¹H 和 ¹³C NMR 谱数据显示化合物为含有两个糖基的三萜皂苷. 苷元部分在 DEPT 谱中处于高场部分的 4 个 sp³ 季碳信号 (δ_c 42.0, 49.4, 49.4 和 50.4) 和 4 个 sp² 烯碳信号 [δ_c 119.1 (d), 141.4 (s), 130.4 (d) 和 132.2 (s)]表明化合物的苷元具有葫芦烷型骨架. 两个糖的端基质子信号为 δ_H 4.89 (d, $J=7.5$ Hz) 和 5.34 (d, $J=7.5$ Hz), 相应的碳信号分别是 δ_c 100.1 和 106.3.

比较化合物**2**与 scandenoside R4^[10]的 ¹H 和 ¹³C NMR 谱, 发现二者拥有相同的苷元, 且都连接有两个 β 构型的葡萄糖基. 不同的是, 在 ¹³C NMR 谱中化合物**2**的 C-3 的化学位移值由 scandenoside R4 的 δ_c 87.1 向高场移至 75.6; 同时, 与 C-27 连接的糖基的端基碳信号 δ_c 也向高场移动了约 2, 达到 100.1. 据文献报道^[11], 在 β -D-葡萄糖糖基的 C-2 上连接有第二个 β -D-葡萄糖糖基

而构成一个 β -槐糖基时, 第一个葡萄糖糖基的端基碳信号 δ_c 将向高场移动约 2. 基于以上报道及实际数据的变化, 说明化合物**2**中的两个葡萄糖基以内侧糖的 C-2' 与外侧糖的 C-1" 连接而构成一个 β -槐糖基并连接在苷元的 C-27 位上. 在 2D NMR 谱中, 质子信号 δ_H 4.89 (d, $J=7.5$ Hz, H-1') 与碳信号 δ_c 67.0 (t, C-27)、质子信号 δ_H 5.34 (d, $J=7.5$ Hz, H-1") 与碳信号 δ_c 83.7 (d, C-2') 分别有 HMBC 相关关系; 同时, 质子信号 δ_H 4.89 (d, $J=7.5$ Hz, H-1') 与碳信号 δ_c 83.7 (d, C-2') 也有 HMBC 相关关系, 进一步证实了上述结论. 化合物**2**因而被鉴定为 3 β ,20,27-三羟基-葫芦-5,24-二烯-11-酮-27-O- β -D-葡萄吡喃糖基(1→2)- β -D-葡萄吡喃糖苷(3 β ,20,27-trihydroxycucurbita-5,24-dien-11-on-27-O- β -D-glucopyranosyl(1→2)- β -D-glucopyranoside).

化合物**3**为白色粉末, (-)FAB-MS 给出准分子离子峰 m/z 957 [M-H]⁻, 结合 ¹³C NMR, DEPT 和 HRESI-MS 谱确定分子式为 C₄₈H₇₈O₁₉. 在(-)FAB-MS 谱中, 化合物**3**的分子量比**2**多了 162, 暗示**3**比**2**多了一个己糖. 比较化合物**3**与**2**的 ¹³C NMR 谱, 除多了一个葡萄糖基外, C-3 位的化学位移 δ_c 也向低场移至 87.3, 表明第三个糖基连接在 C-3 位上. 质子信号 δ_H 4.86 (d, $J=7.8$ Hz, H-1') 与碳信号 δ_c 87.3 (d, C-3) 有 HMBC 相关关系, 进一步证实了上述结论. 其余的糖信号与**2**的基本一致, 表明**3**在 C-27 位上连接着一个 β -槐糖基. 在水解的过程中(不完全水解的条件下), 以 TLC 手段检测到产物中有**2**. 据此, 化合物**3**的结构被鉴定为 3 β ,20,27-三羟基-葫芦-5,24-二烯-11-酮-3-O- β -D-葡萄吡喃糖基-27-O- β -D-葡萄吡喃糖基(1→2)- β -D-葡萄吡喃糖苷(3 β ,20,27-trihydroxycucurbita-5,24-dien-11-on-3-O- β -D-glucopyranosyl-27-O- β -D-glucopyranosyl(1→2)- β -D-glucopyranoside).

化合物**4**为白色粉末, (-)FAB-MS 给出准分子离子峰 m/z 617 [M-H]⁻, 结合 ¹³C NMR, DEPT 和 HRESI-MS 谱确定分子式为 C₃₆H₅₈O₉. ¹³C NMR 谱显示了 36 个碳信号(包括一个糖基的碳信号). 化合物**4**水解后得到的单糖通过 GC 分析与标准品对照, 鉴定为 D 型葡萄糖. 通过与化合物**6**(肉花雪胆苷 A, 曾经由肉花雪胆苷 I, II 和 III 水解所得到的共同产物)^[7]比较 ¹H 和 ¹³C NMR 谱, 发现化合物**4**的苷元为化合物**6**. 化合物**4**的 C-3 化学位移 δ_c 向低场移至 87.2, 表明糖基连接在 C-3 位. 在 HMBC 谱中 C-3 与 H-1' (δ_H 4.84, d, $J=7.7$ Hz) 的明显相关也证实了 β -D-葡萄糖基连接在苷元的 C-3 位. 因此, 化合物**4**的结构被鉴定为 3 β ,26-二羟基-葫芦-5,24-二烯-11-酮-3-O- β -D-葡萄吡喃糖苷(3 β ,26-dihydroxycucurbita-5,24-dien-11-on-3-O- β -D-glucopyranoside).

化合物⁵为白色粉末, (-)FAB-MS给出准分子离子峰 m/z 1103 [M-H]⁻, 结合¹³C NMR, DEPT 和 HRESI-MS 谱确定分子式为 C₅₄H₈₈O₂₃. ¹H 和¹³C NMR 谱数据显示化合物⁵为含有 4 个糖基的三萜皂苷. 4 个糖的端基质子信号为 δ_H 4.87 (d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 4.91 (d, $J=7.8$ Hz, H-1''), 5.30 (d, $J=7.7$ Hz, H-1''') 和 5.09 (d, $J=7.7$ Hz, H-1''''), 其对应的碳信号分别为 δ_C 107.4, 101.9, 106.4 和 105.5. 比较化合物⁵与⁴的¹³C NMR 和 DEPT 谱, 发现前者比后者多了三个葡萄糖基. 化合物⁵中 C-26 的信号 δ_C 分别向低场移至 75.3, 同时 C-3 的化学位移值基本未变, 为 δ_C 87.3, 意味着 4 个糖基分别连接在骨架的 C-3 和 C-26 位.

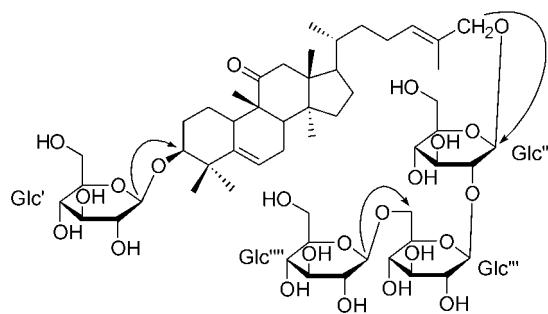


图 2 化合物⁵关键的 HMBC 相关关系

Figure 2 Key HMBC correlations of **5**

在 HMQC-TOCSY 谱中, 归属为 C-3 位上糖基的端基氢信号 δ_H 4.87 (d, $J=7.8$ Hz) 依次与 6 个碳信号 δ_C 107.4 (C-1'), 75.5 (C-2'), 78.8 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.5 (C-5') 和 63.0 (C-6') 相关, 说明化合物在骨架的 C-3 位上仅连接着一个糖基. 在 HMBC 谱中(图 2), 质子信号 δ_H 5.30 (d, $J=7.7$ Hz, H-1'') 与碳信号 δ_C 83.8 (d, C-2'')、质子信号 δ_H 5.09 (d, $J=7.7$ Hz, H-1''') 与碳信号 δ_C 69.9 (t, C-2''') 分别有 HMBC 相关关系, 确定另外连接在骨架上 C-26 位的三个糖基分别以外侧糖(Glc''')的端基碳连接在中间糖(Glc'')的末位碳上, 同时中间糖基又以端基碳连接在内侧糖(Glc'')的 C-2' 位上.

在水解的过程中(不完全水解的条件下), 经 TLC 薄层层析检测, 发现有化合物⁴, ⁷ 和⁹产生, 进一步证实了所推测的各糖基的连接顺序. 化合物⁵因而被鉴定为 3 β ,26-二羟基-葫芦-5,24-二烯-11-酮-3-O- β -D-葡萄吡喃糖基-26-O- β -D-葡萄吡喃糖基(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄吡喃糖基(1 \rightarrow 2)- β -D-葡萄吡喃糖苷(3 β ,26-dihydroxycucurbita-5,24-dien-11-on-3-O- β -D-glucopyranosyl-26-O- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside). 化合物⁵是首次从雪胆属植物中分离得到的含有 4 个糖基的葫芦素皂苷.

化合物⁶~¹⁴经与文献对照 1D NMR 和质谱数据,

分别被鉴定为肉花雪胆苷元 A (**6**), 藤三七雪胆苷 R8 (**7**), 肉花雪胆苷 I (**8**), 肉花雪胆苷 II (**9**), 肉花雪胆苷 III (**10**), 雪胆甲素(**11**), 雪胆乙素(**12**), 雪胆甲素苷(**13**), 藤三七雪胆苷 R1 (**14**).

前人研究^[4~6]表明, 曲莲(*H. amabilis*)和罗锅底(*H. macrosperma*)的块茎中除含四环三萜葫芦素类化合物外, 还含有丰富的五环三萜齐墩果酸及其糖苷类化合物. 通过对本物种的块根进行化学成分研究后, 发现不含五环三萜化合物, 在化学成分上进一步佐证了植物分类学“短柄雪胆(*H. delavayi*)、曲莲(*H. amabilis*)和罗锅底(*H. macrosperma*)系不同的三个物种”的结论. 化合物**3**和**5**味极苦, 丰富了文献^[10]提出的“苷元的基本结构为 3 β -hydroxycucurbita-5,24-dien 的葫芦素皂苷, 当含有三个以上(包括三个)糖基, 且骨架上 C-11 位为羰基官能团时, 该化合物的味道为苦味”理论.

谨以此文敬贺张滂先生九十华诞.

References

- Zhang, W.-J.; Shen, L.-D. *Acta Phytotax. Sin.* **1983**, 21, 182 (in Chinese).
(张文锦, 沈联德, 植物分类学报, **1983**, 21, 182.)
- Nie, R.-L.; Chen, Z.-L. *Acta Bot. Yunnan* **1986**, 8, 115 (in Chinese).
(聂瑞麟, 陈宗莲, 云南植物研究, **1986**, 8, 115.)
- Li, D.-Z. *Systematics and Evolution of Hemsleya (Cucurbitaceae)*, Yunnan Science and Technology Press, Kunming, **1993**, p. 74 (in Chinese).
(李德铢, 雪胆属的系统与进化, 云南科技出版社, 昆明, **1993**, p. 74.)
- Chen, W.-X.; Nie, R.-L.; Chen, Y.-Q.; Xia, K.-M. *Acta Chim. Sinica* **1975**, 33, 49 (in Chinese).
(陈维新, 聂瑞麟, 陈毓群, 夏克敏, 化学学报, **1975**, 33, 49.)
- Yang, Y. K.; Gao, C. W.; Qiu, M. H.; Nie, R. L. *Acta Bot. Yunnan* **2000**, 22, 103.
- Nie, R. L.; Morita, T.; Kasai, R.; Zhou, J.; Wu, C. Y.; Tanaka, O. *Planta Med.* **1984**, 50, 322.
- Kasai, R.; Matsumoto, K.; Nie, R. L.; Morita, T.; Awazu, A.; Zhou, J.; Tanaka, O. *Phytochemistry* **1987**, 26, 1371.
- Kubo, H.; Ohtani, K.; Kasai, R.; Yamasaki, K.; Nie, R. L. *Phytochemistry* **1996**, 41, 1169.
- Rui, H.-K.; Yuan, M.-Y.; Yu, Q.-M.; Ye, X.-Q.; Qian, G.-H.; Wang, K.-L.; Jiang, D.-Z. *Acta Pharm. Sin.* **1981**, 16, 445 (in Chinese).
(芮和恺, 袁明耀, 余秋妹, 叶秀琴, 钱贯华, 王凯良, 蒋大智, 药学学报, **1981**, 16, 445.)
- Kasai, R.; Matsumoto, K.; Nie, R. L.; Zhou, J.; Tanaka, O. *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, 36, 234.
- Yang, C. R.; Kasai, R.; Zhou, J.; Tanaka, O. *Phytochemistry* **1983**, 22, 1473.

(A0703275 DING, W. F.; LING, J.)