

断节参甙的结构

张壮鑫* 周俊**

(中国科学院昆明植物研究所)

从断节参根的粗甙中分离得到一个新甙——断节参甙(wallicoside, **6**)。经光谱数据及降解反应证明其结构为告达庭-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-葡萄糖吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-夹竹桃吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-加拿大麻吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-加拿大麻吡喃糖基。

断节参即昆明杯冠藤(*Cynanchum wallichii* Wight), 系萝藦科鹅绒藤属植物。民间用其根治疗风湿性关节炎及跌打损伤, 为云南一著名成药的主要成分。该植物的粗甙以酸水解后可分离得去酰基萝藦甙元(deacylmetaplexigenin, **1**)、喙牛膝菜胺(rostratamine, **2**)、青洋参甙元(qingyanshengenin, **3**)、加加明(gagamine, **4**)和告达庭(caudatin, **5**)等五个 C_{21} 甙体甙元^[1]。本文报道断节参根的粗甙经多次顺、反相柱层析分离所得到的新糖甙——断节参甙(wallicoside, **6**)的结构测定。

6 对 Keller-Kiliani 试剂和 Liberman-Burchard 试剂呈阳性, 证明具甙体甙元及 α -去氧糖的结构^[2]。**6** 经稀盐酸水解, 乙酸乙酯萃取得 **5**。**6** 的 ^{13}C NMR 与 **5** 相比较, 前者甙元部分 $C_1 \sim C_5$ 的化学位移值分别为 38.1, 29.7, 78.1, 39.1, 139.3(表1), 根据甙元化位移(glycosidation shift)效应^[3,5], 说明 **6** 的 3β -OH 系与糖相联。**6** 的 ^{13}C NMR 在 $\delta 93 \sim 106$ 范围内有 $\delta 96.4, 100.2, 101.8, 104.1$ 和 104.7 五个峰出现。这是糖链 C_1' 的共振讯号^[3~5], 提示 **6** 的糖链部分由 5 分子糖组成(表2)。酸水解后的水层与已知糖对照, 纸层析检出为纤维双糖、葡萄糖、加拿大麻糖(cymarose)和另一 R_f 值较高的斑点。此斑点因无已知样品对照, 推测为 α -去氧糖(表4)。**6** ^{13}C NMR 的糖部分与甲基- β -D-葡萄糖吡喃糖甙(**7**)^[6]、甲基- β -D-纤维双糖甙(methyl-cellobioside, **8**)^[6]、甲基- β -D-加拿大麻吡喃糖甙(**9**)^[7] 和甲基- β -D-夹竹桃吡喃糖甙(**10**)^[7] 比较(表3), 图谱中有两组与葡萄糖对应的峰, 两组与加拿大麻糖对应的峰和一组与夹竹桃糖(oleandrose)对应的峰。提示 R_f 值较高的 α -去氧糖可能为夹竹桃糖, 其中, 两分子加拿大麻糖, 一分子夹竹桃糖和一分子葡萄糖均有 C_4' 甙键的位移效应^[3], 说明它们均以 1 \rightarrow 4 联结构成直链型的糖链。另一分子的葡萄糖则位于糖链末端。纤维双糖的检出及质谱中 m/z 341, 325 双葡萄糖的离子峰和 m/z 448, 432 三个去氧糖的离子峰示糖链中两分子葡萄糖相互联结并且处于末端, 而三分子相互联结的去氧糖处于内侧。

6 经 β -D-葡萄糖甙酶酶解, 得到次甙 A(**11**)和次甙 B(**12**)。

1982年10月18日收到, 本文曾于1982年10月14日在“云南植物学会植物化学专业成立会”宣读。

* 昆明植物所研究生。

** 通讯联系人。

表 1 配基部分的 ^{13}C NMR 化学位移 δ 值(重氢吡啶)
(Carbon chemical shifts of aglycone moiety)

	5	6	11	12
C 1	39.2	38.1	38.1	38.2
2	31.9	29.7	29.9	30.0
3	72.6	78.1	77.9	77.7
4	43.2	39.1	39.0	39.0
5	140.3	139.3	139.0	139.5
6	118.4	119.1	119.0	119.2
7	34.7	34.7	34.7	34.7
8	74.3	74.2	74.2	74.3
9	44.5	44.5	45.0	44.5
10	37.3	37.3	37.3	37.4
11	25.0	25.0	25.0	25.0
12	71.5	72.4	72.5	72.2
13	57.9	57.9	57.8	58.0
14	89.4	89.3	89.3	89.8
15	33.7	33.8	33.8	33.8
16	27.4	27.4	27.4	27.4
17	92.3	92.3	92.3	92.4
18	10.6	10.6	10.6	10.6
19	18.3	18.2	18.1	18.2
20	209.2	209.2	209.2	209.2
21	32.8	32.9	32.9	32.9
1'	165.8	165.8	165.8	165.8
2'	114.1	114.1	114.0	114.1
3'	165.2	165.2	165.2	165.2
4'	38.1	38.1	38.1	38.2
5'	20.9	20.9	20.9	20.9
6'	20.9	20.9	20.9	20.9
7'	16.4	16.5	16.4	16.4

11 的 ^{13}C NMR 在 $\delta 93\sim 106$ 有四个峰出现, 表明 **11** 为四糖甙。与 **6** 的 ^{13}C NMR 比较(表 2), 失去一组葡萄糖的峰, 并在酶解液中检出葡萄糖, 证明 **11** 为 **6** 失去一分子末端葡萄糖的降解产物。

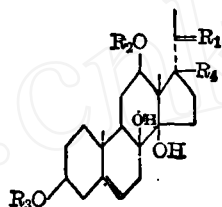
11 再经 β -D-葡萄糖甙酶酶解, 得到次甙 B(**12**)。 **12** 的 ^{13}C NMR 在 $\delta 93\sim 106$ 出现三个峰, 且葡萄糖信号消失, 为 **6** 失去两分子葡萄糖的降解产物, 与 **6** 和 **11** 的 ^{13}C NMR 比较(表 2), **12** 末端去氧糖由于没有 C_4' 甙键的位移效应, 其 $\text{O}''3\sim 5$ 位上碳的化学位移分别由 $\delta 80.3(80.0)$, 83.3 , 71.9 改变为 81.2 , 76.1 , 72.9 , 呈现出与 **10** 一致的一组峰, 表明 **12** 的末端应为夹竹桃糖, 两分子的加拿大麻糖则位于其内侧。该甙糖链部分的 ^{13}C NMR 数据与三桥博报道的 cynanchoside **13** 一致, 示两者的糖链可能相同, 亦说明 **12** 具有末端为一分子夹竹桃糖, 内侧为两分子加拿大麻糖的糖链结构。

表 2 糖部分的 ^{13}C NMR 化学位移 δ 值(重氢吡啶)

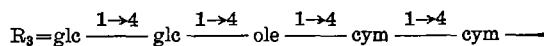
(Carbon chemical shifts of sugar moiety)

	6	11	12	13 ^[7]
	cym.	cym.	cym.	cym.
C 1''	96.4	96.4	96.3	96.3
2''	37.3	37.3	37.4	37.2
3''	77.5	77.6	77.7	77.6
4''	83.3	83.3	83.4	83.3
5''	68.9	68.9	69.0	68.9
6''	18.5	18.5	18.7	18.5
OCH ₃	58.8	58.8	58.8	58.8
	cym.	cym.	cym.	cym.
1''	100.2	100.3	100.4	100.3
2''	37.3	37.3	37.4	37.2
3''	77.5	77.6	77.7	77.6
4''	83.3	83.3	83.1	83.1
5''	68.9	68.9	69.0	68.9
6''	18.5	18.5	18.7	18.5
OCH ₃	58.8	58.8	58.8	58.8
	ole	ole	ole	ole
1''	101.8	101.8	101.9	102.0
2''	37.3	37.3	37.4	37.0
3''	80.3	80.0	81.2	81.3
4''	83.3	83.3	76.1	76.1
5''	71.9	71.9	72.9	72.9
6''	18.7	18.5	18.7	18.6
OCH ₃	57.1	57.2	57.1	57.0
	gle	gle		
1''	104.7	104.3		
2''	74.2	75.5		
3''	76.2	78.4		
4''	81.2	71.9		
5''	76.6	79.2		
6''	62.3	63.0		
	gle			
1''	104.1			
2''	74.9			
3''	77.5			
4''	71.5			
5''	77.5			
6''	62.3			

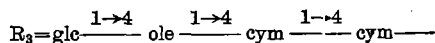
根据以上结果可以证明, **6** 的化学结构为: 告达庭-3- α - β -D-葡萄糖吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-葡萄糖吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-夹竹桃吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-加拿大麻吡喃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-加拿大麻吡喃糖甙 (caudatin-3- α - β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-oleandropyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-cymaropyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-cymaropyranoside).



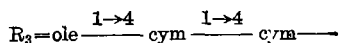
- 1 $R_1=O$, $R_2=R_3=H$, $R_4=OH$
 2 $R_1=O$, $R_2=Nic$, $R_3=H$, $R_4=OH$
 3 $R_1=O$, $R_2=P-HO-Bz$, $R_3=H$, $R_4=OH$
 4 $R_1=H$, $ONic$, $R_2=Cin$, $R_3=H$, $R_4=OH$
 5 $R_1=O$, $R_2=Ikem$, $R_3=H$, $R_4=OH$
 6 $R_1=O$, $R_2=Ikem$, $R_4=OH$,



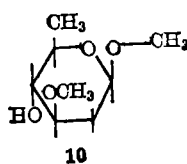
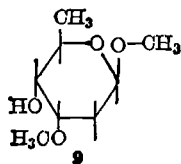
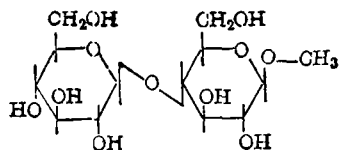
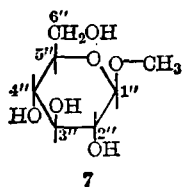
- 11 $R_1=O$, $R_2=Ikem$, $R_4=OH$,



- 12 $R_1=O$, $R_2=Ikem$, $R_4=OH$,



- 13 $R_1=O$, $R_2=Ikem$, $R_4=H$,



$P-HO-Bz$: $p-HOC_6H_4CO$; Nic : $m-NO_2H_4CO$

Cin : $C_6H_5CH=CHCO$;

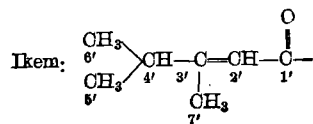


表 3 甲基式的 ^{13}C NMR 化学位移 δ 值(吡啶)

(Carbon chemical shifts of methyl glycosides)

	7	8	9	10
C 1''	105.5	105.2	99.4	101.0
2''	74.9	74.5	35.1	36.6
3''	78.3	76.6	78.5	81.3
4''	71.6	81.1	74.0	76.2
5''	78.3	76.3	71.0	72.6
6''	62.7	61.9	18.9	18.4
OCH ₃			56.0	56.0
1''		104.8		
2''		74.6		
3''		78.0		
4''		71.4		
5''		78.3		
6''		62.4		

实 验

熔点用微量熔点仪测定, 未经校正. UV 用 210 型分光光度计测定. IR 用 450 型分光光度计测定. ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 用 WH-90 脉冲付立叶变换核磁共振波谱仪测定, 分别用 CDCl_3 和 $\text{C}_6\text{D}_5\text{N}$ 为溶剂, TMS 为内标.

6 的提取与分离

2kg 断节参根粉(产于云南个旧市), 按前报^[1] 同法提取得 40g 黄色粉状粗甙.

40g 粗甙以 1725g 硅胶(上海市五四农场, 60~360 m) 柱($\phi 60 \times 2000$) 层析分离, 甲醇-乙酸乙酯洗脱(TLC: 硅胶 G 硬板, 8:2:0.1 氯仿-甲醇-水展开) 显示 5 个部分, 其中 2:8 的洗脱部分得 9g, 又经两次硅胶柱层析, 甲醇-乙酸乙酯洗脱后用活性炭柱脱色, 再用 Sil gel 60H(Merck) 柱层析以氯仿-甲醇洗脱得到主要部分, 然后再经四次 Mei gel 反相柱层析分离, 9:1 甲醇-水洗脱[HPTLC: Rp-18(Merck), 9:1 甲醇-水展开] 得 230mg 6.

断节参甙 6

6 在苯中呈白色片状结晶, m. p. 194~196°C, $[\alpha]_D^{20} + 22^\circ$ (c. 0.01 CH_3OH).

[分析] $\text{C}_{61}\text{H}_{98}\text{O}_{26} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 计算值: C, 56.31; H, 8.00. 实测值: C, 56.33; H, 7.89.

UV(CH_3OH): 217~222 nm.

IR(KBr): 1710(C=O), 1640(C=C), 1225(C—O—O), 1100~1050(C—O—C) cm^{-1} .

^1H NMR δ 值: 1.06[6H, d, $J=7\text{Hz}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 1.09(3H, s, 19- CH_3), 1.18~1.25(9H, m, 3 CH_3), 1.43(3H, s, 18- CH_3), 2.12(3H, s, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$), 2.18(3H, s, 21- CH_3), 3.44(6H, s, 2 $\times\text{OCH}_3$), 3.80(3H, br. s, OCH_3), 4.50(1H, m, 3 α -H) 4.80

(1H, dd, 12 α -H), 5.32(1H, br. s, 6-H), 5.52(1H, s, CH₃C=CH). ¹³C NMR 数据见表 1, 2.

MS(*m/z*): 485(glc-glc-ole-O-), 472[M⁺-(glc-glc-ole-cym-cym-O)-H], 469(glc-glc-ole-), 454(472-H₂O), 448(-O-ole-cym-cym-O), 446[M⁺-(glc-glc-ole-cym-cym-)-43(-COCH₃)], 432(-ole-cym-cym-O-), 361[M⁺-(glc-glc-ole-cym-cym-)-128(Ikemaic acid)], 341(glc-glc-O-), 325(glc-glc-), 128(Ikemaic acid), 43(-COCH₃)

6 的水解

30 mg **6** 溶于 10 mL 3% 盐酸-甲醇, 在水浴上回流 40 min, 加 5 mL 蒸馏水, 减压蒸除甲醇. 水液用乙酸乙酯萃取, 萃取液经水洗、干燥后蒸干, 在丙酮-石油醚中得到白色粉状物 **5**. **5** 的光谱数据与告达庭^[1]一致, 与告达庭已知样品的混合熔点不下降.

水解液的水层用 Ag₂CO₃ 中和, 过滤, 浓缩至 2 mL, 用 Whatman No. 1 层析纸, 层析检查糖的组成(表 4).

表 4 糖纸层析的 R_f 值
(Paper chromatography R_f value of sugars)

糖 (Sugars)	(7:1:2) 异丙醇-正丁醇-水		(3:1:3) 正丁醇-吡啶-水	
	水解液	标准样品	水解液	标准样品
纤维双糖 (Cellobiose)	0.15	0.15	0.11	0.11
葡萄糖 (Glucose)	0.32	0.32	0.22	0.22
去氧糖 (Deoxy sugar)	0.67		0.64	
加拿大麻糖 (Cymarose)	0.80	0.80	0.74	0.73

显色剂: 0.1 N AgNO₃, 0.5 N NH₃.

6 的酶解

170 mg **6** 溶于 5 mL 乙醇, 加蒸馏水稀释至 250 mL, 再加 β -葡萄糖甙酶 100 mg, 于 36°C 间断搅拌 18 天, 薄层层析示大部分已发生酶解(硅胶 G 硬板, 8:2:0.1 氯仿-甲醇-水展开). 酶解液用氯仿多次萃取, 水洗、无水硫酸钠干燥, 减压蒸干, 得 170 mg 黄色粉状物. 用 100 g 硅胶柱层析分离, 从(95:5)氯仿-甲醇洗脱部分得到酶解产物 20 mg **12**, 从(85:15)氯仿-甲醇洗脱部分得到 110 mg **11**. 水层浓缩后纸层析检出葡萄糖.

11 在甲醇中呈白色粉状. m. p. 153~156°C. $[\alpha]_D^{20} + 34^\circ$ (c. 0.01, CHCl₃).

[分析] C₅₅H₈₈O₂₁ 计算值: C, 60.89; H, 8.12. 实测值: C, 60.82; H, 8.21.

¹³C NMR 数据见表 1, 2.

11 的酶解

90 mg **11** 溶于 3 mL 乙醇, 加蒸馏水稀释至 100 mL, 再加入 100 mg β -葡萄糖甙酶, 40°C 放置 21 天, 用氯仿萃取. 80 mg 氯仿萃取物以 50 g 硅胶柱层析分离, 从(95:5)氯仿-甲醇洗脱部分得到 40 mg **12**.

12 为浅黄色粉末, m. p. 105~110°C.

[分析] $C_{49}H_{78}O_{16}$ 计算值: C, 63.77; H, 8.46. 实测值: C, 63.79; H, 8.46.

^{13}C NMR 数据见表 1, 2.

承日本北海道大学三桥博(H. Mitsuhashi)教授惠赠告达庭(caudatin)样品及资料, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] 张壮鑫, 周俊, 云南植物研究 **4**, 413(1982).
- [2] K. Hayashi, K. Wada, H. Mitsuhashi, H. Bando, M. Takase, S. Terada, Y. Koide, T. Aiba, T. Narita, D. Mizuno, *Chem. Pharm. Bull.* **28**, 1954(1980).
- [3] S. Seo, Y. Tomita, K. Tori, Y. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3331(1978).
- [4] F. Abe, T. Yamachi, *Chem. Pharm. Bull.* **26**, 3023(1978).
- [5] R. Kasai, M. Suzuo, J. Asakawa, O. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* 175(1977).
- [6] H. J. Koch, R. S. Stuart, *Carbohydr. Res.* **59**, C7(1977).
- [7] K. Wada, K. Hayashi, H. Mitsuhashi, H. Bando, *Chem. Pharm. Bull.* **27**, 2252(1979).

THE STRUCTURE OF WALLICOSIDE

ZHANG ZHUANG-XIN ZHOU JUN*

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

ABSTRACT

A new glycoside, wallicoside, $C_{61}H_{98}O_{26}$, m. p. 194~196°C, $[\alpha]_D + 22$, was isolated from the crude glycoside mixture of *Cynanchum wallichii* Wight. The structure of wallicoside was shown through enzymolysis and spectral analyses to be caudatin-3-*o*- β -D-glucopyranosyl-(1→4)- β -D-glucopyranosyl-(1→4)- β -D-oleandropyranosyl-(1→4)- β -D-cymaropyranosyl-(1→4)- β -D-cymaropyranoside (**6**).