

裂冠牛奶菜的化学成分*

陈纪军 张壮鑫 张润珍** 周俊

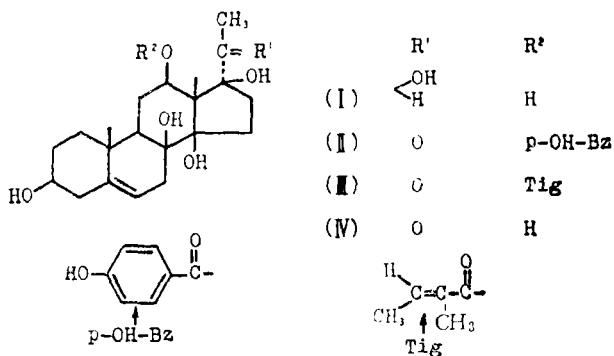
(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究室, 昆明)

摘要 从裂冠牛奶菜 (*Marsdenia incisa* P. T. Li et Y. H. Li) 的粗甙酸水解产物中分离得到2个已知的C₂₁甙体甙元——肉珊瑚甙元 (sarcostin, I), 青羊参甙元 (qingyangshengenin, II), 和一个新的C₂₁甙体甙元, 命名为裂冠牛奶菜甙元A (incisagenin-A, III) 经光谱分析和化学反应, 证明 (III) 的结构为12-β-氧-顺芷酰去酰基萝藦甙元。

关键词 牛奶菜属; 裂冠牛奶菜; 裂冠牛奶菜甙元A

裂冠牛奶菜 (*Marsdenia incisa* P. T. Li et Y. H. Li) 系萝藦科牛奶菜属植物, 为1982年在西双版纳发现的一新种^[1]。该植物的化学成分研究未见报道。我们从其粗甙的酸水解产物中分离得到肉珊瑚甙元 (sarcostin, I)、青羊参甙元 (qingyangshengenin, II) 和一个新的C₂₁甙体甙元 (III)。经光谱分析和化学反应证明 (III) 的结构为12-β-氧-顺芷酰去酰基萝藦甙元 (12-β-O-tigloyldeacylmetaplexigenin, III)。

化合物 (III) 对Lieberman-Burchard试剂呈棕色, 阳性, 示为甙体类成分^[2]。(III) 的IR在1705, 1265 cm⁻¹的强吸收峰示 (III) 可能接有酯基。将 (III) 用5% KOH-MeOH溶液皂化, 得化合物 (IV)。(IV) 的光谱数据与已知的去酰基萝藦甙元一致, 经TLC检查与标准品的R_f值完全相同。比较 (III) 和 (IV) 的¹H NMR, 发现 (III) 的δ5.50 (1H, dd, J = 9.0, 6.0Hz, 12α-H) 向高场移至 (IV) 中的δ4.05 (1H, dd, J = 9.0, 6.0Hz, 12α-H)。为此推测化合物 (III) 为 (IV) 的12位接有酯基的衍生物。(III) 的UV中的217nm, ¹H NMR中的δ (ppm): 1.70 (1H, d, J = 6.0Hz, 4'-Me), 1.98 (3H, br. s, 5'-Me), 6.30 (1H, br. s, 3'-H), ¹³C NMR中的166.5 (C-1'), 129.4 (C-2'), 126.8 (C-3'), 14.2 (C-4'), 12.3 (C-5'), MS中的碎片离子峰m/z: 101 (顺芷



1988-07-27收稿

* 国家自然科学基金资助项目, ** 中国中医研究院广安门医院基础室。

酸+1), 100 (顺芷酸), 83 (顺芷酰基, 基峰), 55 (83-CO) 等光谱数据提示 (Ⅲ) 的12位连接着顺芷酰基〔3〕。据以上结果, 推测化合物 (Ⅲ) 的结构为12-β-氧-顺芷酰基去酰基萝藦甙元, 命名为裂冠牛奶菜甙元 A (gucisagenin-A)。

表1 化合物 (I), (Ⅲ), (Ⅳ) 的¹³C NMR化学位移数据 (重氢吡啶)
Table 1 ¹³C NMR chemical shifts for (I), (Ⅲ), (Ⅳ) (in C₅D₅N)

Carbon	(I)	(Ⅲ)	(Ⅳ)	Carbon	(I)	(Ⅲ)	(Ⅳ)
1	39.1	39.1	39.2	14	89.0	89.1	89.3
2	32.2	31.9	32.0	15	34.2	34.8	35.0
3	71.3	71.5	71.6	16	34.6	35.0	32.8
4	43.5	43.5	43.4	17	88.9	92.3	92.5
5	140.2	140.2	140.2	18	11.3	10.6	10.2
6	119.0	118.4	118.6	19	18.6	18.3	18.4
7	34.6	33.7	33.8	20	70.9	209.7	209.8
8	74.3	74.3	74.3	21	17.8	27.8	27.8
9	44.7	44.4	44.9	Tig-1'		166.5	
10	37.3	37.3	37.3	2'		129.4	
11	29.3	24.9	29.1	3'		136.8	
12	73.1	73.2	70.2	4'		14.2	
13	58.7	58.2	59.6	5'		12.3	

实验部分

熔点用微量熔点仪测定, 温度未经校正。UV用210型分光光度计测定。IR用Perkin-Elmer 577型分光光度计测定, 溴化钾压片。NMR用Bruker WH-90型核磁共振仪, TMS作内标物, C₅D₅N作溶剂。MS用Finnigan-4510型质谱仪, 采用70 eV的电子轰击电离源。旋光光谱用J-20C光谱仪测定。青岛海洋化工厂出品的200—300目硅胶和Meligel, Rp-18吸附剂作柱层析分离。薄层层析用F₂₅₄硅胶薄板和F₂₅₄ Rp-18薄板, 展开剂: A, 丙酮-石油醚 (2:3); B, 甲醇-氯仿 (1:19); C, 水-甲醇 (2:8)。显色剂为5%的硫酸乙醇溶液。

1. 提取和分离

裂冠牛奶菜全株的干燥粉末 (4.5kg), 以95%乙醇回流提取3次, 每次2小时, 减压抽滤得乙醇提取液, 该提取液经天津产D₁₀₁型大孔吸附树脂, 收集乙醇洗脱部分, 回收乙醇, 得粗甙206g。丙酮洗脱部分弃去。

取粗甙65g, 溶于150ml甲醇中, 加入5%盐酸水溶液150ml, 水浴上回流4小时后, 加入150ml蒸馏水, 减压除去甲醇, 以5%NaOH-H₂O调至近中性, 用乙酸乙酯萃取三次, 水洗萃取液至中性, 回收溶剂得粗甙元14g。

粗甙元14g吸附于20g硅胶上, 以120g硅胶柱层析, 依次用氯仿, 2%, 4%, 6%, 8%甲醇-氯仿洗脱, 每250ml为一部份, 经TLC检查 (展开剂B) 相同流份合

并得Fr₁、Fr₂、Fr₃、Fr₄、Fr₅。

Fr₄溶解于30%水-甲醇中, MCI gel柱层析, 30%水-甲醇洗脱, 每20ml为一流份, 第2—6组份合并, 得化合物(I) (60mg, 0.4%)。

Fr₃流份溶于30%水-甲醇中, MCI gel柱层析, 以30%水-甲醇洗脱, 每20ml为一流份, 13至20组份合并, 再经硅胶层析, 以50%丙酮-石油醚洗脱, 每100ml为一流份, 第6—10合并后, 重经硅胶柱层析, 以氯仿, 1%甲醇-氯仿洗脱, 50ml为一流份, 第3—6合并, 得化合物(II) (130mg, 0.9%)。

Fr₁, 溶于30%水-甲醇中, MCI gel柱层析, 30%水-甲醇洗脱, 每20ml为一流份, 第7—10组份合并后, 经硅胶柱层析, 用20%, 30%丙酮-石油醚洗脱, 每100ml为一流份, 第5—8组分合并得化合物(III) (80mg, 0.6%)。第11—18组分合并, 以硅胶柱层析, 30%丙酮-石油醚洗脱, 每50ml为一流份, 第4—9组份合并, 得化合物(V), 其结构正在鉴定之中, 将另文发表。

2. 鉴定

肉珊瑚甙元 (sarcostin, I) 甲醇中白色棱晶。mp 152—153/263.5—266°C。IR ν_{max} cm⁻¹: 3395(OH), 1650(C=C)。¹H NMR δ (ppm): 1.52(3H, d, J=7.0 Hz, 21-Me), 1.98(3H, s, 18-Me), 2.07(3H, s, 19-Me), 3.92(1H, dd, J=9.0, 6.0 Hz, 12-H), 4.09(1H, m, 3-H), 4.39(1H, q, J=6.0 Hz, 20-H), 5.45(1H, m, 6-H)。MS m/z: 383(M⁺+1), 364(M⁺-H₂O), 346(364-H₂O), 337(M⁺-CH₃CHOH), 331(346-Me), 319(337-H₂O), 301(319-H₂O), 286(301-H₂O) 161, 120, 105, 43(基峰)。¹³C NMR见表1。以上光谱数据与文献〔4〕报道的肉珊瑚甙元相吻合。经TLC检查与标准品对照, Rf值(展开剂A、B、C)完全一致, 混合熔点不下降。

青羊参甙元 (qingyangshengnin, II) 丙酮中白色片晶。mp>300°C。UV λ_{max}^{EtOH} nm(lg ϵ): 232(3.40), 260(4.16), 303(3.14)。IR ν_{max} cm⁻¹: 3340(OH), 1705(C=O), 1645(C=C), 1605, 1595, 1510, 1460(C₆H₅), 1280(C-O-C), ¹H NMR δ (ppm): 1.40(3H, s, 18-Me), 2.13(3H, s, 19-Me), 2.45(3H, s, 21-Me), 4.02(1H, m, 3-H), 5.22(1H, dd, J=10.0, 6.0 Hz, 12-CH), 6.27(1H, br.s, 6-CH), 7.93(2H, d, J=10.0 Hz, 4', 6'-H), 8.33(2H, d, J=7.0 Hz, 2', 7'-H)。MS m/z: 457(M⁺-CH₃CO), 362(M⁺-p-OH-C₆H₄COOH), 344(362-H₂O), 319(362-CH₃CO), 301(319-H₂O), 283(301-H₂O), 161, 139, 138, 121(基峰), 105, 43。¹³C NMR见表1。以上光谱数据与文献〔5〕报道的青羊参甙元相吻合。经TLC检查与标准品对照, Rf值(展开剂A、B、C)完全一致, 混合熔点不下降。

裂冠牛奶菜甙元A (incisagenin, III) 丙酮中白色针状结晶。mp 133—135°C。 $[\alpha]_D^{25}$ -14.2 (c=0.49, CHCl₃)。元素分析 C₂₆H₃₈O₇·H₂O, 计算值(%): C, 65.00; H, 8.33; 分析值(%): C, 65.22; H, 8.23。UV λ_{max}^{EtOH} nm(lg ϵ): 217(4.04), IR ν_{max} cm⁻¹: 3445(OH), 1705(C=O), 1645(C=C), 1265(C-O-C)。¹H NMR δ ppm: 1.40(3H, s, 18-Me), 1.70(3H, d, J=6.0 Hz, 4'-Me), 1.98(3H, br.s, 5'-Me), 2.09(3H, s, 19-Me), 2.49(3H, s, 21-Me), 3.93(1H, m, 3-H), 5.50

(1H, dd, $J = 9.0, 6.0$ Hz, 12-H), 5.80 (1H, br.s, 6-H), 6.30 (1H, br.s, 3'-H). ^{13}C NMR见表1。MS m/z : 419 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$), 362 ($\text{M}^+ - \text{顺芷酸}$), 344 ($362 - \text{H}_2\text{O}$), 329 ($344 - \text{Me}$), 319 ($363 - \text{CH}_3\text{CO}$), 311 ($329 - \text{H}_2\text{O}$), 301 ($319 - \text{H}_2\text{O}$), 283 ($301 - \text{H}_2\text{O}$), 161, 101, 100, 83 (基峰), 55, 43。据以上光谱数据推定(Ⅲ)的结构为12- β -氧-顺芷酰去酰基萝藦甙元, 为一新化合物, 命名为裂冠牛奶菜甙元A。

化合物(Ⅲ)的皂化 取化合物50mg, 溶于5 ml 5% KOH-MeOH中, 室温放置10小时, 加入5 ml蒸馏水, 减压除去甲醇, 以乙酸乙酯萃取3次, 水洗该萃取液至中性, 回收溶剂得化合物(Ⅳ)。(Ⅳ)在丙酮中白色针状结晶。IR ν_{max} cm^{-1} : 3470, 1700, 1645. ^1H NMR δ (ppm): 1.38 (3H, s), 2.07 (3H, s), 2.48 (3H, s) 3.97 (1H, m), 4.05 (1H, dd, $d, J = 9.0, 6.0$ Hz), 6.25 (1H, br.s). ^{13}C NMR见表1。MS m/z : 380 (M^+), 337 ($380 - \text{CH}_3\text{CO}$), 319 ($337 - \text{H}_2\text{O}$), 301 ($319 - \text{H}_2\text{O}$), 286 ($310 - \text{Me}$), 283 ($310 - \text{H}_2\text{O}$), 161, 43 (基峰)。以上光谱数据与文献〔4, 6〕报道的去酰基萝藦甙元相吻合。

致谢 本文中所有光谱数据均由植物化学开放研究室仪器分析组测试。

参 考 文 献

- 1 中国科学院昆明植物研究所. 云南植物志第三卷. 北京: 科学出版社, 1983:628
- 2 Hayashi K, Wada K, Mitsuhashi H et al. *Chem Pharm Bull* 1980; 28:1954
- 3 Tsukamoto S, Hayashi K, Mitsuhashi M. *Chem Pharm Bull* 1985; 33:2294-2304
- 4 a) Shimizu Y, Mitsuhashi H. *Tetrahedron* 1968; 24:4143-4151
b) Yamagishi T, Shimizu H, Hayashi K et al. *Chem Pharm Bull* 1973; 33:3527-3530
- 5 a) 张壮鑫, 周俊. 云南植物研究 1982; 4:413-418
b) Mu Q-Z, Lu J-R, Zhou Q-J. *Scientia Sinica* 1986; 29:295-301
- 6 Yamagishi T, Mitsuhashi H. *Chem Pharm Bull* 1972; 20:625

CHEMICAL CONSTITUENTS OF *MARSDENIA INCISA*

Chen Jijun, Zhang Zhuagxin, Zhou Jun

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Zhang Runzheng

(Guanganmen Hospital, China Academy of TCM, Beijing)

Abstract From the acidic hydrolysate of crude glycoside of *Marsdenia incisa* P. T. Li et Y. H. Li, two known C_{21} steroidal aglycones—sarcostin (I), qingyangshengenin (II), and a new C_{21} steroidal aglycone named incisagenin-A (III) were isolated.

Compound (III), colorless needle from acetone, mp 133—135 °C, $[\alpha]_D -14.2$ ($c = 0.49$, $CHCl_3$). On the bases of EI-MS and elemental analysis, give molecular formula: $C_{28}H_{38}O_7$ (M^+ , 462). Compound (III) liberated deacylmetaplexigenin (IV) on alkaline hydrolysis. Its spectral signals—UV: 217 nm; IR: 1705, 1265 cm^{-1} ; MS: 101 (tiglic acid + 1), 100 (tiglic acid), 83 (tigloyl cation, base peak), 55 (tigloyl cation-CO); 1H NMR: 1.70 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, 4'-Me), 1.98 (3H, br.s, 5'-Me), 6.30 (1H, br.s, 3'-H); ^{13}C NMR: 166.5 (C-1'), 129.4 (C-2'), 126.8 (C-3'), 14.2 (C-4'), 12.3 (C-5'). suggested the presence of tigloyl group. Comparing 1H NMR of (III) and (IV), it was found that 5.5 (1H, dd, $J = 9.0, 6.0$ Hz, 12- CH_{α}) of (III) upfields to 4.05 (1H, dd, $J = 9.0, 6.0$ Hz, 12- CH_{α}) of (IV). Therefore compound (III) was established as 12- β -O-tigloyldeacylmetaplexigenin, named incisagenin-A (III).

Key words *Marsdenia*; *M. incisa*; Incisagenin-A