

牛心朴子中三个新 C₂₁甾体配糖体王利勤^{1,2}, 沈月毛¹, 周露³, 周俊^{1*}

(1 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, 云南昆明 650204;

2 云南师范大学化学化工学院, 云南昆明 650092; 3 云南省香料研究开发中心, 云南昆明 650051)

摘要: 从宁夏产植物牛心朴子 (*Cynanchum komarovii* Al. Iljinski) 须根的乙醇提取物中分离并鉴定了 4 个 C₂₁ 甾体配糖体: 白前苷元 C 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- α -L-吡喃磁麻糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃毛地黄毒糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃夹竹桃糖苷 (1), 白前苷元 A 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- α -D-吡喃夹竹桃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃毛地黄毒糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃夹竹桃糖苷 (2), 白前苷元 C 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- α -D-吡喃夹竹桃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃磁麻糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃夹竹桃糖苷 (3), 白前苷元 A 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- α -D-吡喃夹竹桃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃磁麻糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃夹竹桃糖苷 (4), 分别命名为 komaroside I (1), komaroside J (2), komaroside K (3), komaroside L (4), 除化合物 1 外, 其余化合物均为新化合物。

关键词: 牛心朴子; 萝藦科; komaroside I; komaroside J; komaroside K; komaroside L**中图分类号:** Q 946**文献标识码:** A**文章编号:** 0253-2700(2006)06-679-05Three New C₂₁ Steroidal Glycosides from *Cynanchum komarovii* (Asclepiadaceae)WANG Li-Qin^{1,2}, SHEN Yue-Mao¹, ZHOU Lu³, ZHOU Jun^{1*}

(1 The State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; 2 Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China; 3 Yunnan Development and Research Center of Flavor and Fragrance, Kunming 650051, China)

Abstract: Three new C₂₁ steroidal glycosides: komaroside J (2), komaroside K (3) and komaroside L (4) were isolated from the EtOH extract of *Cynanchum komarovii* Al. Iljinski, together with a known compound komaroside I (1). All the compounds were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Cynanchum komarovii*; Asclepiadaceae; komaroside J, komaroside K, komaroside L.

牛心朴子 (*Cynanchum komarovii* Al. Iljinski), 又名老瓜头, 是萝藦科鹅绒藤属植物, 生于沙漠、河边或荒山坡, 分布于内蒙古、河北、甘肃、宁夏等地区。王利勤等 (2002) 报道从该植物须根的乙醇提取物中分离得到了一系列非 C₂₁ 甾体化合物和 C₂₁ 甾体化合物 (Wang 等, 2004 a, b), 本文报道从中分离得到的 4 个 C₂₁ 甾

体化合物, 分别是 komaroside I (1), komaroside J (2), komaroside K (3), komaroside L (4), 除化合物 1 外, 其余化合物均为新化合物。

1 化合物结构鉴定

化合物 1, 白色无定形粉末 (甲醇-氯仿), 由负离子高分辨快原子质谱 (negative HRFABMS)

* 通讯联系人 To whom correspondence should be addressed. Tel: 86-871-5223264. E-mail: jzhou@mail.kib.ac.cn

收稿日期: 2006-04-24, 2006-09-18 接受发表

作者简介: 王利勤 (1973-) 女, 博士, 主要从事天然药物化学的科研和教学工作。

确定其分子式为 $C_{53}H_{82}O_{24}$ ($[M-H]^-$ m/z 测得值: 1101.5144, 计算值: 1101.5118, 误差: +0.26 毫质量单位)。 ^{13}C NMR 和 DEPT 图谱 (表 1) 说明其苷元为 13, 14:14, 15 双裂环 C_{21} 甾体白前苷元 C (Zhang 等, 1985a)。用盐酸水解后检测到水解产物中有葡萄糖, 夹竹桃糖, 毛地黄毒糖, 磁麻糖。比较化合物 1 的 NMR 数据与张援虎 (2000) 数据知, 该化合物与从徐长卿 *Cynanchum paniculatum* (Bunye) Ktag. 中分离得到的白前苷元 C 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -

D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- α -L-吡喃磁麻糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃毛地黄毒糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃夹竹桃糖苷一致, 命名为 komaroside I。

化合物 2, 白色无定形粉末 (甲醇-氯仿), 由负离子高分辨快原子质谱 (negative HRFABMS) 确定其分子式为 $C_{54}H_{84}O_{25}$ ($[M-H]^-$ m/z 测得值: 1117.5046, 计算值: 1117.5067, 误差: +0.53 毫质量单位)。 ^{13}C NMR 和 DEPT 图谱 (表 1) 说明其苷元为 13, 14:14, 15 双裂环 C_{21} 甾体白前苷元 A (Zhang 等, 1985b)。

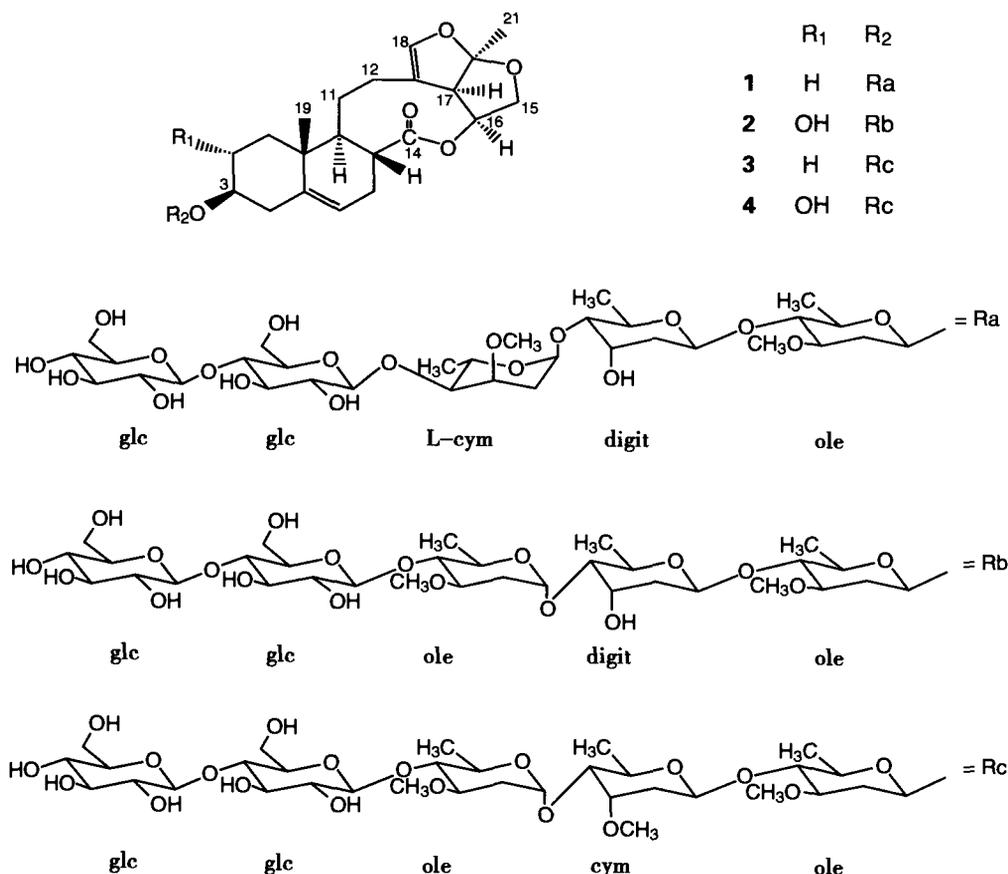


图 1 化合物 1~4 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1-4

^{13}C -NMR 在 δ_c 95 ~ 106 之间有 5 个糖基端基碳的共振信号: δ_c 104.9, 104.6, 99.9, 98.5, 98.9, HMQC 实验指明 1H -NMR 中相应的 5 个糖基端基质子共振信号为: δ_H 5.16 (d, 8.6 Hz), 5.18 (d, 8.3 Hz), 5.17 (d, 5.6 Hz), 5.52 (d, 9.6 Hz), 4.80 (d, 9.6 Hz), 因此推定该化合物

为白前苷元 A 的五糖苷, 从偶合常数知, 糖链中 4 个糖以 β 苷键连接, 一个糖以 α 苷键连接。由苷元的苷化位移 C-2 (-2.5), C-3 (+8.2) 和 C-4 (-2.7) (Zhang 等, 1985b) 知糖链连接在苷元的第三位。再比较化合物 2 与化合物 komaroside D (Wang 等, 2004b) 光谱数据发现化

合物 2 的糖链中内侧四个糖与 komaroside D 糖链是一致的, 比较 2 的最外侧糖与葡萄吡喃糖基的光谱数据发现是一致的。从 HMBC 图谱中可看到葡萄糖基 H-1^{''''} (δ_{H} 5.16) 与葡萄糖基 C-4^{''''} (δ_{C} 81.7); 葡萄糖基 H-1^{''''} (δ_{H} 5.18) 与夹竹桃糖基 C-4^{''''} (δ_{C} 82.1); 夹竹桃糖基 H-1^{''''} (δ_{H} 5.17) 与毛地黄毒糖基 C-4^{''''} (δ_{C} 82.3); 毛地黄毒糖基 H-1^{''''} (δ_{H} 5.52) 与夹竹桃糖基 C-4^{''''} (δ_{C} 82.7); 夹竹桃糖基 H-1^{''''} (δ_{H} 4.80) 与 C-3 (δ_{C} 84.9) 存在远程相关。化合物 2 经盐酸水解后, 与标准糖进行 TLC 比较, 检测到葡萄糖, 夹竹桃糖, 毛地黄毒糖。

由以上分析知, 化合物 2 的结构为白前苷元 A 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- α -D-吡喃夹竹桃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃毛地黄毒糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃夹竹桃糖基, 命名为 komaroside J。

化合物 3, 白色无定形粉末 (甲醇-氯仿), 由负离子高分辨快原子质谱 (negative HRFABMS) 确定其分子式为 C₅₄H₈₄O₂₄ ([M-H]⁻ m/z 测得值: 1115.5270, 计算值: 1115.5274, 误差: +0.04 毫质量单位)。¹³C NMR 和 DEPT 图谱 (表 1) 说明其苷元为 13, 14/14, 15 双裂环 C₂₁甾体白前苷元 C。

表 1 化合物 1-4 的¹³C NMR 光谱数据Table 1 The ¹³C NMR data of 1-4

1				2				3				4			
1	36.5t	44.7t	36.5t	44.8t	21	24.8q	24.8q	24.8q	24.8q	3''	73.7d	78.7d	78.4d	78.4d	
2	30.0t	69.9d	30.0t	69.9d		β -D-ole	β -D-ole	β -D-ole	β -D-ole	4''	79.2d	82.1d	82.3d	82.3d	
3	77.5d	84.9d	77.5d	84.9d	1'	98.1d	98.9d	98.1d	98.9d	5''	65.7d	67.9d	67.8d	67.8t	
4	39.0t	37.4t	39.0t	37.3t	2'	37.9t	37.7t	37.9t	37.7t	6''	18.2q	18.6q	18.2q	18.6q	
5	140.6s	139.7s	140.6s	139.7s	3'	78.5d	78.9d	79.1d	78.9d	OMe	57.2q	56.8q	57.1q	56.8q	
6	120.5d	120.8d	120.5d	120.8d	4'	83.1d	82.7d	83.1d	82.7d		β -D-glc	β -D-glc	β -D-glc	β -D-glc	
7	28.4t	28.5t	28.4t	28.4t	5'	71.4d	71.5d	71.4d	71.4d	1''''	102.2d	104.6d	104.7d	104.7d	
8	40.7d	40.2d	40.7d	40.2d	6'	18.8q	18.5q	18.8q	18.5q	2''''	74.7d	75.4d	75.2d	75.3d	
9	53.2d	53.0d	53.2d	53.0d	OMe	57.5q	57.5q	57.1q	57.3q	3''''	78.4d	78.2d	78.2d	78.2d	
10	38.7s	39.9s	38.7s	39.5s		β -D-digit	β -D-digit	β -D-cym	β -D-cym	4''''	81.4d	81.7d	81.6d	81.6d	
11	23.9t	23.8t	23.9t	23.8t	1''	98.5d	98.5d	98.2d	98.2d	5''''	78.2d	78.4d	78.8d	78.8d	
12	30.0t	30.0t	29.9t	30.0t	2''	38.7t	39.5t	35.6t	35.6t	6''''	62.2t	62.4t	62.4t	62.4t	
13	114.4s	114.3s	114.4s	114.3s	3''	69.0d	68.9d	77.4d	77.4d		β -D-glc	β -D-glc	β -D-glc	β -D-glc	
14	175.5s	175.4s	175.5s	175.4s	4''	81.2d	82.3d	82.5d	82.4d	1''''	104.8d	104.9d	104.9d	104.9d	
15	67.8t	67.8t	67.8t	67.8t	5''	67.9d	67.7d	69.4d	69.4d	2''''	74.8d	74.7d	74.7d	74.7d	
16	75.5d	75.6d	75.5d	75.5d	6''	18.5q	18.5q	18.6q	18.5q	3''''	76.6d	76.5d	76.4d	76.3d	
17	56.2d	56.2d	56.2d	56.1d	OMe			56.9q	56.9q	4''''	71.7d	71.9d	71.6d	71.8d	
18	143.9d	143.9s	143.9d	143.8d		α -L-cym	α -D-ole	α -D-ole	α -D-ole	5''''	76.6d	76.3d	76.3d	76.5d	
19	17.9q	18.9q	17.9q	18.9q	1''''	98.4d	99.9d	100.1d	100.1d	6''''	62.4t	62.4t	62.4t	62.4t	
20	118.5s	118.5s	118.5s	118.5s	2''''	32.5t	35.5t	35.0t	35.0t						

注 ole: oleandropyranosyl; digit: digitoxoyranosyl; cym: cymaropyranosyl; glc: glucopyranosyl.

¹³C NMR 在 δ_{C} 95 ~ 106 之间有 5 个糖基端基碳的共振信号: δ_{C} 104.9, 104.7, 100.1, 98.2, 98.1, HMQC 实验指明 ¹H-NMR 中相应的 5 个糖基端基质子共振信号为: δ_{H} 5.26 (1H, d, 9.0 Hz), 5.17 (1H, d, 8.1 Hz), 5.08 (1H, s), 5.24 (1H, d, 7.7 Hz), 4.82 (1H, d, 8.9 Hz), 因此推定该化合物为白前苷元 C 的五糖苷, 从偶合常数知, 糖链中 4 个糖以 β 苷键连接, 一个糖以 α 苷键连接。比较化合物 3 与 2 的糖链, 发现 3 的糖链上除内侧第二个糖与 2 的糖链中内侧第二个糖不一样外, 其余都是一样的, 比较该糖

的 NMR 数据与 β -D-磁麻吡喃糖的甲基苷, 发现是一致的, 所以该糖确定为 β -D-磁麻吡喃糖。由苷元的苷化位移 C-2 (-2.3), C-3 (+6.4), C-4 (-4.0) (Zhang 等, 1985a) 知糖链连接在苷元的第三位。HMBC 图谱中可看到葡萄糖基 H-1^{''''} (δ_{H} 5.26) 与葡萄糖基 C-4^{''''} (δ_{C} 81.6); 葡萄糖基 H-1^{''''} (δ_{H} 5.24) 与夹竹桃糖基 C-4^{''''} (δ_{C} 82.3); 夹竹桃糖基 H-1^{''''} (δ_{H} 5.17) 与磁麻糖基 C-4^{''''} (δ_{C} 82.5); 磁麻糖基 H-1^{''''} (δ_{H} 5.08) 与夹竹桃糖基 C-4^{''''} (δ_{C} 83.1); 夹竹桃糖基 H-1^{''''} (δ_{H} 4.82) 与 C-3 (δ_{C} 77.5) 存在远程相关。

化合物 **3** 在盐酸中水解后, 经与标准糖进行 TLC 比较, 检测到葡萄糖, 夹竹桃糖, 磁麻糖。

所以, 化合物 **3** 的结构为白前苷元 C 3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- α -*D*-吡喃夹竹桃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-吡喃磁麻糖基-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-吡喃夹竹桃糖苷, 命名为 komaroside K。

化合物 **4**, 白色无定形粉末 (甲醇-氯仿), 由负离子高分辨快原子质谱 (negative HRFABMS) 确定其分子式为 $C_{54}H_{84}O_{25}$ ($[M-H]^-$ m/z 测得值: 1131.5176, 计算值: 1131.5223, 误差: -0.47 毫质量单位)。 ^{13}C NMR 和 DEPT 图谱 (表 1) 说明其苷元为 13, 14:14, 15 双裂环 C_{21} 甾体白前苷元 A。

比较化合物 **4** 与 **3** 的光谱数据, 发现 **4** 的糖链与 **3** 的糖链是一致的, 化合物 **4** 的 HMQC, HMBC, HMQC-TOCSY 实验证明这个推论是正确的。化合物 **4** 在盐酸中水解后, 经与标准糖进行 TLC 比较, 检测到葡萄糖, 夹竹桃糖, 磁麻糖。

所以 **4** 的结构为白前苷元 A 3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- α -*D*-吡喃夹竹桃糖基-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-吡喃磁麻糖基-(1 \rightarrow 4)- β -*D*-吡喃夹竹桃糖苷, 命名为 komaroside L。

2 实验部分

熔点由北京泰克仪器有限公司产 X-4 显微熔点测定仪 (数显) 测定, 温度未校正; 旋光由日本产 JASCO DIP-370 型数字式旋光仪测定; 红外光谱由瑞士 Brucker 公司产 Bio-Rad FTS-135 型红外光谱仪测定, 溴化钾压片; 紫外光谱由 UV-210A 型紫外光谱仪测定; 质谱由英国 Micromass 产 VG Auto-Spec-3000 质谱仪测定; 1H , ^{13}C NMR 谱用 Bruker AM-400 MHz 核磁共振仪测定, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标, 二维核磁共振谱用 DRX-500 MHz 核磁共振仪测定。柱层析材料为青岛海洋化工厂生产的 100-200、200-300 目硅胶; 薄层层析材料为青岛海洋化工厂生产的硅胶 G 和 GF $_{254}$ 型硅胶; 反相薄层层析和反相柱层析材料 RP-18、RP-8 为 Merck 公司生产; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。HPLC 为 Aglient 1100 色谱仪, HPLC 分析柱型号为: ZORBAX SC-18 (4.6 \times 250 mm) (美国产), 半制备柱型为: ZORBAX ODS (9.4 \times 250 mm) (美国产), 制备柱型为: ZORBAX ODS (21.2 \times 250 mm) (美国产)。显色剂为 5% H_2SO_4 乙醇液, 喷洒后适当加热。

牛心朴子于 2001 年 9 月采至宁夏灵武市磁窑堡镇宁

夏农科院试验基地, 由周俊教授鉴定, 其须根干燥粉碎后 (14.5 kg) 用 90% 的工业乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 浓缩, 用水 15 kg 稀释, 加热溶解, 放置, 过滤, 滤液用氯仿萃取 3 次, 得氯仿萃取物 57 g; 再将其用氯仿/甲醇 (9:1) 进行硅胶常压柱层析, 共得到 9 部分, 将第 8 和第 9 部分反复进行硅胶柱层析、Sephadex LH-20 凝胶柱层析、RP-18 反相柱层析和 HPLC 柱层析, 得到化合物 **1**, **2**, **3** 和 **4**。

komaroside I (**1**), $C_{53}H_{82}O_{24}$, 白色无定形粉末 (甲醇-氯仿), mp 146-148 $^{\circ}C$, $[\alpha]_D^{26.1} - 14.95^{\circ}$ (c 0.301, CH_3OH); negative FABMS m/z (%): 1101 $[M-H]^-$ (100), 939 $[M-162-H]^-$ (5); negative HRFABMS m/z 1101.5144 ($[M-H]^-$), calcd. 1101.5118; 1H NMR (C_5D_5N , 400 MHz): δ_H 0.90 (3H, s, H-19), 1.54 (3H, s, H-21), 6.49 (1H, s, H-18), 5.45 (1H, m, H-6), 1.44 (3H, 3.8 Hz, β -*D*-ole H-6'), 1.34 (3H, d, 6.8 Hz, α -*L*-cym H-6''), 1.32 (3H, d, 6.5 Hz, β -*D*-digit H-6'''), 3.53 (3H, s, β -*D*-ole H-3'-OCH $_3$), 3.44 (3H, s, α -*L*-cym H-3'''-OCH $_3$), 5.42 (1H, d, 9.0 Hz, β -*D*-digit H-1''), 5.19 (1H, d, 8.2 Hz, β -*D*-glc H-1'''), 5.03 (1H, s, α -*L*-cym H-1'''), 4.95 (1H, d, 8.2 Hz, β -*D*-glc H-1'''), 4.80 (1H, d, 8.2 Hz, β -*D*-ole H-1'), ^{13}C NMR 光谱数据见表 1。以上数据与文献 (张援虎, 2000) 一致。

komaroside I 的乙酰化

称取化合物 **1** 2 mg, 用 Ac_2O -pyridine (1:1, 0.5 ml) 溶解, 将溶解后的混合物放在 60 $^{\circ}C$ 的水浴锅中加热 30 min, 然后于室温放置过夜, 将混合系统吹干后做 positive FABMS 分析, 在 1438 $[M]^+$ (**4**), 619 $[glc(OAc)_4 + glc(OAc)_3]^+$ (100), 331 $[glc(OAc)_4]^+$ (90) 出现峰。

komaroside J (**2**), $C_{53}H_{82}O_{25}$, 白色无定形粉末 (甲醇-氯仿), mp 150-152 $^{\circ}C$, $[\alpha]_D^{21.2} - 10.69^{\circ}$ (c 0.608, CH_3OH), negative FABMS m/z (%): 1117 $[M-H]^-$ (100), 955 $[M-162-H]^-$ (15), 794 $[M-glc-glc-1]^-$ (2), 375 $[aglycone-H]^-$ (9); negative HRFABMS m/z 1117.5046 ($[M-H]^-$), calcd. 1117.5067; 1H NMR (C_5D_5N , 500 MHz): δ_H 0.90 (3H, s, H-19), 1.53 (3H, s, H-21), 6.48 (1H, s, H-18), 5.45 (1H, m, H-6), 1.48 (3H, d, 6.4 Hz, β -*D*-ole H-6'), 1.39 (3H, d, 6.4 Hz, β -*D*-digit H-6''), 1.37 (3H, d, 6.4 Hz, α -*D*-ole H-6'''), 3.55 (3H, s, β -*D*-ole H-3'-OCH $_3$), 3.32 (3H, s, α -*D*-ole H-3'''-OCH $_3$), 5.16 (d, 8.6 Hz, β -*D*-glc H-1'''), 5.18 (d, 8.3 Hz, β -*D*-glc H-1'''), 5.17 (d, 5.6 Hz, α -*D*-ole H-1'''), 4.80 (d, 9.6 Hz, β -*D*-ole H-1'), 5.52 (d, 9.6 Hz, β -*D*-digit H-1'), ^{13}C NMR 光谱数据见表 1。

komaroside J 的乙酰化

称取化合物 2 20 mg, 用 Ac₂O-pyridine (1:1, 1.6 ml) 溶解, 将溶解后的混合物放在 60℃ 的水浴锅中加热 30 min, 于室温放置过夜, 将混合系统吹干后做 positive FABMS 分析, 在 1496 [M]⁺ (12), 1453 [M-Ac-1]⁺ (2), 1164 [M-glc (OAc)₄]⁺ (2), 875 [M-glc (OAc)₄-glc (OAc)₃-H-H]⁺ (6), 731 [M-glc (OAc)₄-glc (OAc)₃-Ole-H-H]⁺ (39), 619 [glc (OAc)₄ + glc (OAc)₃]⁺ (46), 331 [glc (OAc)₄]⁺ (78) 出现峰。

komaroside K (3), C₅₄H₈₄O₂₄, 白色无定形粉末 (甲醇-氯仿), mp 144–147℃, [α]_D^{18.3} –36.31 (c 0.179, CH₃OH); negative FABMS m/z (%): 1116 [M]⁻ (100), 953 [M-162-H]⁻ (7); negative HRFABMS m/z 1115.5270 ([M-H]⁻), calcd. 1115.5274; ¹H-NMR (C₅D₅N, 400 MHz): δ_H 0.85 (3H, s, H-19), 1.54 (3H, s, H-21), 6.49 (1H, s, H-18), 5.44 (1H, m, H-6), δ 1.59 (d, 6.2 Hz), 1.48 (d, 5.3 Hz), 1.42 (d, 6.1 Hz) (每处有 3H, 所有去氧糖上第六位 CH₃, 可以互换), δ 3.54, 3.39, 3.37 (每处有 3H, s, 所有去氧糖上第三位 OCH₃, 可以互换), 5.26 (1H, d, 9.0 Hz, β-D-glc H-1^{'''}), 5.24 (1H, d, 7.7 Hz, β-D-cym H-1^{''}), 5.17 (1H, d, 8.1 Hz, β-D-glc H-1^{'''}), 5.08 (1H, s, α-D-ole H-1^{'''}), 4.82 (1H, d, 8.9 Hz, β-D-ole H-1[']), ¹³C NMR 光谱数据见表 1。

komaroside L (4), C₅₄H₈₄O₂₅, 白色无定形粉末 (甲醇-氯仿), mp 147–150℃, [α]_D^{26.7} –5.40 (c 0.278, CH₃OH), negative FABMS m/z (%): 1132 [M]⁻ (100), 969 [M-162-H]⁻ (8), 375 [aglycone-H]⁻ (3); negative HRFABMS m/z 1131.5176 ([M-H]⁻), calcd. 1131.5223; ¹H-NMR (C₅D₅N, 400 MHz): δ_H 0.89 (3H, s, H-19), 1.52 (3H, s, H-21), 6.47 (1H, s, H-18), 5.44 (1H, m, H-6), δ 1.59 (3H, d, 5.8 Hz), 1.40 (3H, d, 6.0 Hz), 1.33 (3H, d, 6.3 Hz) (每组代表 3H, 所有去氧糖上第六位 CH₃, 可以互换), δ 3.52, 3.38, 3.35 (每组代表 3H, s, 所有去氧糖上第三位 OCH₃, 可以互换), 5.24 (1H, d, 9.4 Hz, β-D-glc H-1^{'''}), 5.22 (1H, d, 7.7 Hz, β-D-cym H-1^{''}), 5.17 (1H, d, 8.1 Hz, β-D-glc H-1^{'''}), 5.06 (1H, s, β-D-ole H-1^{'''}), 4.80 (1H, d, 9.4 Hz, β-D-ole H-1[']); ¹³C NMR 光谱数据见表 1。

化合物 1~4 的酸水解

取 4 块硅胶 G 板, 将同一样品点于 4 块薄层板 (在薄层板上留存足够的空间供水解完后点标准去氧糖或标准葡萄糖), 然后将硅胶 G 板悬于底部加有 0.1 ml 浓盐酸和 0.2 ml 水的密闭的磨口玻璃缸中, 置于已升温至 60℃ 的水浴锅中, 加热水解 60 min, 冷却后同时取出 4 块硅胶 G 板, 将 4 块硅胶 G 板放置挥发盐酸后, 在 3 块板上同时点上标准去氧糖, 分别用系统 A: petrol ether/CH₃COCH₃ (3:2), B: CH₂Cl₂/C₂H₅OH (9:1), C: CHCl₃/CH₃OH (9:1) 进行薄层层析, 另一块用作检测葡萄糖, 用 CHCl₃/CH₃OH/H₂O (4:3:1) 进行薄层层析。

致谢 中国科学院昆明植物研究所化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室分析测试中心的样品分析测试; 陈纪军研究员提供的去氧糖标准品。

[参 考 文 献]

- Wang LQ (王利勤), Shen YM (沈月毛), Zhou J (周俊), et al, 2002. The chemical constituents of *Cynanchum komarovii* Al. Iljinski [J]. *Nat Prod Res & Develop* (天然产物研究与开发), **14** (5): 1–5
- Wang LQ, Shen YM, Zhou J, et al, 2004a. Three new C₂₁ steroidal glycosides from the roots of *Cynanchum komarovii* Al. Iljinski. [J]. *Chin Chem Lett*, **15** (2): 200–203
- Wang LQ, Shen YM, Zhou J, et al, 2004b. Five new C₂₁ steroidal glycosides from *Cynanchum komarovii* Al. Iljinski [J]. *Steroids*, **69**: 319–324
- Zhang ZX, Zhou J, Hayashi K, et al, 1985a. Studies on the constituents of Asclepiadaceae plants LVIII. The structures of five glycosides, cynatratoside-A, -B, -C, -D, and -E from the Chinese drug "Pai-Wei", *Cynanchum atratum* Bunge [J]. *Chem Pharm Bull*, **33**: 1507–1514
- Zhang ZX, Zhou J, Hayashi K, et al, 1985b. Studies on the constituents of Asclepiadaceae plants LXI. The structures of cynatratoside-F from the Chinese drug "Pai-Wei", *Cynanchum atratum* Bunge [J]. *Chem Pharm Bull*, **33**: 4188–4192
- Zhang YH (张援虎), 2000. Studies on the C₂₁ steroidal constituents of three species from Asclepiadaceae [D]. Kunming: Kunming Institute of Botany, the Chinese Academy of Sciences (博士学位论文), 63