

## 仙茅中两个新的环阿尔廷醇型三萜皂苷

李 宁, 贾爱群, 刘玉青, 周 俊\*

(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)

**摘要:** 从仙茅 (*Curculigo orchoides*) 中分离得到 2 个新的环阿尔廷醇型三萜皂苷, 通过波谱分析鉴定了它们的化学结构, 即  $3\beta, 11\alpha, 16\beta$ -三羟基环阿尔廷烷-24-酮-3-O- $[\beta$ -D-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖]-16-O- $\alpha$ -L-阿拉伯糖苷 (1) 和 (24S)- $3\beta, 11\alpha, 16\beta, 24$ -四羟基环阿尔廷烷-3-O- $[\beta$ -D-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖]-24-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (2)。

**关键词:** 仙茅; 仙茅科; 环阿尔廷醇型三萜皂苷

**中图分类号:** Q 946 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2700(2003)02-0241-04

## Two New Cycloartane-type Triterpene Glycosides from *Curculigo orchoides*

LI Ning, JIA Ai-Qun, LIU Yu-Qing, ZHOU Jun\*

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

**Abstract:** Two new cycloartane-type triterpene glycosides were isolated from rhizomes of *Curculigo orchoides*. Their structures were elucidated as  $3\beta, 11\alpha, 16\beta$ -trihydroxycycloartane-24-one-3-O- $[\beta$ -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-16-O- $\alpha$ -L-arabinopyranoside (1) and (24S)- $3\beta, 11\alpha, 16\beta, 24$ -tetrahydroxycycloartane-3-O- $[\beta$ -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-24-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (2), respectively, on the basis of their spectroscopic methods.

**Key words:** *Curculigo orchoides*; Hypoxidaceae; Cycloartane-type triterpene glycosides

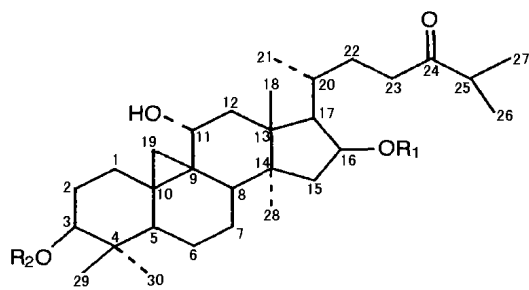
仙茅 (*Curculigo orchoides*) 系仙茅科仙茅属植物, 其干燥根状茎能补肾, 壮阳, 散寒, 除湿。主治肾虚, 阳痿, 慢性肾炎, 更年期高血压等症 (江苏新医学院编, 1977)。Xu 等 (1992a, b, c) 曾报道从该植物根茎中分离得到几个环阿尔廷醇型三萜皂苷 (1992a, b, c)。本文报道从仙茅根茎中分离的两个新的环阿尔廷醇型三萜皂苷, 经波谱鉴定了它们的结构, 分别为:  $3\beta, 11\alpha, 16\beta$ -三羟基环阿尔廷烷-24-酮-3-O- $[\beta$ -D-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖]-16-O- $\alpha$ -L-阿拉伯糖苷 (1) 和 (24S)- $3\beta,$

\* 通讯联系人 Corresponding author

收稿日期: 2002-05-08, 2002-06-26 接受发表

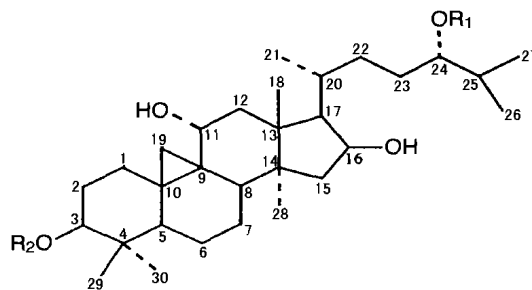
作者简介: 李宁 (1972-) 女, 在读博士研究生, 主要从事植物化学的研究。

11 $\alpha$ , 16 $\beta$ , 24-四羟基环阿尔廷烷-3-O- $[\beta$ -D-吡喃葡萄糖(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖]-24-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷(2)。



R<sub>1</sub>=Ara(p)(a) R<sub>2</sub>=Glc(b)2-1 Glc(c)3-1 Glc(d)

1



R<sub>2</sub>=Glc(a) R<sub>2</sub>=Glc(b)2-1 Glc(c)3-1 Glc(d)

2

## 结果与讨论

化合物(1)为白色无定形粉末,红外光谱示有羟基吸收峰(3413 cm<sup>-1</sup>),示有羰基吸收峰(1699 cm<sup>-1</sup>); FAB<sup>-</sup>-MS给出其分子离子峰  $m/z$ : 1091 [M-1]<sup>-</sup>, HRFAB<sup>-</sup>-MS分子离子峰  $m/z$ : 1091.4715 [M-1]<sup>-</sup>, 结合<sup>13</sup>C NMR和DEPT谱图数据,可推出其分子式为C<sub>34</sub>H<sub>76</sub>O<sub>23</sub>;该化合物进行酸水解,其皂苷元的谱图数据与文献(Xu等,1992b)报道的相一致,说明该皂苷元为3 $\beta$ , 11 $\alpha$ , 16 $\beta$ -三羟基环阿尔廷烷-24-酮。<sup>13</sup>C NMR谱、FAB<sup>-</sup>-MS和HMQC-TOCSY谱显示3个葡萄糖和1个阿拉伯糖;<sup>1</sup>H NMR谱上3个葡萄糖的端基质子信号分别为 $\delta$  4.89 (1H, d, J=6.82 Hz),  $\delta$  5.41 (1H, d, J=7.34 Hz),  $\delta$  5.28 (1H, d, J=7.73 Hz),表明3个葡萄糖均为 $\beta$ 构型,根据<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR和Noesy谱及与参考文献(Xu等,1992)对比,可知阿拉伯糖为 $\alpha$ -L-型。2D NMR的HMBC谱中显示, Glc<sup>b</sup>H-1与C-3位明显相关(与皂苷元其它位置没有相关点),说明Glc<sup>b</sup>与3位-OH成苷, Glc<sup>c</sup>H-1与Glc<sup>b</sup>C-2, Glc<sup>d</sup>H-1与Glc<sup>c</sup>C-3相关,说明3个葡萄糖间有如下连接方式: Glc<sup>b</sup>2<sup>1</sup> Glc<sup>c</sup>3<sup>1</sup> Glc<sup>d</sup>。Glc<sup>b</sup>的2位C与Glc<sup>c</sup>的3位C的化学位移均向低场偏移7-8,也进一步证明了糖的连接方式。HMBC谱还显示Ara H-1与C-16相关(与皂苷元其它位置没有相关点),说明Ara与16位-OH成苷。因此,推定化合物(1)的结构为3 $\beta$ , 11 $\alpha$ , 16 $\beta$ -三羟基环阿尔廷烷-24-酮-3-O- $[\beta$ -D-吡喃葡萄糖(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖]-16-O- $\alpha$ -L-阿拉伯糖苷(1)。

化合物(2)为白色无定形粉末,红外光谱示有羟基吸收峰(3419 cm<sup>-1</sup>); FAB<sup>-</sup>-MS给出其分子离子峰  $m/z$ : 1123 [M-1]<sup>-</sup>, HRFAB<sup>-</sup>-MS分子离子峰  $m/z$ : 1123.5913 [M-1]<sup>-</sup>, 结合<sup>13</sup>C NMR和DEPT谱图数据,可推出其分子式为C<sub>34</sub>H<sub>92</sub>O<sub>24</sub>;该化合物进行酸水解,其皂苷元的谱图数据与文献(Xu等,1992a)报道的相一致,说明该皂苷元为(24S)-3 $\beta$ , 11 $\alpha$ , 16 $\beta$ , 24-四羟基环阿尔廷烷。<sup>13</sup>C NMR谱、FAB<sup>-</sup>-MS和HMQC-TOCSY谱显示有4个葡萄糖;<sup>1</sup>H NMR谱上糖的端基质子信号为 $\delta$  4.90 (1H, d, J=7.44 Hz),  $\delta$  5.38 (1H, d, J=7.63 Hz),  $\delta$  5.26 (1H, d, J=7.80 Hz),  $\delta$  4.85 (1H, d, J=7.40 Hz),表明4个葡萄糖均为 $\beta$ 构型;2D NMR的HMBC谱中显示, Glc<sup>b</sup>H-1与C-3位有明显相关点

(与皂苷元其它位置没有相关点), 说明  $\text{Glc}^b$  与 3 位-OH 成苷,  $\text{Glc}^c\text{H}-1$  与  $\text{Glc}^b\text{C}-2$ ,  $\text{Glc}^d\text{H}-1$  与  $\text{Glc}^c\text{C}-3$  明显相关, 说明 3 个葡萄糖间有如下连接方式:  $\text{Glc}^{b2\rightarrow1}\text{Glc}^{c3\rightarrow1}\text{Glc}^d$ , 另外, HMBC 谱还显示  $\text{Glc}^a\text{H}-1$  与 C-24 有明显相关点 (与皂苷元其它位置没有相关点), 说明  $\text{Glc}^a$  与 24 位-OH 成苷。因此, 推定化合物 (2) 的结构为 (24S)-3 $\beta$ , 11 $\alpha$ , 16 $\beta$ , 24-四羟基环阿尔廷烷-3-O- $[\beta$ -D-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖]-24-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (2)。

## 实验部分

质谱 (MS) 用 VG Autospec-3000 型测定, 采用 FAB 技术。核磁共振谱 ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, DEPT) 用 Bruker AM-400 超导核磁仪测定, HMBC, HMQC, H-H COSY, ROESY, HMQC-TOCSY 等二维谱由 Bruker DRX-500 超导核磁仪测定,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$  作溶剂, TMS 内标。红外光谱 (IR) 用 KBr 片法由 Bio-Rad FTS-135 红外分光光度仪测定。紫外光谱 (UV) 由 UV-210A 紫外分光光度仪测定。旋光由 JASCO-20 旋光仪测定。

仙茅由云南省药材公司提供。5 kg 仙茅粗粉用 80% 乙醇加热回流提取 3 次, 浓缩后, 向乙醇提取物中加水至 25 kg, 水液经大孔树脂柱 (D101) 脱糖后, 乙醇洗脱浓缩, 得乙醇提取物 50 g, 经硅胶柱反复层析, 氯仿-甲醇-水系统洗脱, 分离得到皂苷 1 (17 mg) 和皂苷 2 (34 mg)。

表 1 化合物 1-2 的  $^{13}\text{C}$  NMR 化学位移值

Table 1  $^{13}\text{C}$  NMR data for compounds 1-2 in pyridine- $d_5$

Aglycone	1	2	Sugar	1	2
1	32.34 (t)	32.25 (t)	Glc-a		
2	30.15 (t)	29.87 (t)	1		104.32 (d)
3	88.85 (d)	88.71 (d)	2		75.44 (d)
4	40.83 (s)	41.19 (s)	3		77.84 (d)
5	47.80 (d)	47.71 (d)	4		71.67 (d)
6	21.33 (t)	21.25 (t)	5		78.10 (d)
7	26.63 (t)	26.62 (t)	6		62.61 (t)
8	49.13 (d)	49.13 (d)	Glc-b		
9	19.96 (s)	19.90 (s)	1	104.70 (d)	104.64 (d)
10	26.11 (s)	26.00 (s)	2	82.61 (d)	82.75 (d)
11	72.12 (d)	72.49 (d)	3	77.86 (d)	77.84 (d)
12	40.16 (t)	40.04 (t)	4	71.50 (d)	71.36 (d)
13	47.04 (s)	46.83 (s)	5	78.10 (d)	78.10 (d)
14	50.00 (s)	50.00 (s)	6	62.67 (t)	62.86 (t)
15	49.91 (t)	50.54 (t)	Glc-c		
16	82.50 (d)	71.57 (d)	1	105.07 (d)	105.15 (d)
17	49.31 (d)	49.13 (d)	2	75.55 (d)	75.61 (d)
18	22.10 (q)	21.95 (q)	3	87.86 (d)	87.80 (d)
19	30.00 (t)	29.04 (t)	4	69.40 (d)	69.56 (d)
20	30.15 (d)	29.97 (d)	5	78.35 (d)	78.31 (d)
21	16.72 (q)	17.22 (q)	6	62.30 (t)	62.19 (t)
22	31.28 (t)	33.18 (t)	Glc-d		
23	38.72 (t)	31.13 (t)	1	105.71 (d)	105.69 (d)
24	219.50 (s)	85.42 (d)	2	75.55 (d)	75.54 (d)
25	41.27 (d)	31.13 (d)	3	78.10 (d)	78.50 (d)
26	18.58 (q)	17.96 (q)	4	71.42 (d)	71.47 (d)
27	18.36 (q)	18.13 (q)	5	78.56 (d)	78.55 (d)
28	18.60 (q)	18.43 (q)	6	62.41 (t)	62.38 (t)
29	25.73 (q)	25.67 (q)	Ara		
30	15.40 (q)	15.33 (q)	1	107.38 (d)	
			2	72.78 (d)	
			3	74.44 (d)	
			4	69.68 (d)	
			5	66.83 (t)	

化合物 (1): 白色无定形粉末; FAB<sup>-</sup>-MS 显示分子离子峰  $m/z$ : 1091 [M-1]<sup>-</sup>; 其分子式为 C<sub>54</sub>H<sub>76</sub>O<sub>23</sub>;  $[\alpha]_D^{25} + 5.59$  (c 1.70, MeOH); UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  nm: 262, 256, 249, 244, 203; IR  $\nu_{max}^{KBr}$  cm<sup>-1</sup>: 3413, 2932, 2882, 1699, 1442, 1382, 1366, 1152, 1076; <sup>1</sup>H NMR (pyridine-d<sub>5</sub>)  $\delta$  0.26 和 0.45 (每个 1H, AB, J=4.00 Hz, CH<sub>2</sub>-19), 1.08 和 1.09 (每个 3H, d, J=6.80 Hz, Me-26 和 Me-27), 1.10, 1.20, 1.29 和 1.36 (每个 3H, s, Me-18, Me-28, Me-29 和 Me-30), 2.70 (1H, m, J=6.81 Hz, H-25), 4.53 (1H, d, J=7.31 Hz, Ara-1), 4.89 (1H, d, J=6.82 Hz, Glc<sup>b</sup>-1), 5.41 (1H, d, J=7.34 Hz, Glc<sup>c</sup>-1), 5.28 (1H, d, J=7.73 Hz, Glc<sup>d</sup>-1)。<sup>13</sup>C NMR (pyridine-d<sub>5</sub>) 数据见表 1。

化合物 (2): 白色无定形粉末; FAB<sup>-</sup>-MS 显示分子离子峰  $m/z$ : 1123 [M-1]<sup>-</sup>; 其分子式为 C<sub>54</sub>H<sub>72</sub>O<sub>24</sub>;  $[\alpha]_D^{25} - 9.33$  (c 0.75, MeOH); UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  nm: 262, 256, 249, 244, 203; IR  $\nu_{max}^{KBr}$  cm<sup>-1</sup>: 3419, 2931, 2879, 1383, 1075, 1038; <sup>1</sup>H NMR (pyridine-d<sub>5</sub>)  $\delta$ : 0.28 和 0.46 (每个 1H, AB, J=4.00 Hz, CH<sub>2</sub>-19), 1.05 和 1.67 (每个 3H, d, J=6.81 Hz, Me-26 和 Me-27), 1.13, 1.28, 1.30 和 1.37 (每个 3H, s, Me-18, Me-28, Me-29 和 Me-30), 1.46 (3H, d, J=6.52 Hz, Me-21), 4.85 (1H, d, J=7.40 Hz, Glc<sup>a</sup>-1), 4.90 (1H, d, J=7.44 Hz, Glc<sup>b</sup>-1), 5.38 (1H, d, J=7.63 Hz, Glc<sup>c</sup>-1), 5.26 (1H, d, J=7.80 Hz, Glc<sup>d</sup>-1)。<sup>13</sup>C NMR (pyridine-d<sub>5</sub>) 数据见表 1。

致谢 本论文修改得到孙汉董教授的大力帮助。

### 〔参 考 文 献〕

- 江苏新医学院编, 1977. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 661
- Xu JP (徐俊平), Xu RS (徐任生), 1992a. Cycloartane-type saponins and their glycosides from *Curculigo orchoides* [J]. *Phytochemistry*, 31 (7): 2455—2458
- Xu JP (徐俊平), Xu RS (徐任生), Li XY (李晓玉), 1992b. Glycosides of a cycloartane saponin from *Curculigo orchoides* [J]. *Phytochemistry*, 31 (1): 233—236
- Xu JP (徐俊平), Xu RS (徐任生), Li XY (李晓玉), 1992c. Four new cycloartane saponins from *Curculigo orchoides* [J]. *Planta Med*, 58: 208—210