

云南匙羹藤甙A和B的结构*

张壮鑫 陈纪军 周俊

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明650204)

摘要 从云南匙羹藤(*Gymnema yunnanense* Tsiang)中分离得到2个新C₂₁甙体甙,命名为云南匙羹藤甙A(I)和B(II)(gymnemaroside A,B)。据化学反应和光谱数据,推定其结构分别为:本波甙元3-氧-β-D-葡萄糖吡喃基-(1→4)-3-氧-甲基-6-去氧-β-D-阿洛糖吡喃基-(1→4)-β-D-加拿大麻糖吡喃基-(1→4)-β-D-加拿大麻糖吡喃甙 [penupogenin 3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-3-O-methyl-6-deoxy-β-D-allopyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranoside]和吉马甙元3-氧-β-D-葡萄糖吡喃基-(1→4)-3-氧-甲基-6-去氧-β-D-阿洛糖吡喃基-(1→4)-β-D-加拿大麻糖吡喃基-(1→4)-β-D-加拿大麻糖吡喃甙 [gymnemarsgenin 3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-3-O-methyl-6-deoxy-β-D-allopyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranoside]。

关键词 云南匙羹藤; 萝藦科; 云南匙羹藤甙A, B

GYMNEMAROSIDE A AND B FROM GYMNEMA YUNNANENSE*

ZHANG Zhuang-Xin, CHEN Ji-Jun, ZHOU Jun

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

Abstract From the whole plant of *Gymnema yunnanense* Tsiang, two new C₂₁ steroidal glycosides named gymnemaroside A(I) and B(II) were isolated. On the basis of chemical and spectral evidence, their structures were elucidated as penupogenin 3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-3-O-methyl-6-deoxy-β-D-allopyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranoside and gymnemarsgenin 3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-3-O-methyl-6-deoxy-β-D-allopyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranoside, respectively.

Key words *Gymnema yunnanense*; Asclepiadaceae; Gymnemaroside A, B

1990年5月收稿, 1990年8月定稿。

* 本研究由国家自然科学基金会和瑞典国际基础科学基金会资助。

* This work was supported by grant from International Foundation for Science in Sweden (Grant-in-Aid-No. 1/1165-3)

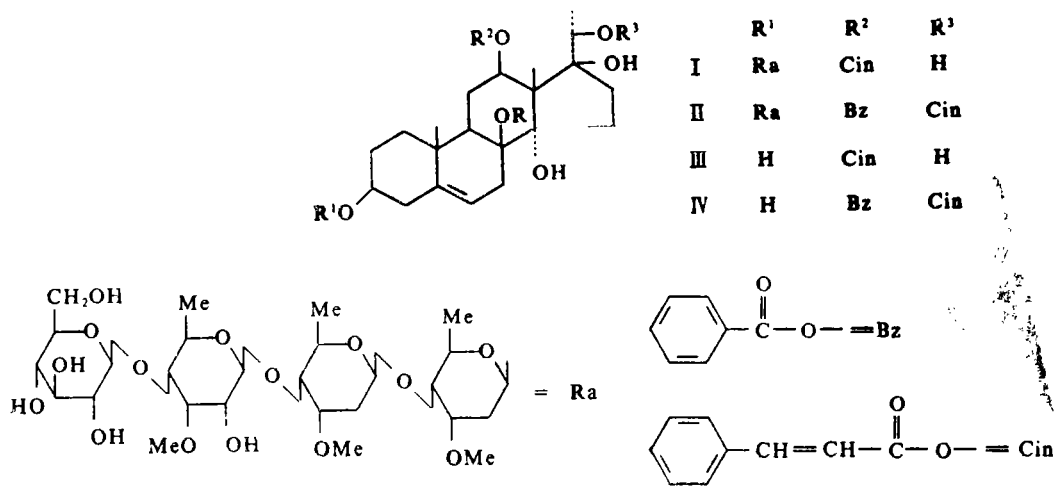
前文^[1]报道了从云南匙羹藤 (*Gymnema yunnanense* Tsiang) 中得到的 6 个 C₂₁ 甙体。本文报告从该植物得到的 2 个新 C₂₁ 甙体——云南匙羹藤甙 A (I) 和 B (II) (gymnemaside A, B) 的分离和结构测定。

云南匙羹藤干燥的全株 2 kg, 按常法处理得石油醚、乙酸乙酯和正丁醇提取部分。乙酸乙酯部分对 Liebermann-Burchard 和 Keller-Killiani 反应呈阳性, 提示有 2-去氧糖的甙体化合物存在^[2]。该部分用各种溶剂经硅胶柱和反相柱 (MCI gel, RP-8, ODS-Q₃) 得化合物 (I) 和 (II)。

化合物 (I), 白色无定形粉末, mp 174—176°C, $[\alpha]_D^{25} + 80.43$ (c = 0.55, CHCl₃)。分子式为: C₅₇H₈₆O₂₂。¹H NMR 给出的信号有 δ (ppm): 1.38 (3H, s, 18-Me), 1.64 (3H, d, J = 6.0 Hz, 21-Me), 2.05 (3H, s, 19-Me), 3.27 (1H, m, 3-H), 4.28 (1H, q, J = 6.0 Hz, 20-H), 4.82 (1H, br. d, J = 9.0 Hz, 12-H), 5.55 (1H, br. s, 6-H), 6.58 (1H, d, J = 16.0 Hz, Ar-CH = CH-CO-), 7.20—7.60 (5H, m, Ar-H × 5), 7.92 (1H, d, J = 16.0 Hz, Ar-CH = CH-CO-)。本化合物的甙元在 ¹³C NMR 中的信号与本波甙元 (penupogenin, III) 的信号一致^[1]。由于 (I) 的 ¹³C NMR 给出 4 个糖的端基碳原子信号 δ (ppm): 96.3, 100.4, 103.9; 和 106.3 ¹H NMR 中有 4 个糖的端基质子共振信号 δ (ppm): 4.60 (1H, d, J = 7.6 Hz), 4.77 (1H, d, J = 8.0 Hz), 4.95 (1H, dd, J = 10.0, 2.0 Hz), 5.16 (1H, dd, J = 9.0, 2.0 Hz), 和 (I) 的 ¹³C NMR 具有与本波甙元 (III) 在 C-3 上的配糖体位移效应^[3]: C-2 (-2.1 ppm), C-3 (+6.6 ppm), C-4 (-4.3 ppm), 提示化合物 (I) 为本波甙元 C-3 上连接 4 分子糖的配糖体, 并且根据端基质子的偶合常数, 各糖的构型均为 β 。(I) 在温和酸性条件下水解, 其水解产物经 TLC 与标准品对照, 检查出本波甙元 (III), 葡萄糖 (glucose), 加拿大麻糖 (cymarose) 和 3-氧-甲基-6-去氧-阿洛糖 (3-O-methyl-6-deoxy-allose)。(I) 的 ¹³C NMR 中有一组与 β -D-葡萄糖甲基甙相对应的化学位移值 δ (ppm): 106.3, 75.1, 78.1, 71.8, 78.1 和 62.9^[4], 说明葡萄糖位于糖链的最外侧。(I) 的常法乙酰化产物, 在 EI-MS 中给出较强碎片离子峰 m/z: 331, 533, 亦说明葡萄糖位于糖链的最外侧, 且与 3-氧-甲基-6-去氧阿洛糖直接相连。(I) 的糖链部分的 ¹³C NMR 值与文献^[5]报道的 dregeoside A₁₁ 的糖链部分完全一致, 说明它的糖链的组成和连接次序与 dregeoside A₁₁ 的相同。据此推定化合物 (I) 的结构为: 本波甙元 3-氧- β -D-葡萄糖吡喃基-(1→4)-3-氧-甲基-6-去氧- β -D-阿洛糖吡喃基-(1→4)- β -D-加拿大麻糖吡喃基-(1→4)- β -D-加拿大麻糖吡喃甙 [penupogenin 3-O- β -D-glucopyranosyl-(1→4)-3-O-methyl-6-deoxy- β -D-allopyranosyl-(1→4)- β -D-cymaropyranosyl-(1→4)- β -D-cymaropyranoside, I], 命名为云南匙羹藤甙 A (gymnemaside A)。

化合物 (II) 为白色无定形粉末, mp 178—182°C, $[\alpha]_D^{25} + 24.0^\circ$ (c = 0.62, CHCl₃)。分子式为 C₆₄H₉₀O₂₃。¹H NMR 给出的信号有 δ (ppm): 1.38 (3H, s, 18-Me), 1.64 (3H, d, J = 6.0 Hz, 21-Me), 2.06 (3H, s, 19-Me), 3.28 (1H, br. s, 3-H), 5.30 (1H, m, 6-H), 5.48 (1H, dd, J = 11.4, 3.2 Hz, 12-H), 5.93 (1H, q, J = 6.0 Hz, 20-H), 6.56 (1H, d, J = 16.0 Hz, Ar-CH = CH-CO-), 7.30—7.60 (8H, m, Ar-H × 8), 7.86 (1H, d, J = 16.0 Hz, Ar-CH = CH-CO-), 8.23 (2H, br. d, J =

7.8 Hz, Bz-3, 7-H); 其甙元的¹³C NMR信号与吉马甙元(gymnemarrgenin, IV)的讯号一致^[1]。(I)的¹³C NMR和¹H NMR均给出 4 个糖的端基碳原子和端基质子信号 δ (ppm): 96.4, 100.4, 103.9, 106.5; 4.60(1H, d, J = 8.0 Hz), 4.78(1H, d, J = 8.0 Hz), 4.96(1H, dd, J = 10.0, 2.0 Hz), 5.14(1H, dd, J = 10.0, 2.0 Hz), 以及归属于糖链部分的 3 个仲甲基和 3 个甲氧基信号 δ (ppm): 1.39, 1.41, 1.45 (各3H, d, J = 6.0 Hz), 3.52, 3.56, 3.62(各3H, s)。(I)的属于糖部分的¹H NMR和¹³C NMR信号均与(I)的糖链部分的相同。(I)在温和条件下酸水解, 其产物经 TLC 与标准品对照, 检出吉马甙元(IV), 葡萄糖, 加拿大麻糖和 3-氧-甲基-6-去氧-阿洛糖。为此推定(I)的糖链部分的组成, 糖的连结顺序和构型均与(I)的完全相同。(I)与(I)不同之处仅在于(I)比(I)多出一组苯甲酰基信号, 且(I)中的 C-20-H 从 5.93(1H, q, J = 6.0 Hz) 移向高场(I)的 4.28(1H, q, J = 6.0 Hz), 说明(I)中不但 12 位而且 20 位均成酯。据此推定(I)的结构为: 吉马甙元 3-氧- β -D-葡萄糖吡喃基-(1 \rightarrow 4)-3-氧-甲基-6-去氧- β -D-阿洛糖吡喃基-(1 \rightarrow 4)- β -D-加拿大麻糖吡喃基-(1 \rightarrow 4)- β -D-加拿大麻糖吡喃甙 [gymnemarsgenin 3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-3-O methyl-6-deoxy- β -D-allopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-cymaropyranoyl-(1 \rightarrow 4)- β -D-cymaropyranoside, I], 命名为云南匙羹藤甙 B (gymnemaroside B)。



实 验 部 分

熔点用微量熔点仪测定, 温度计未经校正。UV用210A型分光光度计测定, 乙醇作溶剂, IR用Perkin-Elmer 577型分光光度计测定, 溴化钾压片。NMR用Bruker WH-90核磁共振仪测定, TMS作内标, C₆D₆N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-20 C光谱仪测定。青岛海洋化工厂生产的200—300目硅胶和日本三菱化成公司生产的MCI gel, RP-8, ODS-Q₃进行柱层析, 以

及它们生产的高效薄板和RP-8薄板分离。展开剂: A. 丙酮-石油醚(2:3); B. 甲醇-氯仿(5:95, 20:80); C. 正丁醇-醋酸-水(4:1:5, 上层)。显色剂用5%硫酸乙醇溶液。

云南匙羹藤干燥的全株2.0 kg, 按前文〔1〕方法获得72 g粗甙。该粗甙吸附于100 g硅胶上, 以氯仿, 5%、10%甲醇-氯仿梯度洗脱, 每250 ml为一流份, 第8到16, 23到30分别合并, 得FrA和FrB。

FrA、FrB分别经过硅胶柱(以甲醇-氯仿, 丙酮-石油醚分别洗脱和反相柱MCI gel, RP-8, ODS-Q₃[以甲醇-水(2:8)洗脱])进行纯化, 分别得(Ⅱ)(180 mg, 0.018%)和Ⅰ(80 mg, 0.008%)。

云南匙羹藤甙 A (gymnemaside A, Ⅰ)

白色无定形粉末, mp 174—176℃, $[\alpha]_D^{25} + 80.43$ (c = 0.55, CHCl₃)。元素分析: C₅₇H₈₆O₂₂·3H₂O, 计算值(%): C, 58.16; H, 7.83。分析值(%): C, 58.35; H, 7.70。UV λ_{max} (lgε): 218 (4.20), 232 (4.18), 279 (4.24)。IR ν_{max} cm⁻¹: 3450 (OH), 1700 (C=O), 1640 (C=C), 1570, 1490, 1450 (C₆H₅), 1190 (C-O), 1160, 1070, 1000 (C-O-C), 860, 780, 710, 680。¹H NMR δ(ppm): 1.38(3H, s, 18-Me), 1.39, 1.42, 1.45 (各3H, d, J = 6.0 Hz, 糖-6-Me), 1.64 (3H, d, J = 6.0 Hz, 21-Me), 2.05(3H, s, 19-Me), 3.27(1H, m, 3-H), 3.51, 3.55, 3.62(各3H, s, 糖-3-OMe), 4.28(1H, q, J = 6.0 Hz, 20-H), 4.60(1H, d, J = 7.6 Hz, 糖-1-H), 4.77(1H, d, J = 8.0 Hz, 糖-1-H), 4.82(1H, br.d, J = 9.0 Hz, 12-H), 4.95(1H, dd, J = 10.0, 2.0 Hz, 糖-1-H), 5.16(1H, dd, J = 9.0, 2.0, 糖-1-H), 5.55(1H, br.s, 6-H), 6.58(1H, d, J = 16.0 Hz, Ar-CH=CH-CO-), 7.20—7.60 (5H, m, Ar-H × 5), 7.92 (1H, d, J = 16.0 Hz, Ar-CH=CH-CO-)。¹³C NMR 见表1。

(Ⅰ)的酸水解 取(Ⅰ) 5 mg, 溶于5 ml甲醇中, 加入5 ml 5%的盐酸水溶液, 于50℃水浴上反应15分钟, 加入5 ml水。减压除去甲醇至10 ml, 于60℃水浴上另反应15分钟, 中和至pH 7, 然后浓缩至小体积, 甲醇溶出, 经TLC与标准品对照, 检查出本波甙元(Ⅲ), 葡萄糖, 加拿大麻糖, 3-氧-甲基-6-去氧阿洛糖。

(Ⅰ)的乙酰化 取(Ⅰ) 5 mg溶于2 ml吡啶中, 加入3 ml醋酐, 室温放置24小时, 以氮气流吹去溶剂。其产物的EI-MS给出如下碎片、离子峰m/z: 533, 331, 264, 229, 203, 189, 169, 148, 147, 131, 123, 105 (基峰), 77。

云南匙羹藤甙 B (gymnemaside B, Ⅱ)

白色无定形粉末, mp 178—182℃, $[\alpha]_D^{25} + 24.0$ (c = 0.63, CHCl₃)。元素分析: C₆₄H₉₀O₂₃·4H₂O, 计算值(%): C, 59.26; H, 7.56。分析值(%): C, 59.23; H, 7.45。UV λ_{max} (lgε): 219 (4.24), 224 (4.27), 230 (4.13), 280 (4.23)。IR ν_{max} cm⁻¹: 3480 (OH), 1710 (C=O), 1640 (C=C), 1600, 1540, 1480 (C₆H₅), 1280 (C-O), 1100, 1070, 1060 (C-O-C), 950, 910, 860, 760, 710。¹H NMR δ(ppm): 1.38(3H, s, 18-Me), 1.39, 1.41, 1.45(各3H, d, J = 6.0 Hz, 糖-6-Me), 1.64 (3H, d, J = 6.0 Hz, 21-Me), 2.06(3H, s, 19-Me), 3.28(1H, br.s, 3-H), 3.52。

表 1 化合物 (I) 和 (II) 的 ^{13}C NMR 化学位移数据 (重氢吡啶)Table 1 ^{13}C NMR chemical shifts of (I) and (II) in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$

Carbon	The aglycones moieties		The sugar moieties			
	(I)	(II)		(I)	(II)	dregeoside A_{11} [5]
1	39.1	39.0	D-cym-1	96.3	96.4	96.4
2	29.8	29.8	2	37.3	37.3	37.1
3	77.7	77.8	3	77.7	77.8	78.0
4	38.9	38.5	4	83.0	83.2	83.0
5	139.2	139.5	5	68.9	69.0	69.0
6	119.5	119.3	6	18.6	18.5	18.2
7	34.0	34.0	OMe	58.8	58.8	58.9
8	74.2	74.4	D-cym-1	100.4	100.5	100.4
9	43.9	44.1	2	37.3	37.3	37.2
10	37.3	37.3	3	78.1	78.1	78.1
11	25.6	25.6	4	83.0	83.2	83.1
12	74.4	74.7	5	69.3	69.2	69.2
13	56.9	57.1	6	18.6	18.5	18.2
14	88.8	88.9	OMe	58.8	58.9	59.0
15	35.1	34.9	D-allo-1	103.9	103.9	103.9
16	34.6	34.0	2	72.5	72.8	72.5
17	88.6	87.7	3	83.2	83.2	83.2
18	11.6	11.5	4	83.2	83.2	83.2
19	18.2	18.1	5	69.4	69.0	69.2
20	70.8	75.8	6	18.6	18.5	18.6
21	19.3	15.4	OMe	61.7	62.0	61.7
Cir-1	166.0	166.9	D-glc-1	106.3	106.2	106.3
2	119.5	119.3	2	75.3	75.4	75.4
3	145.3	144.0	3	78.1	78.2	78.3
4	135.0	135.0	4	71.8	71.9	71.9
5	128.6	128.6	5	78.1	78.2	78.3
6	129.2	129.2	6	62.9	62.9	63.0
7	130.6	130.6				
8	129.2	129.2				
9	128.6	128.6				
Bz-1		165.8				
2		131.3				
3		128.2				
4		133.3				
5		130.3				
6		133.3				
7		128.8				

3.56, 3.62(各3H, s, 糖-3-OMe), 4.60(1H, d, $J = 8.0$ Hz, 糖-1-H), 4.78(1H, d, $J = 8.0$ Hz, 糖-1-H), 4.96(1H, dd, $J = 10.0, 2.0$ Hz, 糖-1-H), 5.14(1H, dd, $J = 10.0, 2.0$ Hz, 糖-1-H), 5.30(1H, br.s, 6-H), 5.48(1H, dd, $J = 11.4, 3.2$ Hz, 12-H), 5.93(1H, q, $J = 6.0$ Hz, 20-H), 6.56(1H, d, $J = 16.0$ Hz, Ar-CH=CH-CO-), 7.30—7.60(8H, m, Ar-H $\times 8$), 7.86(1H, d, $J = 16.0$ Hz, Ar-CH=CH-CO-), 8.23(2H, br.d, $J = 7.8$ Hz, Bz-3, 7-H). ^{13}C NMR见表1。

(II)的酸水解 取(II) 5 mg, 按上述同法处理, 其反应产物经 TLC与标准品对照, 检查出吉马甙元(IV), 葡萄糖, 加拿大麻糖, 3-氧-甲基-6-去氧-阿洛糖。

致谢 本室仪器分析组进行元素分析和所有谱学数据测试。

参 考 文 献

- 1 陈纪军, 邱声祥, 张壮鑫等. 云南植物研究 1989; 11(4):471—475
- 2 Von Buw J, Reichstein T. *Helv Chem Acta* 1948; 31:888
- 3 Kasai R, Suzuo M, Aszkawa J et al. *Tetrahedron Lett* 1977; 175
- 4 Nakagawa T, Hayashi K, Wada K et al. *Tetrahedron Lett* 1982; 23:5431—5434
- 5 Yoshimura S, Narita H, Hayashi K et al. *Chem Pharm Bull* 1983; 31:3971—3983