

# 绞股蓝的化学成分研究

## I. 一种新的达玛烷——绞股蓝皂苷元 II 的结构

魏均娴\* 陈业高

(昆明医学院植物化学研究室, 昆明, 650031)

徐兴伦\*\* 方洪良\*\* 陈国才

(云南大学化学系, 昆明, 650091)

Mackay, M. F.

(拉托巴大学化学系, 班多拉, 维多利亚, 澳大利亚)

云南孟连产绞股蓝水提取物经矿酸水解, 分离出三个结晶, 结晶 II 经紫外光谱, 红外光谱, 核磁共振氢谱, 核磁共振碳谱, 质谱测定, 并经 X 射线衍射分析, 确定其结构为 20R-21, 24-环-3 $\beta$ , 25-二羟基达玛-23(24)-烯-21-酮, 是首次发现侧链为环戊烯酮的新达玛烷, 命名为绞股蓝皂苷元 II (1). 结晶 III 为已知黄酮类化合物商陆黄素(ombuin)(2).

绞股蓝 [*Gynostemma pentaphyllum* (Thurb) Makino] 为葫芦科绞股蓝属植物, 在我国分布广泛<sup>[1]</sup>, 民间用于消炎解毒, 止咳祛痰, 治疗慢性气管炎及传染性肝炎. 日本学者曾对该植物进行了研究, 并分离鉴定了八十余种达玛烷型四环三萜皂苷<sup>[2-4]</sup>. 药理研究表明, 绞股蓝皂苷能有效抑制多种肿瘤细胞的繁殖, 以及对老年病, 脑缺血、中枢神经系统, 心血管系统, 溃疡及脂质代谢等方面均有积极作用. 近年来国内也开展了一些研究, 开发了一些绞股蓝产品.

本文报道云南孟连产绞股蓝的水提取物经矿酸水解、硅胶柱层析, 分离所得的三个结晶中晶 II 和晶 III 的结构鉴定结果. 晶 I 由于量微, 未能深入研究. 晶 II 经紫外、红外、核磁共振氢谱, 核磁共振碳谱、质谱及 X 射线衍射分析, 确定为 20R-21, 24-环-3 $\beta$ , 25-二羟基达玛-23(24)-烯-21-酮(20R-21, 24-cyclo-3 $\beta$ , 25-dihydroxyl dammar-23(24)-en-21-one)(1), 它是一新类型的达玛烷结构皂苷元, 虽然仍具有达玛烷四环三萜骨架, 但侧链是  $\alpha$ ,  $\beta$ -环戊烯酮, 具此侧链的达玛烷皂苷元尚属首次发现. 晶 III 经熔点、紫外、红外、氢谱、质谱鉴定为已知黄酮类化合物——商陆黄素(Ombuin)(2).

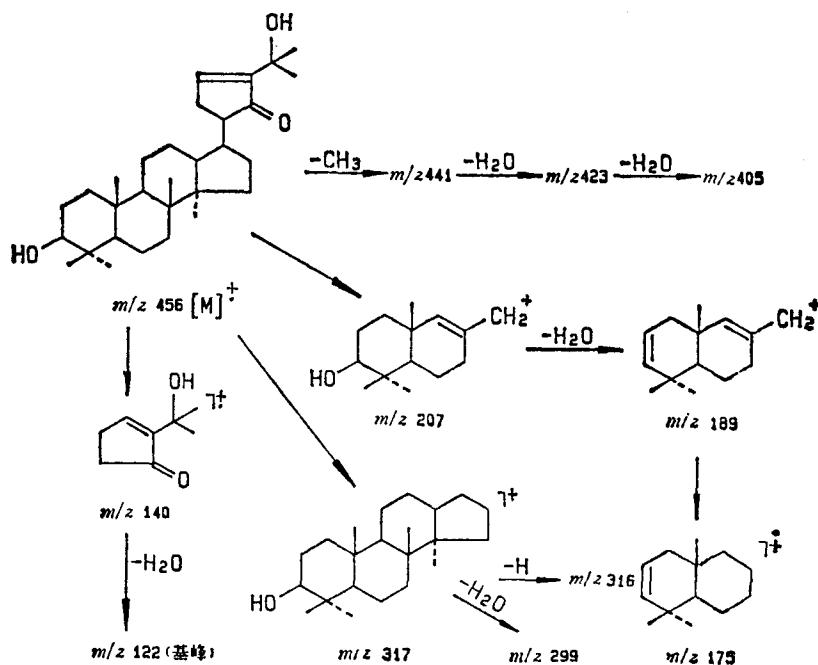
1 为无色片状结晶, 熔点 236—237°C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性.  $\lambda_{\max}$ (MeOH): 226.5(log  $\epsilon$  3.98)nm 示有  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和酮.  $\nu_{\max}$ : 3390(br, OH), 2965, 2925( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1690( $\text{C}=\text{O}$ ), 1630( $\text{>C}=\text{C}<$ ), 1390, 1370[( $\text{OH}_2$ ) $_2$ O]cm<sup>-1</sup>.  $\delta_{\text{H}}$ : 0.77, 0.85, 0.87, 0.93, 1.09, 1.41, 1.42(各 3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 3.21(1H, m, 3-H), 7.39(1H, t,  $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ )ppm.

应用 DEPT 技术测定该化合物含有 7 个甲基, 9 个亚甲基, 7 个次甲基, 7 个季碳原子.  $\delta_{1212.8}$  ppm 处一个季碳为酮基上碳;  $\delta_{155.3}$  和 151.7ppm 显示  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和酮的双键碳而且为三取

1990 年 6 月 13 日收到. 1Å=0.1nm.

\*\* 云南大学化学系 89 届毕业生.

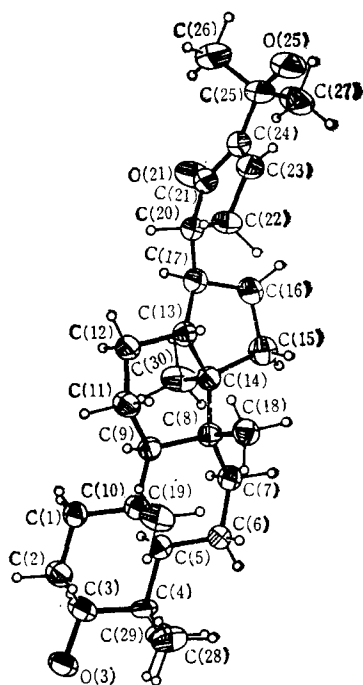
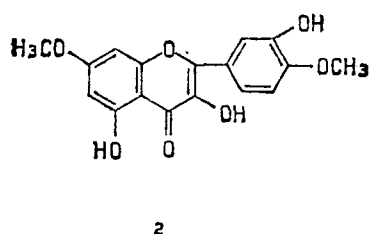
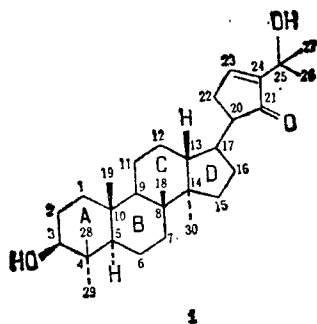
代;  $\delta$  78.8 和 69.7ppm 两个峰, 说明只有 2 个羟基. 对照已知达玛烷皂苷元的  $^{13}\text{C}$  NMR 数据, 若酮基在 12-O 上, 则不能解释侧链上某些碳原子的化学位移与结构环境的关系, 故  $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和酮基在侧链上.  $m/z$ : 457  $[\text{M}+1]^+$ , 达玛烷四环三萜的碎片, 如 316, 299, 189, 175 等及 441 ( $\text{M}-\text{CH}_3$ ), 423 ( $\text{M}-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}$ ), 405 ( $\text{M}-\text{CH}_3-2\text{H}_2\text{O}$ ), 其裂解方式如图式 1 所示.



图式 1 绞股蓝皂元 II(1) 的质谱裂解

**1** 经 X 射线衍射分析, 进一步证实了它的结构, 其分子立体结构投影图显示具有达玛烷分子骨架, 17-O 上侧链连接 21, 24-环戊-23(24)-烯-21-酮, 确定 20-O 为 *R* 型<sup>[5]</sup>. **1** 为单斜晶系, 空间群 *C*2, 晶胞参数  $a=35.512(2)$ ,  $b=6.758(1)$ ,  $c=11.116(1)$  Å,  $\beta=97.59(1)^\circ$ ,  $V=2644.6(8)$  Å<sup>3</sup>,  $D_m=1.153(5)$ ,  $D_c=1.147\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 晶胞内分子数  $Z=4$ ,  $F(000)=1.008$ ,  $\lambda=1.5418$  Å,  $\mu(\text{Cu } K\alpha)=0.48\text{mm}^{-1}$ ,  $T=17(1)^\circ\text{C}$ . 用 Rigaku-AFC 衍射仪收集强度数据, 石墨单色器, 掠射角  $\theta$  范围:  $0-65^\circ$ , 独立衍射点为 2450 个, 可观察点  $[I>\delta(I)]$  为 2346 个, 用直接法 [SHELXS 86 程序] 解析分子结构, 略去羟基上氢原子, 碳上的氢均在理想位置 ( $\text{O}-\text{H}$ , 1.08 Å), 对碳氧原子进行各向异性热运动参数 (anisotropic temperature factor), 对甲基氢进行共同各向同性 (Common isotropic), 非甲基氢进行个别各向同性 (individual isotropic) 热运动参数进行修正, 最终偏差因子  $R=0.042$ .

**2** 为淡黄色颗粒状结晶, m. p.  $241.5-242.5^\circ\text{C}$ , 盐酸-镁带反应显红色.  $\lambda_{\text{max}}(\text{MeOH})$ : 369 (log  $\epsilon$  4.66), 255 (log  $\epsilon$  4.67) nm, I、II 带均较强, 说明 A、B 环均有氧取代, 带 I 出现在 369 nm, 说明黄酮为 3-羟基黄酮<sup>[6]</sup>, II 带 255 nm 有最大吸收, 并在长波方向有肩峰, 说明 3'-O, 4'-C 上有氧取代;  $\lambda_{\text{max}}(\text{NaOMe/MeOH})$ : 408, 265 nm, 带 I 向长波移动不足 40 nm, 且强度不减弱, 说明 4'-O 上无游离羟基;  $\lambda_{\text{max}}(\text{NaOAc/MeOH})$ : 407, 232, 262 nm;  $\lambda_{\text{max}}(\text{NaOAc/H}_3\text{BO}_3\text{Me/OH})$ : 371, 256, 234.5 nm, 带 I 向长波移动不多, 说明 B 环上无邻位二羟基;  $\lambda_{\text{max}}(\text{AlCl}_3/\text{MeOH})$ : 426, 236.5 nm,  $\lambda_{\text{max}}(\text{AlCl}_3/\text{HCl/MeOH})$ : 425.5, 267.5 nm, 说明 A 环无邻位二羟基, 但带 I、带 II 均有移动, 带 I 移动 57 nm, 说明有 3, 5-二羟基.  $\nu_{\text{max}}$ : 3420, 3272,



(OH), 1655(C=O), 1610, 1580, 1508(苯环) $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR 表明为 3, 3', 4', 5, 7-氧代黄酮<sup>[6]</sup>, 含三个羟基, 其中,  $\delta$  12.40ppm 为 5-O 上羟基氢;  $\delta$  9.38ppm 为 3-O, 3'-O 上羟基质子重叠的宽峰; A 环上甲氧基峰与 B 环上甲氧基峰重叠, 出现在  $\delta$  3.86 ppm;  $\delta$  6.34 ppm 质子与  $\delta$  6.70 ppm 质子偶合,  $J=2$  Hz, 分别为 6-O 与 8-O 上的氢,  $\delta$  7.73 ppm 质子与  $\delta$  7.10 ppm 质子偶合,  $J=8.5$  Hz, 指示两个质子分别在 6'-O 和 5'-O 上. 2'-O 质子出现在比 6'-O 质子稍高场的位置, 为  $\delta$  7.69 ppm. 数据与文献报道基本一致.  $m/z$ : 315, 287, 167, 166, 164, 151, 135 符合商陆黄素质谱裂解方式. 综上所述, **2** 为文献报道的已知黄酮类化合物商陆黄素<sup>[7]</sup>.

## 实 验

熔点用 RY-1 型显微熔点仪测定, 未校正. 紫外光谱用 Beckman Du-7 型仪测定. 红外光谱用 Alphacentaurt 型仪测定, KBr 压片. 质谱用 Finnigan 4501 仪测定. 核磁共振用 Bruker AM-400 型仪测定,  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标. X 射线衍射分析用 Rigaku-AFC 衍射仪测定. 柱层析用青岛海洋化工厂硅胶(200—300 mesh). 薄层层析用青岛海洋化工厂硅胶 G; 显色剂为 15% 硫酸乙醇溶液.

**提取** 植物地上部分 2 kg, 加水浸泡煮沸 0.5 h, 过滤, 重复三次, 合并滤液, 浓缩至 800 mL, 加入 95% 乙醇, 使乙醇浓度达 50%, 搅拌静置过夜, 倾出上层清液.

**矿酸水解** 上述清液, 加入硫酸使硫酸浓度达 5%, 水浴上回流 5 h, 回收乙醇至体积约为 800 mL, 氯仿萃取, 氯仿层水洗至中性, 回收氯仿得黄色提取物.

**柱层析分离** 提取物用硅胶柱层分离, 以石油醚-丙酮梯度洗脱, 每流分收集约 300 mL. 第 16 流份去溶剂后, 经甲醇重结晶, 得微量白色粉状物(结晶 I). 第 22 流份去溶剂后, 经石油醚-丙酮结晶, 得 120 mg 无色片状结晶(结晶 II). 第 49 流份去溶剂后, 经乙酸乙酯-甲醇重结晶, 得 300 mg 淡黄色颗粒状结晶(结晶 III).

## 鉴定

**1**, 无色片状结晶, 氯仿-丙酮中重结晶得方晶, 用作 X-射线衍射分析.  $C_{30}H_{48}O_3$  (计算值: C, 78.93; H, 10.53. 实测值: C, 78.34; H, 10.76).  $\delta_c$  39.2(1-C), 27.5(2-C), 78.8(3-C), 39.0(4-C), 56.0(5-C), 18.3(6-C), 35.4(7-C), 40.4(8-C), 51.0(9-C), 37.3(10-C), 21.4(11-C), 22.2(12-C), 45.1(13-C), 49.0(14-C), 31.7(15-C), 29.0(16-C), 40.6(17-C), 15.6(18-C), 15.4(19-C), 47.5(20-C), 212.8(21-C), 24.8(22-C), 155.3(23-C), 151.7(24-C), 69.7(25-C), 28.9(26-C), 28.7(27-C), 28.1(28-C), 15.9(29-C), 16.2(30-C) ppm.  $m/z$ : 456( $M^+$ ), 441, 423, 405, 317, 316, 299, 207, 189, 175, 140, 122(基峰).

**2**,  $\delta_H$  (DMSO- $d_6$ ): 3.86(6H, s, 7'-OCH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub>), 6.34(1H, d,  $J=2$  Hz, 6-H), 6.70(1H, d,  $J=2$  Hz, 8-H), 7.10(1H, t,  $J=8.5$  Hz, 5'-H), 7.69(1H, d,  $J=2$  Hz, 2-H), 7.73(1H, t,  $J=8.5$  Hz, 6'-H), 9.38(2H, s, 3-OH, 3'-OH), 12.40(1H, s, 5-OH) ppm.

## 参 考 文 献

- [1] 吴征镒, 陈圭坤, 植物分类学报, **1983**, 21, 355.
- [2] 吉川和子, 三岳麻美, 竹本常松, 在原重信, 薬学雑誌, **1987**, 107, 355.
- [3] 吉川和子, 有光正裕, 岸 久纪, 竹本常松, 在原重信, 薬学雑誌, **1987**, 107, 361.
- [4] Kuwahara, M.; Kawanishi, F.; Kamiya, T.; Oshio, H., *Chem. Pharm. Bull.*, **1989**, 37, 135.
- [5] Mackay, M. F.; Wei, J.-X.; Chen, Y.-G., *Acta Cryst.* 待发表.
- [6] 中国科学院上海药物研究所植化室编, “黄酮体化合物鉴定手册”, 科学出版社, 北京, **1981**.
- [7] 刘国樵, 董新华, 刘均富, 中草药, **1987**, 18(10), 47.

**Study on the Chemical Constituents of *Gynostemma*  
*pentaphyllum* (Thurb) Makino**

**I. Study on a New Type of Dammarane Sapogenin—Elucidation  
of the Structure of Gynogenin II**

Wei, Jun-Xian\* Chen, Ye-Gao

(Research Department of Phytochemistry, Kunming Medical College, Kunming, 650031)

Xu, Xing-Lun Fang, Hong-Liang Chen, Guo-Cai

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming, 650091)

MACKAY, M. F.

(Department of Chemistry, La Trobe University, Bundoora, Victoria, Australia)

**Abstract**

From the water extract of *Gynostemma pentaphyllum* (Thurb) Makino collected from Mon-Lian of Yunnan, after hydrolysis by mineral acid and column chromatography on silica gel, three crystals were obtained. Crystal I and II are triterpenoids. The former is too little in amount to elucidate its structure. Crystal II, named Gynogenin II (**1**), has a tetracyclic triterpenoid skeleton of dammarane-type based on  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and mass spectral data, but the NMR data showed it to differ from other known dammarane-type sapogenins. A X-ray analysis has now defined the molecular structure of this hitherto unknown Gynogenin II as 20*R*-21, 24-cyclo-3 $\beta$ , 25-dihydroxydammar-23(24)-en-21-one. This is the first time to find the dammarane side-chain modified to a cyclopentenone moiety. Crystal III (**2**) was designated as the known ombuin by the spectroscopic data and comparison with the literature.