

## 马来叉柱花叶中的一个新甜味甙的结构

潘文斗

(中国科学院华南植物研究所, 广州 510650)

栗原良枝 赤羽文明 大谷裕之 日褰亚西

(日本横滨国立大学教育学部化学系, 横滨 240)

**摘要** 从爵床科马来叉柱花植物的叶中分离到一个新甜味甙 I, 通过波谱分析 (UV, IR, GLC,  $^1\text{H-NMK}$ ,  $^{13}\text{C-NMK}$ , 2D-NMK 和 MS) 及衍生物的研究, 其结构鉴定为 3-O- $\beta$ -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖醛酸基-3 $\beta$ , 21 $\beta$ , 22 $\beta$ , 23, 29-五羟基齐墩果-12-烯-21-O- $\alpha$ -(2, 3, 4-O-三乙酰基)-L-鼠李糖甙。命名为马来叉柱花素 (strogin) (I)。

**关键词** 爵床科; 马来叉柱花; 马来叉柱花素; 二维核磁共振

**中图分类号** Q946.83

## STRUCTURE OF A NEW SWEET GLYCOSIDE FROM *STAUROGYNE MERGUNSI* LEAVES

Pan Wendou

(South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou 510650)

Kurihara Yoshie Akabata Chymin Ohtani Masayuki Hiura Aki

(Dept. of Chemistry, Faculty of Education, Yokohama National University, Yokohama 240, Japan)

**Abstract** A new sweet constituent named strogin was isolated from water extract of *Staurogyne mergunsi* leaves. On the basis of spectroscopic analysis (UV, IR, GLC,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , 2D-NMR and MS) and investigations of the derivatives, the structure was elucidated as 3-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-glucuronopyranosyl-3 $\beta$ , 21 $\beta$ , 22 $\beta$ , 23, 29-pentahydroxy-olean-12-ene-21- $\alpha$ -(2, 3, 4-O-triacetyl)-L-rhamnoside.

**Key words** Acanthaceae; *Staurogyne mergunsi*; Strogin; 2D-NMR

马来叉柱花 (*Staurogyne mergunsi* Kuntze) 属叉柱花属, 该属植物有 50 种, 大部分种分布于印度、马来西亚。我国有 10 种, 其中 7 种分布于海南省。马来叉柱花中国不产, 是从马来西亚购进的。该植物的叶有特殊的甜味, 其化学成分的研究未见报道。我们首次研究它的化学成分, 从叶中提取分离到一个新的甜味甙 I。本文报道该甙的分离方法和结构鉴定。

I, 白色粉末, Liebermann-Burchard 试剂呈阳性反应。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm: 210 nm ( $\log \epsilon$  3.30)。IR 显示有羟基 ( $3420\text{ cm}^{-1}$ ), 酯羰基 ( $1745\text{ cm}^{-1}$ ), 双键 ( $1642\text{ cm}^{-1}$ )。FAB-MS 给出分子量 1070。根据元素分析, 确定分子式为  $\text{C}_{53}\text{H}_{82}\text{O}_{22} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。在  $^1\text{H-NMR}$  中观察到七个甲基, 三个

乙酰基, 一个双键氢和三个糖端基氢(化学位移见实验部分, 以下同)。 $^{13}\text{C-NMR}$  给出五十三个碳, 可分辨出一个羧基, 三个乙酰基, 一个双键, 七个甲基和三个糖端基等碳(各碳的化学位移见表1, 以下同)。核磁共振测试的结果同质谱数据一致。甙I经酸水解<sup>[1]</sup>, 溶剂提取得甙元IA, 残留母液(含单糖)蒸干, 加TMS(三甲基硅咪唑)作成衍生物后, 以标准品作对照, 进行气相色谱分析, 检测出比例为1:1:1的D-木糖, D-葡萄糖醛和L-鼠李糖。核磁共振分别显示三个糖端基信号( $\delta 104.5$ ;  $\delta 4.45$ , d,  $J=8.40\text{Hz}$ .  $\delta 106.2$ ;  $\delta 4.56$ , d,  $J=8.40\text{Hz}$ .  $\delta 100.7$ ;  $\delta 4.91$ , br), 表明含三个糖单元。从端基碳、氢的化学位移及偶合常数, 判定三个糖单元分别为 $\beta$ 、 $\beta$ 和 $\alpha$ 构型。

表1 I, IA和IB的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据  
Table 1  $^{13}\text{C-NMR}$  data of I, IA and IB

C	I	IA	IB	C	I	IA	IB	C	I	IA	IB
1	39.6t	39.6t	39.6t	19	41.2t	41.3t	41.6t	Glucu-1	106.2d		
2	27.9t	27.9t	28.2t	20	42.9s	43.2s	43.2s	-2	82.9d		
3	83.2d	73.9d	74.1d	21	79.4d	70.9d	79.7d	-3	77.7d		
4	44.0s	42.8s	43.9s	22	79.9d	80.3d	80.3d	-4	73.0d		
5	48.8d	48.8d	49.7d	23	67.1t	67.4t	67.5t	-5	76.2d		
6	18.7t	19.1t	20.9t	24	13.0q	12.7q	13.0q	COOH	173.0s		
7	33.0t	33.1t	33.4t	25	16.5q	16.4q	16.7q	21-Sugar			
8	40.1s	39.6s	40.4s	26	17.3q	17.4q	18.0q	Rha-1	100.7d	101.0d	
9	47.7d	48.7d	49.1d	27	27.8q	27.1q	27.7q	-2	71.1d	71.4d	
10	37.4s	37.7s	38.0s	28	22.0q	22.1q	22.4q	-3	71.0d	71.3d	
11	24.6t	24.6t	24.9t	29	69.2t	71.7t	69.5t	-4	72.3d	72.6d	
12	123.6d	123.5d	123.9d	30	16.8q	16.8q	17.5q	-5	67.8d	68.2d	
13	145.0s	145.1s	145.4s	3-Sugar				-6	17.7q	18.9q	
14	41.1s	41.1s	41.4s	Xyl-1	104.5d			Acc-CO	171.7s	172.1s	
15	26.4t	27.1t	27.5t	-2	76.1d			(2,3,4)	171.7s	172.1s	
16	27.2t	27.3t	27.7t	-3	77.7d				171.6s	172.0s	
17	41.6s	41.5s	42.0s	-4	70.9d			Acc-Me	20.7q	21.1q	
18	43.5d	43.7d	43.6d	-5	64.1t			(2,3,4)	20.9q	21.2q	
									20.8q	21.1q	

IA, 白色粉末, Liebermann-Burchard 试剂呈阳性反应。FAB-MS 给出分子量 490, 结合元素分析, 确定分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_5 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ 。 $^1\text{H-NMR}$  示有六个甲基, 一个双键, 二个羟甲基和三个羟次甲基。 $^{13}\text{C-NMR}$  给出三十个碳, DEPT 确定分属于六个甲基, 八个次甲基, 三个亚甲基, 二个羟甲基, 三个羟次甲基, 一个双键的二个  $\text{SP}^2$  碳和六个季碳, 其化学位移值同齐墩果酸类似物 23-氢化高根二醇(23-hydroerythrodiol) 接近<sup>[2]</sup>。 $^1\text{H-}^1\text{H}$ ,  $^1\text{H-}^{13}\text{C}$  COSY 和远距  $^1\text{H-}^{13}\text{C}$  COSY 指出二个羟甲基分别位于 23 位( $\delta 67.4$ )和 29 位( $\delta 71.7$ ); 三个羟次甲基分别位于 3 位( $\delta 73.9$ ), 21 位( $\delta 70.9$ )和 22 位( $\delta 80.3$ ), 其结构鉴定为  $3\beta$ ,  $21\beta$ ,  $22\beta$ , 23, 29-五羟基齐墩果-12-烯-三萜<sup>[3]</sup>。此外, 将甙 I 以碱水解得去乙酰基产物, 将此物以酶水解得甙 I 的甙元, 此甙元的薄层层析, 红外光谱和核磁共振同甙 I 直接酸水解所得到的甙元(IA) 完全一致。

IB, 甙 I 以酶水解(见实验部分)得次生甙 IB。Liebermann-Burchard 试剂呈阳性反应。

FAB-MS 给出分子量 762, 这正好是甙 I 脱去一个  $\beta$ -D-木糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸基后的分子量。根据元素分析, 确定分子式为  $C_{42}H_{66}O_{12} \cdot 2 \frac{1}{2} H_2O$ 。核磁共振给出三乙基鼠李糖端基碳 ( $\delta$ 101.0)、氢 ( $\delta$ 4.90, br) 和三个乙酰基等的信号<sup>[4]</sup>。甙元部分各碳、氢的化学位移同甙元 IA 基本一致, 证明 IB 为甙 I 的次生甙。IB 的  $^{13}C$ -NMR 同 IA 比较, 仅 21-C 的化学位移值从 IA 的  $\delta$ 70.9 移动到 IB 的  $\delta$ 79.7, 这是由于 IA 的 21-OH 被三乙酰基鼠李糖甙化所致<sup>[5]</sup>。进一步由  $^1H$ - $^1H$  COSY 显示出鼠李糖的 1-C 同 21-H 相关, 证明鼠李糖是连接在 21-OH 上。从而 IB 的结构鉴定为 3 $\beta$ , 21 $\beta$ , 22 $\beta$ , 23, 29-五羟基齐墩果-12-烯-21-O- $\alpha$ -(2, 3, 4-O-三乙酰基)-L-鼠李糖甙。

由  $^1H$ - $^1H$  COSY 和  $^1H$ - $^{13}C$  COSY 示甙 I 3-H 的化学位移值  $\delta$ 3.60 (dd,  $J=4.5, 12.5$ Hz) 相应的 3-C 的化学位移  $\delta$ 83.2 比 IB 的 3-C 的化学位移值  $\delta$ 74.1 高出 9.1 ppm, 而非糖部分其他碳的化学位移数值基本一致, 说明木糖和葡萄糖醛酸是作为一个寡糖连接在 3-OH 上<sup>[6]</sup>。再由 NOESY 和  $^1H$ ,  $^{13}C$  COSY 证明 3-H 和葡萄糖醛酸的 1-H, 1-H 和 2-H, 2-H 和木糖的 1-H 相关, 从而确定木糖连接在葡萄糖醛酸的 2 位上。

至此, 甙 I 的结构鉴定为 3-O- $\beta$ -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖醛酸基-3 $\beta$ , 21 $\beta$ , 22 $\beta$ , 23, 29-五羟基齐墩果-12-烯-21-O- $\alpha$ -(2, 3, 4-O-三乙酰基)-L-鼠李糖甙 (见图 1)。

## 1 实验部分

熔点用 METTLER FT2 测定, 未校正; 旋光度用 HORIBA SEPA-200 旋光仪测定; 红外光谱用 Nicolet FT-IR 20 SxB 红外光谱仪测定; 质谱用 MAT711 测定; 核磁共振用 Bruker AM-500 测定; 高压液相用 HPLC 803D 测定; 硅胶柱层析用 Merck 硅胶 60, 薄层层析用 Merck 薄层板; 多孔树脂采用 DIAION HP-20; 本实验植物材料购于马来西亚, 所用的酶为日本产。

### 1.1 提取分离

用干燥的马来西亚叉柱花植物叶 200 g 剪碎, 以 50  $^{\circ}C$  温水浸泡三次。浸泡液合并浓缩至小体积后加于 DIAION HP-20 树脂柱顶, 然后依次用水, 30%, 60%, 80% 丙酮水洗脱, 最后用丙酮洗。60% 丙酮水洗脱物 (320 mg) 具有甜味活性。将此部分连续两次硅胶柱层析, 以溶剂  $CHCl_3:MeOH:H_2O$  (30:18:7, 下层) 洗脱, 得粗甙 I。再用 HPLC (Merck, Lichrosob RP-18), 洗脱液:  $MeOH:2PrOH:H_2O:AcOH = 60:6:33.9:0.1$ , 流速:  $0.7 ml \cdot min^{-1}$ , 检测: UV $\lambda$ 210 nm 精制得到具有特殊甜味的纯甙 I (120 mg)。硅胶板薄层析 (展开剂为  $CHCl_3:MeOH:$

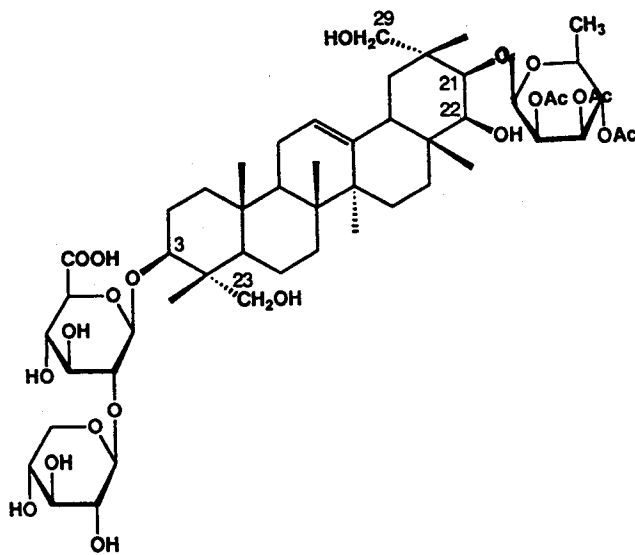


图 1 I 的结构

Fig. 1 Structure of I

H<sub>2</sub>O=6:4:1) 检查为一斑点。

## 1.2 甙 I 的水解实验

**酸水解** 取甙 I 100 mg 于小烧瓶内, 加入 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 20 ml, 密封, 在沸水浴中加热水解 4 h, 以 BaCO<sub>3</sub> 中和, 过滤, 以乙酸乙酯提取, 提取物作硅胶柱层析(洗脱液为 CHCl<sub>3</sub>:MeOH=10:1) 分离得甙元 IA。提取后母液以两性离子交换树脂 Amberlite MB-3 脱盐, 减压抽干, 加入几滴 TMS, 密封, 室温放置 30 min 后, 加入环己烷-水振荡, 取上层清液进行气相色谱分析, 检测出比例为 1:1:1 的 D-木糖, D-葡萄糖醛酸和 L-鼠李糖。

**酶水解** 取甙 I 100 mg 和酶(narignase) 300 mg 放于盛有 20 ml pH4.5 的醋酸-醋酸钠缓冲液的试管中, 在恒温 37 °C 水浴槽内振荡反应三周。反应液以 BaCO<sub>3</sub> 中和, 过滤后以正丁醇提取, 提取物作硅胶柱层析分离(洗脱液为 CHCl<sub>3</sub>:MeOH:H<sub>2</sub>O=30:18:1) 得次生甙 IB。母液的处理同酸水解一样, 气相色谱分析, 检测出比例为 1:1 的 D-木糖和 D-葡萄糖醛酸。

## 2 鉴定

甙 I, 白色粉末, mp252-253 °C,  $[\alpha]_D^{25} - 5.04$  (C=1.0, MeOH)。元素分析, 实验值(%): C 57.56, H7.96; 计算值(%): C57.49, H7.83, 分子式为 C<sub>53</sub>H<sub>82</sub>O<sub>22</sub>·2H<sub>2</sub>O。FAB-MS m/z 1071 (M<sup>+</sup>+1)。UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup>:210 nm (logε 3.30)。IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3408, 2927, 2360, 2341, 1745, 1642, 1374, 1228, 1045。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD) δ<sub>ppm</sub>: 0.69 (3H, S, 24-Me), 0.94 (3H, S, 28-Me), 0.96 (3H, S, 25-Me), 0.98 (3H, S, 30-Me), 1.01 (3H, S, 26-Me), 1.16 (3H, d, J=7.6Hz, Rha 6-Me), 1.23 (3H, S, 27-Me), 1.95 (3H, S, Rha-Ac), 2.04 (3H, S, Rha-Ac), 2.12 (3H, S, Rha-Ac), 2.91 (1H, d, J=12.5Hz, 29-Ha), 3.29 (1H, m, 23-Ha), 3.39 (1H, d, J=12.5Hz, 29-Hb), 3.35 (1H, br, 22-H), 3.56 (1H, m, 23-Hb), 3.60 (1H, d, J=4.5, 12.5Hz, 3-H), 3.98 (1H, br, 21-H), 4.45 (1H, d, J=8.40Hz, XY1 1-H), 4.56 (1H, d, glucur 1-H), 4.91 (1H, br, Rha 1-H), 5.23 (1H, br, 12-H)。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1。

IA, 白色粉末, mp271-273 °C, 元素分析, 实验值(%): C71.7, H10.2; 计算值(%): C71.1, H10.2, 分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>5</sub>· $\frac{2}{3}$ H<sub>2</sub>O。FAB-MS m/z 491 (M<sup>+</sup>+1)。IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3378, 2927, 2360, 2341, 1644, 1362, 1049。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD) δ<sub>ppm</sub>: 0.71(3H, S, 24-Me), 0.94 (3H, S, 28-Me), 0.97(3H, S, 25-Me), 0.99(3H, S, 30-Me), 1.02(3H, S, 26-Me), 1.20(3H, S, 27-Me), 2.26(1H, dd, J=3.9, 13.3Hz, 18-H), 3.10(1H, d, J=12.2Hz, 29-Ha), 3.29(1H, m, 23-Ha), 3.33 (1H, d, J=3.6Hz, 22-H), 3.41 (1H, d, J=12.2Hz, 29-Hb), 3.53 (1H, d, J=12.4Hz, 23-Hb), 3.60(1H, dd, J=4.2, 12.4Hz, 3-H), 3.79(1H, d, J=3.6Hz, 21-H), 5.23 (1H, br, H-12)。<sup>13</sup>C-NMR数据见表1。Liebermann-Burchard试剂呈阳性反应。

IB, 白色粉末, mp258-259 °C, 元素分析, 实验值(%): C62.93, H8.40; 计算值(%): C62.45, H8.48, 分子式为 C<sub>42</sub>H<sub>66</sub>O<sub>12</sub>·2 $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O。FAB-MS m/z 763(M<sup>+</sup>+1)。IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3436, 2928, 2360, 2341, 1740, 1643, 1373, 1226, 1047。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD) δ<sub>ppm</sub>: 0.70(3H, S, 24-Me), 0.95(3H, S, 28-Me), 0.98(3H, S, 25-Me), 1.00(3H, S, 30-Me), 1.02(3H, S,

26-Me), 1.15(3H, d,  $J=6.3\text{Hz}$ ), Rha 6-Me), 1.21(3H, s, 27-Me), 1.95(3H, s, Rha-Ac), 2.04(3H, s, Rha-Ac), 2.13(3H, s, Rha-Ac), 2.93(1H, d,  $J=12.2\text{Hz}$ , 29-Ha), 3.29(1H, m, 23-Ha), 3.38(1H, d,  $J=12.2\text{Hz}$ , 29-Hb), 3.43(1H, br, 22-H), 3.52(1H, d,  $J=12.4\text{Hz}$ , 23-Hb), 3.60(1H, dd,  $J=4.3, 12.6\text{Hz}$ , 3-H), 3.96(1H, br, 21-H), 4.90(1H, br, Rha 1-H), 5.24(1H, br, 12-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  数据见表1。Liebermann-Burchard 试剂呈阳性反应。

致谢: 串田克彦先生 (Varian Instruments Ltd) 代测核磁共振; 石户良治先生 (东京药大) 代测质谱; 大谷和弘、笠井良次和山崎和男教授 (广岛大学) 对本工作给予帮助。

### 参考文献

- 1 潘文斗, 李毓敬, 麦浪天等. 马缨丹根的化学成分研究. 药学学报, 1992, 27(7):515-520
- 2 龚运淮. 天然有机化合物的  $^{13}\text{C}$  核磁共振化学位移. 昆明: 云南科学出版社, 1985, 129-130
- 3 潘文斗, 麦浪天, 李毓敬等. 马缨丹根的三萜成分研究. 药学学报, 1993, 28(1):40-44
- 4 Kazuko Yoshikawa, Naomi Shiono, Shigenobu Arihara. Antisweet substances jujulasaponins I-III from *Zizyphus jujuba* revised structure of ziziphin. Tetrahedron letter, 1991, 32(48):7059-7062
- 5 Morihiko Maeda, Takahi Iwashita, Yoshie Kurihara. Studies on taste modifiers. II. Purification and structure determination of gymnemic acid, antisweet active principle from *Gymnema sylvestre* leaves. Tetrahedron letters, 1989, 30(12):1547-1550
- 6 Osamu Tanaka. Application of  $^{13}\text{C}$ -nuclear magnetic resonance spectrometry to structure studies on glucoside: Saponins of *Panax* spp. and natural sweet glycoside. Chem Pharm Bull, 1985, 105(4):323-351