

宽叶匙羹藤中 C₂₁ 甾体类成分及其促葡萄糖摄取活性研究

卢羽玲¹, 刘美余¹, 陈 连¹, 赵秋华¹, 肖昔文¹, 张进燕^{1,2*}, 卢汝梅^{1,2*}

1. 广西中医药大学药学院, 广西 南宁 530200

2. 特色中药民族药广西高校工程研究中心, 广西 南宁 530200

摘要: 目的 研究宽叶匙羹藤 *Gymnema latifolium* 中的 C₂₁ 甾体类成分及其促葡萄糖摄取活性。方法 采用硅胶、ODS、Sephadex-LH 20 凝胶及半制备高效液相等技术进行分离纯化, 通过波谱数据分析鉴定化合物的结构; 采用 HepG2 细胞葡萄糖摄取模型评价化合物的促葡萄糖摄取活性。结果 从宽叶匙羹藤中分离得到 18 个 C₂₁ 甾体类化合物, 分别鉴定为 20-*O*-benzoyl-12-*O*-cinnamoyl-3 β ,5 α ,8 β ,12 β ,14 β ,17 β ,20-heptahydroxy-(20*S*)-pregn-6-ene-3-*O*- β -D-allopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-oleandropyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-cymaropyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-digitoxopyranoside (1)、20-*O*-benzoyl-12-*O*-cinnamoyl-3 β ,5 α ,8 β ,12 β ,14 β ,17 β ,20-heptahydroxy-(20*S*)-pregn-6-ene (2)、gymnepregoside H (3)、prosapogenin (4)、sylvepregoside E (5)、gymnepregoside G (6)、penupogenin (7)、gymnepregoside I (8)、cissasteroid A (9)、cynsaccatol L (10)、gymnemarsgenin (11)、gnetumoside A (12)、cynanchin F (13)、gagamine (14)、12-*O*-benzoylsarcostin (15)、cissasteroid B (16)、12,20-*O*-dibenzoylsarcostin (17)、hemoside A (18)。其中化合物 1 为新化合物, 命名为宽叶匙羹藤苷 E; 其余均为首次从该植物中分离得到。在无明显细胞毒性条件下, 化合物 1~18 给药组葡萄糖摄取量为对照组的 0.70~1.73 倍, 其中化合物 4、8~10、12~14、16 和 17 可显著促进 HepG2 细胞葡萄糖摄取, 摄取量为对照组的 1.38~1.73 倍。结论 宽叶匙羹藤富含 C₂₁ 甾体类成分, 部分化合物显示出良好的潜在抗糖尿病活性, 值得进一步深入研究。

关键词: 宽叶匙羹藤; C₂₁ 甾体; 宽叶匙羹藤苷 E; 抗糖尿病活性; 糖摄取

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2026)19-7519-13

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.19.003

C₂₁ steroidal components of *Gymnema latifolium* and their glucose uptake promoting activity

LU Yuling¹, LIU Meiyu¹, CHEN Lian¹, ZHAO Qiu Hua¹, XIAO Xiwen¹, ZHANG Jinyan^{1,2}, LU Rumei^{1,2}

1. College of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530200, China

2. University Engineering Research Center of Characteristic Traditional Chinese Medicine and Ethnomedicine, Nanning 530200, China

Abstract: Objective To investigate the C₂₁ steroids from *Gymnema latifolium* and their glucose uptake-promoting activity. **Methods** The compounds were isolated and purified by various chromatographic techniques including silica gel, ODS, Sephadex LH-20 and semi-preparative HPLC, and their structures were elucidated on the basis of spectroscopic data. The glucose uptake-promoting activity of the isolates was evaluated using a HepG2 cellular glucose uptake model. **Results** A total of 18 C₂₁ steroids were isolated and identified as gymlatifoside E (1), 20-*O*-benzoyl-12-*O*-cinnamoyl-3 β ,5 α ,8 β ,12 β ,14 β ,17 β ,20-heptahydroxy-(20*S*)-pregn-6-ene (2), gymnepregoside H (3), prosapogenin (4), sylvepregoside E (5), gymnepregoside G (6), penupogenin (7), gymnepregoside I (8), cissasteroid A (9), cynsaccatol L (10), gymnemarsgenin (11), gnetumoside A (12), cynanchin F (13), gagamine (14), 12-*O*-benzoylsarcostin (15), cissasteroid B (16), 12,20-*O*-dibenzoylsarcostin (17), hemoside A (18). Among them, compound 1 is a new C₂₁ steroid, and compounds 2—18 were isolated from *G. latifolium* for the first time. At non-cytotoxic concentrations, treatment with compounds 1—18 resulted in glucose uptake levels ranging from 0.70- to 1.73-fold of the control group in HepG2 cells, among which

收稿日期: 2026-07-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (82360823); 广西自然科学基金项目 (2025GXNSFBA069359); 广西中医药大学博士启动基金 (2023BS012)

作者简介: 卢羽玲, 硕士研究生, 研究方向为中药化学。E-mail: 15578963767@163.com

*通信作者: 张进燕, 博士, 从事中药化学成分与质量标准研究。E-mail: 18435166743@163.com

卢汝梅, 教授, 博士研究生导师, 从事中药化学成分与质量标准研究。E-mail: lrm1969@163.com

compounds **4**, **8**–**10**, **12**–**14**, **16**, and **17** significantly promoted glucose uptake, reaching 1.38- to 1.73-fold of the control group.

Conclusion *G. latifolium* is rich in C₂₁ steroids, and some of these compounds exhibit promising potential anti-diabetic activity, warranting further investigation.

Key words: *Gymnema latifolium* Wall. ex Wight; C₂₁ steroidal glycosides; gymlatifoside E; anti-diabetic activity; glucose uptake

全球匙羹藤属植物共有 25 种, 主要分布于亚洲热带和亚热带地区、非洲南部和大洋洲; 我国产 8 种, 主要分布于西南部 and 南部^[1]。该属多为药用植物, 具有抗肿瘤^[2]、抗炎^[3]、抗病毒^[4]、降血糖^[5]和免疫调节^[6]等作用。近年来, 从匙羹藤属植物中陆续发现了一系列 C₂₁ 甾体类化合物。本课题组前期从同属植物匙羹藤 *Gymnema sylvestre* (Retz.) Schult. 和大叶匙羹藤 *G. tingens* Spreng. 中分离鉴定了 sylvepregosides A~Q、gymnepregosides A~H、tigensides A~D、seguinosides D~F 等 C₂₁ 甾体 80 余种。体外活性研究表明, 该类化合物能显著促进 L6 细胞对葡萄糖的摄取, 最高摄取量是对照组的 2.83 倍^[7-10], 表明 C₂₁ 甾体可能是匙羹藤属植物发挥抗糖尿病作用的主要活性成分, 值得进一步深入研究。

在前期研究基础上, 本研究以宽叶匙羹藤为研究对象, 从中分离鉴定了 18 个 C₂₁ 甾体类成分 (图 1), 分别为 20-*O*-benzoyl-12-*O*-cinnamoyl-3 β ,5 α ,8 β ,12 β ,14 β ,17 β ,20-heptahydroxy-(20*S*)-pregn-6-ene-3-*O*- β -D-allopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-oleandropyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-cymaropyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-digitoxopyranoside (**1**)、20-*O*-benzoyl-12-*O*-cinnamoyl-3 β ,5 α ,8 β ,12 β ,14 β ,17 β ,20-heptahydroxy-(20*S*)-pregn-6-ene (**2**)、gymnepregoside H (**3**)、prosapogenin (**4**)、sylvepregoside E (**5**)、gymnepregoside G (**6**)、penupogenin (**7**)、gymnepregoside I (**8**)、cissasteroid A (**9**)、cynsaccatol L (**10**)、gymnemarsgenin (**11**)、gnetumoside A (**12**)、cynanchin F (**13**)、gagamine (**14**)、12-*O*-benzoylsarcostin (**15**)、cissasteroid B (**16**)、12,20-*O*-dibenzoylsarcostin (**17**)、hemoside A (**18**), 其中化合物 **1** 为新化合物, 命名为宽叶匙羹藤苷 E (gymlatifoside E)。体外葡萄糖摄取实验表明, 在无细胞毒性浓度下, 化合物 **1**~**18** 给药组的葡萄糖摄取量为对照组的 0.70~1.73 倍, 其中化合物 **4**、**8**~**10**、**12**~**14**、**16** 和 **17** 表现出明显的促葡萄糖摄取作用, 摄取量为对照组的 1.38~1.73 倍。本研究丰富了匙羹藤属植物的 C₂₁ 甾体类成分, 为宽叶匙羹藤的药效物质基础研究和抗糖尿病药物开发提供了科

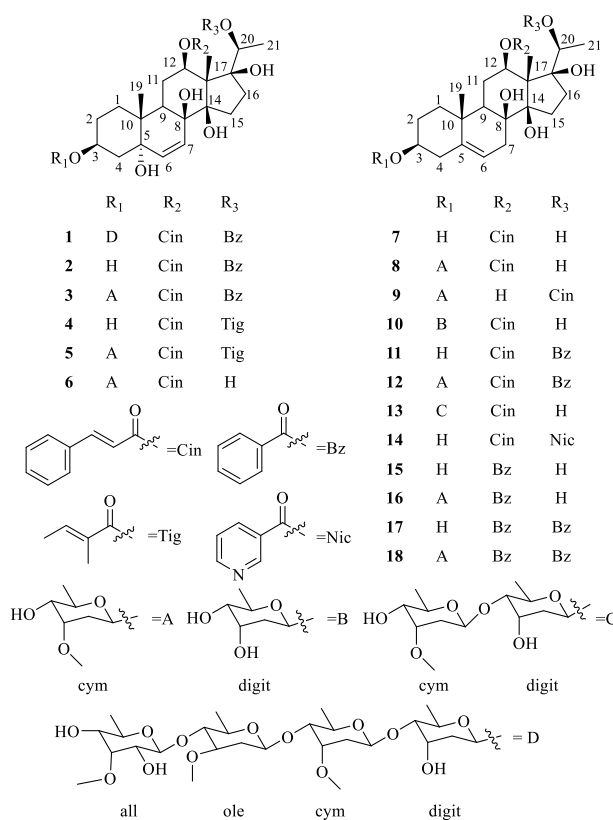


图 1 化合物 1~18 结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—18

学参考。

1 材料与仪器

Luna Omega-Polar C₁₈ 半制备柱 (250 mm×10 mm, 5 μ m, 美国飞诺美公司); HGSF₂₅₄ 硅胶板、色谱柱硅胶 (100~400 目, 青岛海洋化工厂); D-101 大孔树脂、MCI (日本三菱化学公司); HPLC 级甲醇、乙腈 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 常规试剂均为分析纯 (西陇化工公司)。胎牛血清、PBS、DMSO (北京 Solarbio 公司); DMEM 基础培养基、胰蛋白酶溶液 (美国 Gibco 公司); 葡萄糖 (GLU) 摄取试剂盒 (南京建成生物工程研究所); 人肝癌 HepG2 细胞 (中国科学院细胞库, ID: CVCL_0027)。

AVANCE III HD NMR SPECT.500 OneBay 核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); Q Exactive 质谱仪 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司); LC-20AR 半

制备型、LC-2030 分析型液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司); ZF-7 型三用紫外线分析仪(上海市安亭电子仪器厂); 中压色谱制备系统(美国 Grace 公司); 超净台(青岛 Haier Biomedical 公司); OLYMPUS-CKX53 显微镜(苏州精开仪器设备有限公司); 移液枪(德国艾本德股份公司); CLM-170 型 CO₂ 培养箱(新加坡艺思高科技有限公司); SpectraMax iD3 酶标仪(美谷分子公司)。

宽叶匙羹藤药材于 2024 年 8 月采自云南省勐腊县, 经广西中医药大学韦松基教授鉴定为夹竹桃科匙羹藤属植物宽叶匙羹藤 *G. latifolium* Wall. ex Wight 地上部分。药材标本(20240910)现存放于广西中医药大学药学院。

2 方法

2.1 宽叶匙羹藤的提取与分离

宽叶匙羹藤全草粉碎, 得到粗粉 30 kg, 用 70% 乙醇回流提取 3 次, 2 h/次, 减压回收溶剂得乙醇总提取物约 3 kg。总浸膏加等量水混悬均匀后依次用醋酸乙酯、正丁醇进行分级萃取, 回收溶剂, 得醋酸乙酯部位浸膏 430 g, 正丁醇部位浸膏 1 350 g。

取醋酸乙酯部位浸膏 400.0 g, 经 D101 大孔树脂柱色谱分离, 以乙醇-水(30%→100%, 10%梯度, 下同)梯度洗脱, 经薄层色谱检识后, 合并相似洗份得到组分 Fr. y1~y6。

Fr. y4 经色谱硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇(80:1→1:1)梯度洗脱, 得到组分 Fr. y4-1~y4-12; 其中 Fr. y4-8 进一步采用硅胶柱色谱梯度和洗脱系统分离, 得到组分 Fr. y4-8-1~y4-8-7, Fr. y4-8-3 经 MCI 柱色谱以甲醇-水(30%→95%, 5%梯度)梯度洗脱得到组分 Fr. y4-8-3-1~y4-8-3-6, Fr. y4-8-3-2 经半制备液相(乙腈-水 32:68)分离得到化合物 15(30.2 mg)和 16(3.0 mg)。Fr. y4-8-6 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱(石油醚-二氯甲烷-甲醇 1:1:1)分离得到组分 Fr. y4-8-6-1~y4-8-6-4, Fr. y4-8-6-3 经半制备液相(乙腈-水 53:47)分离得到化合物 17(4.0 mg)和 18(2.4 mg)。Fr. y4-8-6-4 经 C₁₈ 制备柱, 以乙腈-水(55:45)分离得到化合物 7(10.2 mg)、11(17.0 mg)和 12(2.4 mg)。Fr. y4-10 经 C₁₈ 中低压柱色谱以甲醇-水(35%~95%, 10%梯度)梯度洗脱得到组分 Fr. y4-10-1~y4-10-6, Fr. y4-10-4 进一步采用硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(30:1→1:1, 10%梯度)洗脱得到 Fr. y4-10-4-1~y4-10-4-6, Fr. y4-10-4-3 经半制备液相(乙腈-水 45:

55) 分离得到化合物 4(3.0 mg)、8(8.0 mg)和 9(7.8 mg)。Fr. y4-10-4-5 经 C₁₈ 制备柱分离, 以乙腈-水(35:65)洗脱得到化合物 10(18.0 mg)。Fr. y4-10-5 进一步经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(50:1→1:1, 10%梯度)梯度洗脱得到组分 Fr. y4-10-5-1~y4-10-5-8, Fr. y4-10-5-5 经半制备液相(乙腈-水 55:45)分离得到化合物 2(8.0 mg)和 6(2.0 mg)。Fr. y4-10-5-6 经 C₁₈ 制备柱以乙腈-水(55:45)分离得到化合物 3(29.8 mg)、5(10.0 mg)和 13(9.6 mg)。Fr. y4-11 经 C₁₈ 中低压柱色谱, 甲醇-水(20%~100%, 10%梯度)洗脱得到组分 Fr. y4-11-1~y4-11-8, Fr. y4-11-7 进一步经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(30:1→1:1, 10%梯度)洗脱得到组分 Fr. y4-11-7-1~y4-11-7-9, Fr. y4-11-7-6 经凝胶柱色谱(石油醚-二氯甲烷-甲醇 1:1:1)分离后, 进一步经半制备液相色谱(甲醇-水 60:40)分离, 得到化合物 1(8.8 mg)和 14(9.3 mg)。

2.2 细胞活力测试

采用 CCK-8 法评估化合物 1~18 对 HepG2 细胞活力的影响。将处于对数生长期的 HepG2 细胞以 3×10^4 个/孔的密度种于 96 孔板中, 每孔 100 μ L, 置于 37 $^{\circ}$ C、5% CO₂ 培养箱中培养 24 h 使细胞贴壁良好。吸取培养基, 加入含药培养基孵育 24 h, 实验设置空白对照组(培养基)、阴性对照组(DMSO)、阳性对照组(100 nmol/L 胰岛素)及给药组(50 μ mol/L 待测单体化合物)。吸去原培养基, 加入培养基体积 10%的 CCK-8 溶液, 每孔终体积为 100 μ L, 培养板于培养箱内避光孵育 2 h, 用酶标仪在 450 nm 波长处测定各孔吸光度(A)值, 按照公式计算细胞活力。

$$\text{细胞活力} = (A_{\text{给药}} - A_{\text{空白对照}}) / (A_{\text{阴性对照}} - A_{\text{空白对照}})$$

2.3 HepG2 细胞葡萄糖摄取实验

细胞种板培养条件与上述细胞活力测试条件一致。培养 24 h 后吸去培养基, 加入 100 μ L 含有 100 nmol/L 胰岛素或 50 μ mol/L 实验组单体化合物的 DMEM 培养基, 于恒温细胞培养箱中孵育 24 h。另取一 96 孔板, 样本孔加入上述培养板各孔中 2.5 μ L 细胞培养上清液、标准孔加入 2.5 μ L 葡萄糖标准品溶液、空白孔加入 2.5 μ L 蒸馏水, 最后分别加入 250 μ L 工作液(葡萄糖氧化酶法)混匀。于培养箱中反应 10 min, 用酶标仪在 505 nm 波长处测定各孔 A 值。按照公式计算上清液中葡萄糖的含量, 使用 Graphpad Prism 10.0 软件对实验数据进行单因

素方差分析,以判断各给药组与对照组之间是否存在显著性差异,所有实验结果均以 $\bar{x} \pm s$ 表示。

上清液葡萄糖含量 = $(A_{\text{测定}} - A_{\text{空白}}) / (A_{\text{标准}} - A_{\text{空白}}) \times C_{\text{标准}} \times$ 样品稀释倍数。

葡萄糖消耗量 = $C_{\text{初始培养基葡萄糖}} - C_{\text{上清液葡萄糖含量}}$

3 结果与分析

3.1 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 95.14$ (c 0.1, MeOH), HR-ESI-MS 显示分子离子峰 m/z 1233.5818

$[M+Na]^+$ (计算值 $C_{64}H_{90}O_{22}Na$, 1233.5815), 推测分子式为 $C_{64}H_{90}O_{22}$, 不饱和度为 20。UV(MeOH) 最大吸收在 223.0、276 nm。IR 光谱中显示羟基 (3439 cm^{-1})、甲基 C-H (2933 cm^{-1})、羰基 (1711 cm^{-1})、双键 (1637 cm^{-1}) 的特征吸收峰, 化合物 **1** 的 NMR 数据归属见表 1。

在 ^1H -和 ^{13}C -NMR 谱中, 显示有 7 个甲基信号 δ_{H} 1.59、1.34 (6H)、1.26、1.23、1.19、1.00 (δ_{C} 21.1、18.7、18.4、18.2、18.0、15.4、11.5); 3 个甲氧基信

表 1 化合物 **1** 的 NMR 数据 (500/125 MHz, CDCl_3)

Table 1 NMR spectral data of compound **1** (500/125 MHz, CDCl_3)

碳位	δ_{H}	δ_{C} (type)	碳位	δ_{H}	δ_{C} (type)
1	1.52~1.56 (1H, m)	26.2 (CH_2)	2''		130.4 (C)
	1.94~2.00 (1H, m)		3'', 7''	7.91 (2H, m)	129.9 (CH)
2	1.48~1.50 (1H, m)	26.7 (CH_2)	4'', 6''	7.23~7.24 (2H, overlapped)	128.7 (CH)
	1.76~1.77 (1H, m)		5''	7.52 (1H, m)	133.0 (CH)
3	4.08 (1H, m)	74.6 (CH)	digit-1	4.80 (1H, d, $J = 9.4$ Hz)	97.6 (CH)
4	1.57~1.59 (1H, m)	38.5 (CH_2)	digit-2	1.87~1.89 (1H, m)	36.9 (CH_2)
	1.94~2.00 (1H, m)			2.34~2.37 (1H, m)	
5		74.7 (C)	digit-3	4.21 (1H, d, $J = 3.3$ Hz)	66.7 (CH)
6	5.62 (1H, d, $J = 10.3$ Hz)	136.7 (CH)	digit-4	3.24 (1H, dd, $J = 9.7, 2.9$ Hz)	82.3 (CH)
7	5.83 (1H, d, $J = 10.3$ Hz)	126.3 (CH)	digit-5	3.77~3.79 (1H, m)	68.3 (CH)
8		74.3 (C)	digit-6	1.19 (3H, d, $J = 6.3$ Hz)	18.4 (CH_3)
9	1.87 (1H, m)	36.0 (CH)	cym-1	4.82 (1H, dd, 9.8, 2.5 Hz)	99.4 (CH)
10		39.2 (C)	cym-2	1.50~1.52 (1H, m)	35.5 (CH_2)
11	1.72~1.74 (1H, m)	22.8 (CH_2)		2.34~2.37 (1H, m)	
	1.91 (1H, m)		cym-3	3.77~3.79 (1H, m)	77.1 (CH)
12	4.75 (1H, m)	74.8 (CH)	cym-4	3.21 (1H, dd, $J = 9.7, 2.9$ Hz)	82.7 (CH)
13		57.6 (C)	cym-5	3.47~3.50 (1H, m)	68.9 (CH)
14		87.5 (C)	cym-6	1.23 (3H, d, $J = 6.2$ Hz)	18.2 (CH_3)
15	1.97~2.00 (2H, overlapped)	33.5 (CH_2)	O-Me	3.44 (3H, s)	57.6 (CH_3)
16	1.72~1.74 (1H, m)	32.1 (CH_2)	ole-1	4.52 (1H, dd, $J = 9.8, 2.1$ Hz)	100.0 (CH)
	1.92~1.93 (1H, m)		ole-2	1.72~1.74 (1H, m)	35.9 (CH_2)
17		88.5 (C)		2.13~2.14 (1H, m)	
18	1.59 (3H, s)	11.5 (CH_3)	ole-3	3.32~3.35 (1H, m)	78.7 (CH)
19	1.00 (3H, s)	21.1 (CH_3)	ole-4	3.21~3.24 (1H, m)	79.0 (CH)
20	4.84 (1H, m)	74.7 (CH)	ole-5	3.37 (1H, m)	71.5 (CH)
21	1.34 (3H, d, $J = 5.9$ Hz)	15.4 (CH_3)	ole-6	1.26 (3H, d, $J = 6.2$ Hz)	18.7 (CH_3)
1'		166.6 (C)	O-Me	3.39 (3H, s)	56.1 (CH_3)
2'	6.06 (1H, d, $J = 16.0$ Hz)	118.9 (CH)	all-1	4.78 (d, $J = 8.4$ Hz)	99.6 (CH)
3'	7.42 (1H, d, $J = 16.0$ Hz)	144.3 (CH)	all-2	3.42~3.46 (1H, m)	71.9 (CH)
4'		134.4 (C)	all-3	3.80 (1H, m)	81.1 (CH)
5', 9'	7.30~7.34 (2H, m)	128.3 (CH)	all-4	3.34, (1H, m)	72.9 (CH)
6', 8'	7.30~7.34 (2H, m)	128.5 (CH)	all-5	3.21 (1H, dq, $J = 8.4, 5.9$ Hz)	71.8 (CH)
7'	7.30~7.34 (1H, m)	130.2 (CH)	all-6	1.34 (3H, d, $J = 5.9$ Hz)	18.0 (CH_3)
1''		165.0 (C)	O-Me	3.66 (3H, s)	62.1 (CH_3)

号 δ_{H} 3.66、3.44、3.39 (δ_{C} 62.1、57.6、56.1); 3 个连氧次甲基信号 δ_{H} 4.75、4.08、4.84 (δ_{C} 74.8、74.7、74.6); 1 组反式双键信号 [δ_{H} 7.42、6.06 (δ_{C} 144.3、118.9)] 和 1 组烯烃信号 [δ_{H} 5.83、5.62 (δ_{C} 136.7、126.3)]; 以及 4 个糖的端基质子信号 δ_{H} 4.82、4.80、4.78、4.52 (δ_{C} 100.0、99.6、99.4、97.6); 此外还有 4 个连氧季碳信号 δ_{C} 88.5、87.5、74.7、74.3。结合 HSQC 和 HMBC 分析发现 [δ_{H} 7.30~7.34 (5H)、7.42、6.06, δ_{C} 166.6、144.3、134.4、130.2、128.5 (2C)、128.3 (2C)、118.9] 是 1 组肉桂酰基信号; [δ_{H} 7.91 (2H)、7.23~7.24 (2H)、7.52, δ_{C} 165.0、133.0、130.4、129.9 (2C)、128.7 (2C)] 是 1 组苯甲酰基信号。以上波谱信号与化合物 sylvpregoside K^[11] 数据相似, 主要区别是化合物 **1** 多出 1 组苯甲酰基信号。在 HMBC 谱图信号中 (图 2), H-20 [δ_{H} 4.84 (1H, m)] 与 δ_{C} 165.0 存在远程相关, 因此确定苯甲酰基连在 C-20 位上, NOESY 图谱 (图 3) 显示 δ_{H} 1.87

(H-9) 和 4.75 (H-12)、 δ_{H} 4.75 (H-12) 和 4.84 (H-20)、1.72~1.74 (H-16 α) 和 4.84 (H-20) 存在 NOE 相关信号, 提示 H-9、H-12 和 H-20 为 α 构型; δ_{H} 1.91 (H-11 β) 和 1.00 (H-19)、 δ_{H} 1.92~1.93 (H-16 β) 和 1.59 (H-18) 存在 NOE 相关信号, 表明 H-18、H-19 为 β 构型。结合与文献中相同构型的甾体数据^[12-13] 进行对比, 可确定化合物 **1** 的 C-20 位构型为 *S* 型。

通过 ¹D-TOCSY 实验 (图 4), 分别选择性照射信号 δ_{H} 4.82 (1H, dd, $J = 9.8, 2.5$ Hz)、 δ_{H} 4.52 (1H, dd, $J = 9.8, 2.1$ Hz)、 δ_{H} 4.21 (1H, d, $J = 2.5$ Hz)、 δ_{H} 3.80 (1H, m), 结果显示, δ_{H} 4.82 与 δ_{H} 3.77~3.79 (1H, m), 3.47~3.50 (1H, m), 3.21 (1H, dd, $J = 9.7, 2.9$ Hz), 2.34~2.37 (1H, m), 1.50~1.52 (2H, m), 1.23 (3H, d, 3.35 (1H, m), 2.13~2.14 (1H, m), 1.72~1.74 (1H, m) 相关; δ_{H} 4.21 与 δ_{H} 4.80 (1H, q, $J = 9.4$ Hz), 3.77~3.79 (1H, m), 3.24 (1H, dd, $J = 9.7, 2.9$ Hz), 2.34~2.37 (1H, m), 1.87~1.89 (1H, m), 1.19 (3H, d,

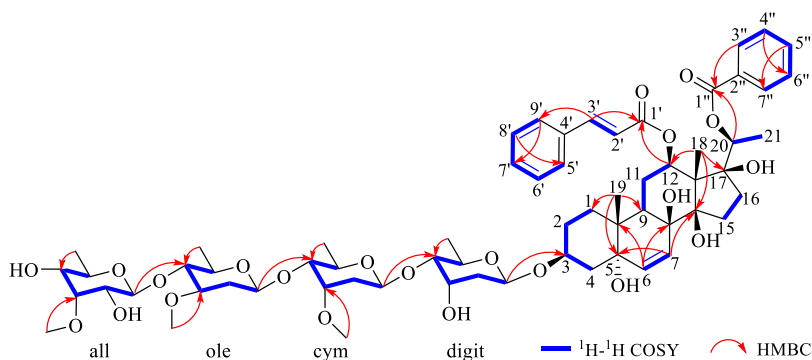


图 2 化合物 **1** 的 ¹H-¹H COSY 及主要 HMBC 相关

Fig. 2 Key ¹H-¹H COSY, HMBC correlations of compound **1**

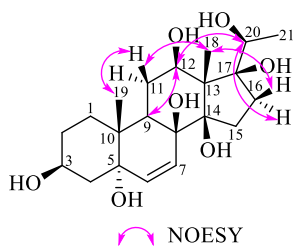


图 3 化合物 **1** 母核的 NOESY 图谱

Fig. 3 NOESY spectrum of parent nucleus of compound **1**

$J = 6.3$ Hz) 相关; δ_{H} 3.80 (1H, m) 与 4.78 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 3.42~3.46 (2H, m), 3.34 (1H, m), 3.21 (1H, dd, $J = 9.4, 3.1$ Hz), 1.34 (H, d, $J = 5.9$ Hz) 相关。为进一步确证糖基组成及绝对构型, 参照课题组前期方法^[9] 对化合物 **1** 进行了酸水解实验, 通过测定水解产物的比旋光度, 最终确证化合物 **1** 的 4 个单糖

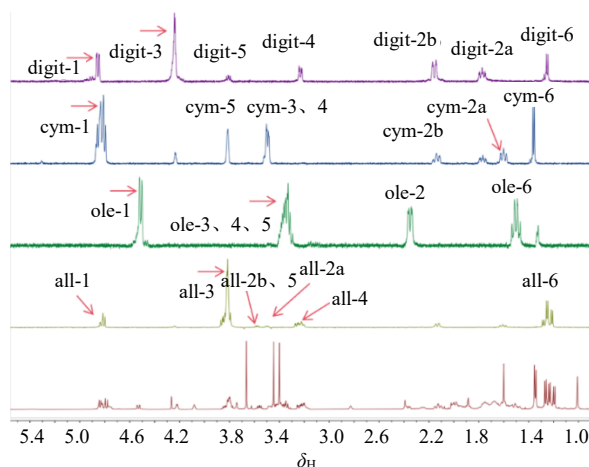


图 4 化合物 **1** 的 ¹D TOCSY 相关图

Fig. 4 ¹D TOCSY correlation diagram of compound **1**

分子分别为 6-去氧-3-*O*-甲基- β -*D*-阿洛糖基 (all)、*D*-夹竹桃糖基 (ole)、*D*-加拿大麻糖基 (cym) 和 *D*-毛地黄毒糖基 (digit)。在 HMBC 图谱中, δ_{H} 4.78 (all-1) 与 δ_{C} 79.0 (ole-4)、 δ_{H} 4.52 (ole-1) 与 δ_{C} 82.7 (cym-4)、 δ_{H} 4.82 (cym-1) 与 δ_{C} 82.3 (digit-4)、 δ_{H} 4.80 (digit-1) 与 δ_{C} 74.6 (C-3) 存在远程相关, 因此确定了糖链的连接顺序为 3-*O*- β -*D*-allopuranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- β -*D*-oleandropyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- β -*D*-cymaropyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)-*O*- β -*D*-digitoxopyranoside, 结合端基氢的偶合常数可知糖苷以 β -苷键方式连接。

综上分析, 鉴定化合物 1 为 20-*O*-benzoyl-12-*O*-cinnamoyl-3 β ,5 α ,8 β ,12 β ,14 β ,17 β ,20-heptahydroxy-(20*S*)-pregn-6-ene-3-*O*- β -*D*-allopuranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- β -*D*-oleandropyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)- β -*D*-cymaropyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)- β -*D*-digitoxopyranoside, 经 SciFinder 检索确定为新化合物, 命名为宽叶匙羹藤苷 E。

化合物 2: 白色粉末。ESI-MS m/z : 655 [$\text{M} + \text{Na}$] $^{+}$, 分子式为 $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{O}_9$, 不饱和度为 16。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.96 (2H, d, $J = 6.9$ Hz, H-3'', 7''), 7.55 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-5''), 7.39 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'), 7.35 (1H, m, H-7'), 7.33 (2H, m, H-4'', 6''), 7.32 (2H, m, H-6', 8'), 7.25 (2H, m, H-5', 9'), 6.06 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'), 5.81 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-7), 5.55 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-6), 4.82 (1H, m, H-12), 4.81 (1H, q, $J = 6.2$ Hz, H-20), 4.09 (1H, m, H-3), 2.02~2.04 (1H, m, H-4), 1.99 (1H, m, H-1), 1.97 (2H, m, H-15b, 16b), 1.92 (1H, m, H-15a), 1.88 (1H, m, H-11), 1.86 (2H, m, H-2b, 9), 1.81 (1H, m, H-11), 1.77 (1H, m, H-16a), 1.72 (1H, m, H-4), 1.67 (1H, m, H-2a), 1.63 (3H, s, H-18), 1.45 (1H, m, H-1), 1.34 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-21), 1.02 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 27.4 (C-1), 28.4 (C-2), 67.7 (C-3), 40.9 (C-4), 74.7 (C-5), 136.7 (C-6), 127.6 (C-7), 76.7 (C-8), 36.9 (C-9), 40.1 (C-10), 23.8 (C-11), 75.9 (C-12), 58.8 (C-13), 88.6 (C-14), 34.8 (C-15), 33.1 (C-16), 88.7 (C-17), 12.3 (C-18), 21.3 (C-19), 76.3 (C-20), 15.5 (C-21), 168.1 (Cin-C-1'), 119.9 (Cin-C-2'), 145.4 (Cin-C-3'), 135.6 (Cin-C-4'), 129.5 (Cin-C-5', 9'), 129.8 (Cin-C-6', 8'), 131.6 (Cin-C-7'), 166.9 (Bz-C-1''), 131.3 (Bz-C-2''), 129.5 (Bz-3'', 7''), 129.3 (Bz-4'', 6''), 134.2 (Bz-5'')。上述数据与文献报道基本一致^[13], 鉴定化合物 2 为 20-*O*-benzoyl-12-*O*-cinnamoyl-3 β ,5 α ,8 β ,12 β ,14 β ,17 β ,20-heptahydroxy(20*S*)-pregn-6-ene。

化合物 3: 白色粉末。ESI-MS m/z : 799 [$\text{M} + \text{Na}$] $^{+}$, 分子式为 $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{O}_{12}$, 不饱和度为 17。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.96 (2H, d, $J = 7.1$ Hz, H-3'', 7''), 7.55 (1H, m, H-5''), 7.40 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'), 7.35 (2H, m, H-4'', 6''), 7.35 (1H, m, H-7'), 7.32 (2H, m, H-6', 8'), 7.25 (2H, m, H-5', 9'), 6.06 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'), 5.82 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-7), 5.55 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-6), 4.85 (1H, m, H-12), 4.84 (1H, dd, $J = 9.8, 2.0$ Hz, cym-H-1), 4.81 (1H, q, $J = 6.3$ Hz, H-20), 4.09 (1H, m, H-3), 3.73 (1H, m, cym-H-3), 3.62 (1H, t, $J = 3.4$ Hz, cym-H-5), 3.45 (3H, s, cym-OCH₃), 3.19 (1H, m, cym-H-4), 2.21 (1H, m, cym-H-2b), 2.06 (1H, m, H-4), 1.98 (1H, m, H-16), 1.94 (2H, m, H-1, 2), 1.94 (1H, m, H-15), 1.89 (1H, m, H-9), 1.85 (2H, m, H-11, 15), 1.77 (1H, m, H-16), 1.73 (1H, m, H-11), 1.68 (1H, m, H-4), 1.63 (3H, s, H-18), 1.55-1.61 (2H, overlapped, H-2, cym-H-2a), 1.44 (1H, m, H-1), 1.34 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-21), 1.24 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, cym-H-6), 1.00 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 27.2 (C-1), 28.2 (C-2), 74.9 (C-3), 39.5 (C-4), 74.7 (C-5), 136.9 (C-6), 128.1 (C-7), 76.6 (C-8), 36.1 (C-9), 39.5 (C-10), 21.6 (C-11), 76.0 (C-12), 58.5 (C-13), 89.0 (C-14), 35.1 (C-15), 33.6 (C-16), 89.1 (C-17), 12.6 (C-18), 24.1 (C-19), 76.3 (C-20), 15.8 (C-21), 168.4 (Cin-1'), 120.2 (Cin-2'), 145.7 (Cin-3'), 135.9 (Cin-4'), 129.6 (Cin-5', 9'), 129.9 (Cin-6', 8'), 131.7 (Cin-7'), 167.3 (Bz-1''), 131.9 (Bz-2''), 131.3 (Bz-3'', 7''), 130.1 (Bz-4'', 6''), 134.5 (Bz-5''), 98.8 (cym-C-1), 37.3 (cym-C-2), 79.5 (cym-C-3), 76.5 (cym-C-4), 71.9 (cym-C-5), 19.0 (cym-C-6), 59.1 (OCH₃)。上述数据与文献报道基本一致^[13], 鉴定化合物 3 为 gymnepregoside H。

化合物 4: 白色粉末。ESI-MS m/z : 633 [$\text{M} + \text{Na}$] $^{+}$, 分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{O}_9$, 不饱和度为 13。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.53 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'), 7.46 (2H, m, H-5', 9'), 7.37 (2H, m, H-6', 8'), 7.37 (1H, m, H-7'), 6.73 (1H, q, $J = 6.2$ Hz, H-3''), 6.23 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'), 5.81 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-7), 5.57 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-6), 4.72 (1H, dd, $J = 10.1, 4.4$ Hz, H-12), 4.67 (1H, q, $J = 6.2$ Hz, H-20), 4.13 (1H, m, H-3), 2.00 (1H, m, H-4), 1.97 (1H, m, H-1b), 1.93 (3H, m, H-11b, 15), 1.88 (1H, m, H-16b), 1.82 (1H, m, H-9), 1.77 (2H, m, H-2b, 11a), 1.72 (1H, m, H-16a), 1.70

(3H, s, H-5''), 1.68 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-4''), 1.64 (1H, m, H-4), 1.52 (3H, s, H-18), 1.50~1.52 (1H, m, H-1a), 1.48~1.49 (1H, m, H-2a), 1.21 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-21), 1.05 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 25.5 (C-1), 28.0 (C-2), 66.8 (C-3), 39.8 (C-4), 74.7 (C-5), 135.7 (C-6), 126.7 (C-7), 75.6 (C-8), 35.8 (C-9), 39.1 (C-10), 22.7 (C-11), 73.8 (C-12), 57.4 (C-13), 88.2 (C-14), 32.4 (C-15), 32.8 (C-16), 87.3 (C-17), 12.2 (C-18), 20.8 (C-19), 73.9 (C-20), 15.3 (C-21), 166.0 (Cin-1'), 119.0 (Cin-C-2'), 144.3 (Cin-C-3'), 134.6 (Cin-C-4'), 128.2 (Cin-C-5', 9'), 128.7 (Cin-C-6', 8'), 130.3 (Cin-C-7'), 166.5 (Tig-C-1''), 128.9 (Tig-C-2''), 138.2 (Tig-C-3''), 14.5 (Tig-C-4''), 11.5 (Tig-C-5''). 上述数据与文献报道基本一致^[13], 鉴定化合物 4 为 prosapogenin。

化合物 5: 白色粉末。ESI-MS m/z : 777 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{O}_{12}$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.48 (2H, dd, $J = 6.7, 2.9$ Hz, H-5', 9'), 7.44 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'), 7.37 (2H, dd, $J = 4.9, 1.9$ Hz, H-6', 8'), 7.37 (1H, dd, $J = 4.9, 1.9$ Hz, H-7'), 6.79-6.82 (1H, m, H-3''), 6.21 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2''), 5.75 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-7), 5.48 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-6), 4.80 (1H, dd, $J = 9.8, 2.0$ Hz, cym-H-1), 4.77 (1H, m, H-12), 4.55 (1H, q, $J = 6.1$ Hz, H-20), 4.04 (1H, m, H-3), 3.68 (1H, dd, $J = 9.8, 6.2$ Hz, cym-H-5), 3.57 (1H, q, $J = 3.1$ Hz, cym-H-3), 3.40 (3H, s, cym-OCH₃), 3.14 (1H, dd, $J = 9.6, 3.3$ Hz, cym-H-4), 2.17 (1H, m, H-4), 2.14 (1H, m, cym-H-2b), 1.94 (3H, overlapped, H-11b, 15), 1.90 (1H, m, H-16), 1.85~1.88 (2H, m, H-1b, 9), 1.76 (1H, m, H-2b), 1.72 (1H, m, H-16), 1.69 (1H, m, H-11a), 1.63 (1H, m, H-4), 1.65 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-4''), 1.61 (1H, m, cym-H-2a), 1.58 (3H, s, H-5''), 1.53 (3H, s, H-18), 1.52 (1H, m, H-2a), 1.40 (1H, m, H-1a), 1.19 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, cym-H-6), 1.16 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-21), 0.96 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 26.8 (C-1), 27.9 (C-2), 74.2 (C-3), 39.2 (C-4), 75.2 (C-5), 136.5 (C-6), 127.8 (C-7), 74.6 (C-8), 36.9 (C-9), 39.2 (C-10), 23.8 (C-11), 75.7 (C-12), 58.1 (C-13), 88.6 (C-14), 34.8 (C-15), 33.3 (C-16), 88.7 (C-17), 12.1 (C-18), 21.2 (C-19), 74.4 (C-20), 15.4 (C-21), 168.3 (Cin-1'), 120.1 (Cin-C-2'), 145.2 (Cin-C-3'), 135.9 (Cin-C-4'), 129.3 (Cin-C-5', 9'), 130.0 (Cin-C-6', 8'), 131.4 (Cin-C-7'), 168.0 (Tig-C-1''), 129.3

(Tig-C-2''), 139.6 (Tig-C-3''), 14.4 (Tig-C-4''), 12.2 (Tig-C-5''), 98.4 (cym-C-1), 34.8 (cym-C-2), 79.2 (cym-C-3), 71.5 (cym-C-4), 74.6 (cym-C-5), 18.7 (cym-C-6), 58.6 (OCH₃)。化合物 5 的数据与文献基本一致^[11], 鉴定化合物 5 为 sylvepregoside E。

化合物 6: 白色粉末。ESI-MS m/z : 695 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_{11}$, 不饱和度为 12。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.77 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'), 7.55 (2H, m, H-5', 9'), 7.40 (2H, dd, $J = 5.1, 1.9$ Hz, H-6', 8'), 7.40 (1H, dd, $J = 5.1, 1.9$ Hz, H-7'), 6.46 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'), 5.82 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-7), 5.60 (1H, d, $J = 10.3$ Hz, H-6), 4.75 (1H, dd, $J = 9.6, 2.1$ Hz, cym-H-1), 4.70 (1H, dd, $J = 10.9, 4.4$ Hz, H-12), 4.09 (1H, m, H-3), 3.63 (1H, q, $J = 3.3$ Hz, cym-H-3), 3.59 (1H, m, H-20), 3.56 (1H, m, cym-H-5), 3.44 (3H, s, OCH₃), 3.23 (1H, dd, $J = 9.6, 3.6$ Hz, cym-H-4), 2.25 (1H, m, cym-H-2b), 2.22 (1H, m, H-4), 2.09 (1H, m, H-11), 2.03 (1H, m, H-1), 1.97 (2H, m, H-15, 16), 1.90 (2H, m, H-9, 15), 1.84 (1H, m, H-2), 1.68 (1H, m, H-16), 1.62 (1H, m, H-11, cym-H-2a), 1.58 (1H, m, H-4), 1.55 (3H, s, H-18), 1.52 (1H, m, H-2), 1.27 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, cym-H-6), 1.10 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-21), 1.05 (3H, s, H-19), 0.96~1.00 (1H, m, H-1); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 26.3 (C-1), 26.8 (C-2), 74.7 (C-3), 39.3 (C-4), 74.7 (C-5), 136.0 (C-6), 126.1 (C-7), 75.6 (C-8), 36.2 (C-9), 38.5 (C-10), 22.8 (C-11), 73.9 (C-12), 57.3 (C-13), 88.1 (C-14), 32.7 (C-15), 32.4 (C-16), 87.4 (C-17), 12.1 (C-18), 21.0 (C-19), 71.1 (C-20), 15.3 (C-21), 166.5 (Cin-1'), 117.6 (Cin-2'), 146.4 (Cin-3'), 134.2 (Cin-4'), 128.5 (Cin-5', 9'), 129.1 (Cin-6', 8'), 130.9 (Cin-7'), 97.3 (cym-C-1), 34.1 (cym-C-2), 77.8 (cym-C-3), 72.5 (cym-C-4), 70.9 (cym-C-5), 18.3 (cym-C-6), 57.5 (OCH₃)。以上数据与文献基本一致^[13], 故鉴定化合物 6 为 gymnepregoside G。

化合物 7: 白色粉末。ESI-MS m/z : 535 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_7$, 不饱和度为 11。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.80 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'), 7.64 (2H, dd, $J = 6.7, 3.0$ Hz, H-5', 9'), 7.42 (3H, m, H-6', 7', 8'), 6.66 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'), 5.34 (1H, m, H-6), 4.79 (1H, dd, $J = 11.5, 4.2$ Hz, H-12), 3.57 (1H, q, $J = 6.3$ Hz, H-20), 3.46 (1H, m, H-3), 2.29 (3H, m, H-4, 7), 2.19 (1H, m, H-4), 2.08 (2H, m, H-2b, 16b), 1.96 (1H, m, H-15b), 1.88 (1H, m, H-16a), 1.84 (1H,

m, H-15a), 1.80 (1H, m, H-11b), 1.76 (3H, m, H-1b, 2a, 11a), 1.61 (3H, s, H-18), 1.56 (1H, m, H-9), 1.19 (3H, s, H-19), 1.15 (1H, m, H-1a), 1.10 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-21); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 39.8 (C-1), 31.7 (C-2), 72.6 (C-3), 42.9 (C-4), 140.6 (C-5), 119.3 (C-6), 35.2 (C-7), 75.0 (C-8), 44.9 (C-9), 37.9 (C-10), 26.0 (C-11), 75.5 (C-12), 57.6 (C-13), 89.4 (C-14), 34.3 (C-15), 33.6 (C-16), 89.1 (C-17), 11.2 (C-18), 18.8 (C-19), 71.8 (C-20), 18.6 (C-21), 168.4 (Cin-1'), 119.5 (Cin-2'), 146.8 (Cin-3'), 135.9 (Cin-4'), 129.4 (Cin-5', 9'), 130.0 (Cin-6', 8'), 131.5 (Cin-7')。以上数据与文献基本一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 penupogenin。

化合物 **8**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 679 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_{10}$, 不饱和度为 12。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.80 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'), 7.65 (2H, dd, $J = 6.7, 2.9$ Hz, H-5', 9'), 7.42 (3H, m, H-6', 7', 8'), 6.66 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'), 5.35 (1H, m, H-6), 4.80 (1H, dd, $J = 11.6, 4.2$ Hz, H-12), 4.79 (1H, dd, $J = 11.6, 4.1$ Hz, cym-H-1), 3.74 (1H, dq, $J = 9.5, 6.2$ Hz, cym-H-5), 3.61 (1H, q, $J = 6.1$ Hz, H-20), 3.61 (1H, q, $J = 3.2$ Hz, cym-H-3), 3.57 (1H, m, H-3), 3.45 (3H, s, OCH_3), 3.18 (1H, dd, $J = 9.5, 3.2$ Hz, cym-H-4), 2.39 (1H, dd, $J = 13.2, 3.6$ Hz, cym-H-2b), 2.26 (2H, m, H-7), 2.24 (1H, m, H-4), 2.21 (1H, m, H-4), 2.18 (2H, m, H-11b, 16b), 2.15 (1H, m, H-11a), 2.09 (1H, m, H-16a), 1.97 (1H, m, H-15b), 1.88 (1H, m, H-15a), 1.84 (1H, m, H-2b), 1.76 (1H, m, H-1b), 1.65 (1H, m, cym-H-2a), 1.61 (3H, s, H-18), 1.55 (1H, m, H-2a), 1.50 (1H, m, H-9), 1.24 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, cym-H-6), 1.18 (3H, s, H-19), 1.15 (1H, m, H-1a), 1.10 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-21); ^{13}C -NMR (126 MHz, CD_3OD) δ : 39.8 (C-1), 30.2 (C-2), 71.8 (C-3), 39.8 (C-4), 140.1 (C-5), 119.3 (C-6), 35.3 (C-7), 75.0 (C-8), 44.9 (C-9), 38.1 (C-10), 26.0 (C-11), 75.5 (C-12), 57.6 (C-13), 89.4 (C-14), 34.3 (C-15), 33.6 (C-16), 89.2 (C-17), 11.2 (C-18), 18.8 (C-19), 71.4 (C-20), 18.7 (C-21), 168.4 (Cin-1'), 120.0 (Cin-2'), 146.8 (Cin-3'), 135.9 (Cin-4'), 129.4 (Cin-5', 9'), 130.0 (Cin-6', 8'), 131.5 (Cin-7'), 97.2 (cym-C-1), 36.0 (cym-C-2), 79.2 (cym-C-3), 75.0 (cym-C-4), 74.5 (cym-C-5), 18.5 (cym-C-6), 58.1 (OCH_3)。以上数据与文献基本一致^[13], 鉴定化合物 **8** 为 gymnepregoside I。

化合物 **9**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 679 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_{10}$, 不饱和度为 12。 ^1H -NMR

(500 MHz, CD_3OD) δ : 7.80 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'), 7.65 (2H, dd, $J = 6.7, 2.9$ Hz, H-5', 9'), 7.42 (2H, t, $J = 3.5$ Hz, H-6', 8'), 7.42 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-7'), 6.66 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'), 5.35 (1H, m, H-6), 3.53 (1H, m, H-12), 4.84 (1H, dd, $J = 9.7, 1.6$ Hz, cym-H-1), 3.74 (1H, dq, $J = 9.5, 6.2$ Hz, cym-H-5), 5.30 (1H, q, $J = 6.3$ Hz, H-20), 3.61 (1H, q, $J = 3.2$ Hz, cym-H-3), 3.57 (1H, m, H-3), 3.45 (3H, s, OCH_3), 3.18 (1H, dd, $J = 9.5, 3.2$ Hz, cym-H-4), 2.39 (1H, dd, $J = 13.2, 3.6$ Hz, cym-H-2b), 2.26~2.27 (2H, m, H-7), 2.24 (1H, m, H-4b), 2.21 (1H, m, H-4a), 2.18 (2H, m, H-11b, 16b), 2.15 (1H, m, H-11a), 2.09 (1H, m, H-16a), 1.97 (1H, m, H-15b), 1.88 (1H, m, H-15a), 1.84 (1H, m, H-2b), 1.76 (1H, m, H-1b), 1.65 (1H, m, cym-H-2a), 1.61 (3H, s, H-18), 1.55 (1H, m, H-2a), 1.50 (1H, m, H-9), 1.24 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, cym-H-6), 1.18 (3H, s, H-19), 1.14 (1H, m, H-1a), 1.10 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-21); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 39.8 (C-1), 30.2 (C-2), 71.8 (C-3), 39.8 (C-4), 140.1 (C-5), 119.3 (C-6), 35.3 (C-7), 75.0 (C-8), 44.9 (C-9), 38.1 (C-10), 26.0 (C-11), 75.5 (C-12), 57.6 (C-13), 89.4 (C-14), 34.3 (C-15), 33.6 (C-16), 89.2 (C-17), 11.2 (C-18), 18.8 (C-19), 71.4 (C-20), 18.7 (C-21), 168.4 (Cin-1'), 120.0 (Cin-2'), 146.8 (Cin-3'), 135.9 (Cin-4'), 129.4 (Cin-5', 9'), 130.0 (Cin-6', 8'), 131.5 (Cin-7'), 97.2 (cym-C-1), 36.0 (cym-C-2), 79.2 (cym-C-3), 75.0 (cym-C-4), 74.5 (cym-C-5), 18.5 (cym-C-6), 58.1 (OCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **9** 为 cissasteroid A。

化合物 **10**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 665 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{O}_{10}$, 不饱和度为 12。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.80 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'), 7.64 (2H, dd, $J = 6.5, 2.4$ Hz, H-5', 9'), 7.42 (3H, m, H-6', 7', 8'), 6.65 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'), 5.37 (1H, m, H-6), 4.99 (1H, dd, $J = 9.7, 2.1$ Hz, digit-H-1), 4.79 (1H, dd, $J = 11.6, 4.2$ Hz, H-12), 4.02 (1H, q, $J = 3.2$ Hz, digit-H-3), 3.77 (1H, dq, $J = 9.4, 6.2$ Hz, digit-H-5), 3.58 (1H, q, $J = 6.1$ Hz, H-20), 3.55 (1H, m, H-3), 3.15 (1H, dd, $J = 9.5, 3.1$ Hz, digit-H-4), 2.41 (1H, dd, $J = 12.5, 4.1$ Hz, digit-H-2b), 2.23 (1H, m, H-4), 2.18 (3H, overlapped, H-4, 7), 2.13 (2H, m, H-15, 16), 2.08 (1H, m, digit-H-2a), 1.98 (1H, m, H-15), 1.95 (1H, m, H-16), 1.88 (1H, m, H-11), 1.79 (1H, m, H-1), 1.75 (2H, m, H-2, 9), 1.63 (1H, m, H-2), 1.61 (3H, s, H-18),

1.57 (1H, m, H-11), 1.25 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, digit-H-6), 1.18 (3H, s, H-19), 1.14 (1H, m, H-1), 1.10 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-21); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_3OD) δ : 38.1 (C-1), 30.2 (C-2), 79.3 (C-3), 39.9 (C-4), 140.1 (C-5), 119.9 (C-6), 35.2 (C-7), 75.0 (C-8), 44.9 (C-9), 38.1 (C-10), 26.0 (C-11), 74.4 (C-12), 57.6 (C-13), 89.4 (C-14), 34.3 (C-15), 33.6 (C-16), 89.1 (C-17), 11.2 (C-18), 18.5 (C-19), 71.8 (C-20), 18.6 (C-21), 168.4 (Cin-1'), 119.3 (Cin-2'), 146.8 (Cin-3'), 135.9 (Cin-4'), 129.4 (Cin-5', 9'), 130.0 (Cin-6', 8'), 131.5 (Cin-7'), 97.1 (digit-C-1), 40.0 (digit-C-2), 69.2 (digit-C-3), 74.4 (digit-C-4), 70.8 (digit-C-5), 18.8 (digit-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 *cynsaccatol* L。

化合物 **11**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 639 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{O}_8$, 不饱和度为 16。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.98 (2H, dd, $J = 8.1, 1.3$ Hz, H-3'', 7''), 7.57 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-5''), 7.42 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-3'), 7.37 (2H, m, H-4'', 6''), 7.37 (2H, m, H-6', 8'), 7.26 (2H, m, H-5', 9'), 7.26 (1H, m, H-7'), 6.08 (1H, d, $J = 16.1$ Hz, H-2'), 5.35 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, H-6), 4.82 (1H, q, $J = 6.1$ Hz, H-20), 4.81 (1H, m, H-12), 3.45 (1H, m, H-3), 2.31 (1H, m, H-4), 2.27 (1H, m, H-4), 2.19 (2H, m, H-7), 2.01 (2H, m, H-11, 15), 1.98 (2H, m, H-15, 16), 1.94 (1H, m, H-16), 1.82 (1H, m, H-1), 1.77 (1H, m, H-2), 1.69 (1H, m, H-2), 1.65 (3H, s, H-18), 1.56 (2H, m, H-9, 11), 1.34 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-21), 1.14 (3H, s, H-19), 1.12 (1H, m, H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_3OD) δ : 39.8 (C-1), 31.7 (C-2), 72.6 (C-3), 42.8 (C-4), 140.6 (C-5), 119.4 (C-6), 35.2 (C-7), 75.0 (C-8), 44.7 (C-9), 37.9 (C-10), 26.1 (C-11), 75.3 (C-12), 57.7 (C-13), 89.6 (C-14), 34.5 (C-15), 34.0 (C-16), 88.5 (C-17), 11.3 (C-18), 18.5 (C-19), 76.4 (C-20), 15.2 (C-21), 167.0 (Bz-1''), 131.7 (Bz-2''), 131.0 (Bz-3'', 7''), 129.8 (Bz-4'', 6''), 134.2 (Bz-5''), 168.1 (Cin-1'), 120.0 (Cin-2'), 145.3 (Cin-3'), 135.6 (Cin-4'), 129.5 (Cin-5', 9'), 129.5 (Cin-6', 8'), 131.3 (Cin-7')。以上数据与文献基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为 *gymnemarsgenin*。

化合物 **12**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 783 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{O}_{11}$, 不饱和度为 17。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.97 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-3'', 7''), 7.57 (1H, m, H-5''), 7.39 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'), 7.34 (2H, m, H-4'', 6''), 7.34 (2H, m, H-6', 8'), 7.26

(3H, m, H-5', 7', 9'), 6.08 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'), 5.37 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, H-6), 4.84 (1H, dd, $J = 9.7, 1.6$ Hz, cym-H-1), 4.81 (1H, q, $J = 6.1$ Hz, H-20), 4.59 (1H, m, H-12), 3.73 (1H, dq, $J = 9.6, 6.2$ Hz, cym-H-5), 3.72 (1H, dd, $J = 9.5, 3.2$ Hz, cym-H-4), 3.60 (1H, q, $J = 3.7$ Hz, cym-H-3), 3.54 (1H, m, H-3), 3.44 (3H, s, 3-OCH₃), 2.38 (1H, m, H-4), 2.22 (2H, m, H-4, cym-H-2b), 2.16 (1H, m, H-7), 2.14 (1H, m, H-7), 2.05 (1H, m, H-16), 2.01~2.02 (2H, m, H-11, 16), 1.97 (1H, m, H-15), 1.95 (1H, m, H-15), 1.87 (1H, m, H-2), 1.82 (1H, m, H-1), 1.65 (3H, s, H-18), 1.59 (1H, m, H-2), 1.55 (1H, m, H-9), 1.50 (2H, m, H-11, cym-H-2a), 1.34 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-21), 1.23 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, cym-H-6), 1.16 (1H, m, H-1), 1.13 (3H, s, H-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 39.7 (C-1), 30.1 (C-2), 79.2 (C-3), 39.8 (C-4), 140.1 (C-5), 119.8 (C-6), 35.1 (C-7), 74.9 (C-8), 44.6 (C-9), 38.0 (C-10), 26.0 (C-11), 75.2 (C-12), 57.7 (C-13), 89.6 (C-14), 34.4 (C-15), 34.0 (C-16), 88.5 (C-17), 11.3 (C-18), 18.4 (C-19), 76.4 (C-20), 15.2 (C-21), 167.8 (Bz-1''), 131.6 (Bz-2''), 130.9 (Bz-3'', 7''), 129.8 (Bz-4'', 6''), 134.2 (Bz-5''), 168.1 (Cin-1'), 120.0 (Cin-2'), 145.3 (Cin-3'), 135.6 (Cin-4'), 129.2 (Cin-5', 9'), 129.5 (Cin-6', 8'), 131.3 (Cin-7'), 97.2 (cym-C-1), 35.9 (cym-C-2), 79.1 (cym-C-3), 74.4 (cym-C-4), 71.4 (cym-C-5), 18.7 (cym-C-6), 58.1 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为 *gnetumoside A*。

化合物 **13**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 809 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{43}\text{H}_{62}\text{O}_{13}$, 不饱和度为 13。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.80 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'), 7.64 (2H, d, $J = 3.7$ Hz, H-5', 9'), 7.42 (3H, m, H-6', 7', 8'), 6.66 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'), 5.37 (1H, m, H-6), 4.97 (1H, dd, $J = 9.7, 2.1$ Hz, digit-H-1), 4.83 (1H, dd, $J = 9.8, 2.0$ Hz, cym-H-1), 4.79 (1H, dd, $J = 11.6, 4.2$ Hz, H-12), 3.82 (1H, dq, $J = 9.6, 6.2$ Hz, cym-H-5), 3.76 (1H, dq, $J = 9.6, 6.2$ Hz, digit-H-5), 3.61 (1H, q, $J = 3.1$ Hz, H-20), 3.58 (1H, m, H-3), 3.55 (1H, m, digit-H-3), 3.55 (1H, m, cym-H-3), 3.44 (3H, s, 3-OCH₃), 3.23 (1H, dd, $J = 9.5, 2.9$ Hz, digit-H-4), 3.21 (1H, dd, $J = 9.6, 3.2$ Hz, cym-H-4), 2.41 (1H, m, H-4), 2.39 (1H, m, H-4), 2.26 (2H, m, H-7, cym-H-2a), 2.18 (1H, m, H-7), 2.15 (1H, m, cym-H-2b), 2.07 (1H, m, H-16), 1.97 (3H, m, H-1, 15, digit-H-2b), 1.86 (3H, m, H-

2, 11, 16), 1.76 (1H, m, H-15), 1.70 (1H, m, H-2), 1.65 (1H, m, H-11), 1.61 (3H, s, H-18), 1.57 (1H, dd, $J = 13.3, 3.2$ Hz, digit-H-2a), 1.55 (1H, m, H-9), 1.24 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, cym-H-6), 1.22 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, digit-H-6), 1.18 (3H, s, H-19), 1.10 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-21); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 39.8 (C-1), 30.2 (C-2), 79.3 (C-3), 39.8 (C-4), 140.1 (C-5), 120.0 (C-6), 35.5 (C-7), 75.0 (C-8), 44.8 (C-9), 38.0 (C-10), 26.0 (C-11), 75.5 (C-12), 57.5 (C-13), 89.3 (C-14), 34.3 (C-15), 34.2 (C-16), 89.1 (C-17), 11.2 (C-18), 18.5 (C-19), 71.8 (C-20), 18.8 (C-21), 168.4 (Cin-1'), 119.3 (Cin-2'), 146.8 (Cin-3'), 135.9 (Cin-4'), 129.4 (Cin-5', 9'), 130.0 (Cin-6', 8'), 131.5 (Cin-7'), 97.0 (digit-C-1), 38.9 (digit-C-2), 68.4 (digit-C-3), 83.6 (digit-C-4), 69.5 (digit-C-5), 18.8 (digit-C-6), 100.7 (cym-C-1), 35.2 (cym-C-2), 79.1 (cym-C-3), 74.4 (cym-C-4), 71.4 (cym-C-5), 18.5 (cym-C-6), 58.1 (cym-OCH₃)。以上数据与文献报基本一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为 cynanchin F。

化合物 **14**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 640 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{NO}_8$, 不饱和度为 16。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 9.18 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6''), 8.71 (1H, dd, $J = 4.9, 1.7$ Hz, H-5''), 8.10 (1H, dt, $J = 7.9, 2.0$ Hz, H-4''), 7.38 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3'), 7.34 (2H, m, H-5', 9'), 7.34 (1H, m, H-7'), 7.24 (2H, m, H-6', 8'), 7.19 (1H, dd, $J = 7.9, 4.8$ Hz, H-3''), 6.08 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2'), 5.38 (1H, m, H-6), 4.89 (1H, q, $J = 6.2$ Hz, H-20), 4.83 (1H, dd, $J = 11.5, 4.3$ Hz, H-12), 3.55 (1H, m, H-3), 2.38 (1H, m, H-4), 2.34 (1H, overlapped, H-4), 2.32 (1H, m, H-11), 2.22 (3H, m, H-7, 11), 2.01 (2H, m, H-15, 16), 1.97 (2H, m, H-15, 16), 1.93 (1H, m, H-2), 1.80 (1H, m, H-1), 1.70 (1H, m, H-2), 1.63 (3H, s, H-18), 1.53 (1H, m, H-9), 1.37 (3H, d, $J = 6.1$ Hz, H-21), 1.13 (3H, s, H-19), 1.10 (1H, m, H-1); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 38.8 (C-1), 31.0 (C-2), 72.0 (C-3), 42.1 (C-4), 140.3 (C-5), 118.9 (C-6), 34.4 (C-7), 74.5 (C-8), 43.4 (C-9), 37.0 (C-10), 25.1 (C-11), 75.9 (C-12), 56.6 (C-13), 87.5 (C-14), 33.1 (C-15), 32.8 (C-16), 88.1 (C-17), 10.6 (C-18), 18.6 (C-19), 73.5 (C-20), 15.1 (C-21), 166.5 (Cin-1'), 118.1 (Cin-2'), 144.4 (Cin-3'), 134.2 (Cin-4'), 128.2 (Cin-5', 9'), 128.9 (Cin-6', 8'), 130.5 (Cin-7'), 163.9 (Nic-1''), 126.4 (Nic-2a''), 137.3 (Nic-3''), 123.4 (Nic-4''), 150.9 (Nic-5''), 153.4 (Nic-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[17],

故鉴定化合物 **14** 其为 gagamine。

化合物 **15**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 509 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_7$, 不饱和度为 10。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.15 (2H, d, $J = 6.9$ Hz, H-3', 7'), 7.62 (1H, m, H-5'), 7.61 (2H, t, $J = 6.2$ Hz, H-4', 6'), 5.35 (1H, dd, $J = 5.6, 2.3$ Hz, H-6), 4.92 (1H, dd, $J = 11.6, 4.3$ Hz, H-12), 3.59 (1H, q, $J = 6.2$ Hz, H-20), 3.46 (1H, m, H-3), 2.31 (1H, m, H-4), 2.27 (1H, m, H-4), 2.20 (1H, m, H-11), 2.16 (2H, m, H-7), 2.12 (1H, m, H-16), 2.01 (1H, m, H-15), 1.90 (1H, m, H-16), 1.83 (2H, m, H-2, 15), 1.78 (1H, m, H-1), 1.69 (3H, s, H-18), 1.60 (1H, m, H-2), 1.60 (1H, m, H-11), 1.55 (1H, m, H-9), 1.18 (3H, s, H-19), 1.14 (1H, m, H-1), 1.05 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-21); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 39.8 (C-1), 31.8 (C-2), 72.6 (C-3), 42.9 (C-4), 140.6 (C-5), 119.6 (C-6), 34.4 (C-7), 75.9 (C-8), 44.8 (C-9), 37.9 (C-10), 26.0 (C-11), 75.0 (C-12), 57.4 (C-13), 89.4 (C-14), 33.5 (C-15), 35.2 (C-16), 89.2 (C-17), 11.3 (C-18), 18.9 (C-19), 71.6 (C-20), 18.6 (C-21), 167.8 (Bz-1'), 131.9 (Bz-2'), 131.0 (Bz-3', 7'), 129.6 (Bz-4', 6'), 134.3 (Bz-5')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **15** 为 12-*O*-benzoylsarcostin。

化合物 **16**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 653 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}_{10}$, 不饱和度为 11。 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.15 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-3', 7'), 7.62 (1H, m, H-5'), 7.50 (2H, t, $J = 7.8$ Hz, H-4', 6'), 5.37 (1H, dd, $J = 4.5, 2.4$ Hz, H-6), 4.91 (1H, dd, $J = 11.6, 4.4$ Hz, H-12), 4.83 (1H, dd, $J = 9.8, 2.0$ Hz, cym-H-1), 3.73 (1H, dq, $J = 9.6, 6.2$ Hz, cym-H-5), 3.61 (1H, m, cym-H-3), 3.58 (1H, q, $J = 6.2$ Hz, H-20), 3.55 (1H, m, H-3), 3.44 (3H, s, OCH₃), 3.18 (1H, dd, $J = 9.5, 3.3$ Hz, cym-H-4), 2.39 (1H, m, H-4), 2.37 (1H, m, H-4), 2.24 (1H, m, H-11), 2.25 (1H, m, H-16), 2.18 (2H, m, H-7), 2.13 (1H, m, H-16), 1.99 (2H, m, H-15, cym-H-2b), 1.91 (1H, m, H-15), 1.86 (2H, m, H-2, 11), 1.80 (1H, m, H-1), 1.69 (3H, s, H-18), 1.60 (1H, m, cym-H-2a), 1.60 (1H, m, H-2), 1.53 (1H, m, H-9), 1.23 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, cym-H-6), 1.18 (3H, s, H-19), 1.16 (1H, m, H-1), 1.05 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-21); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 39.8 (C-1), 29.0 (C-2), 79.3 (C-3), 38.1 (C-4), 140.1 (C-5), 120.0 (C-6), 34.4 (C-7), 75.0 (C-8), 44.8 (C-9), 35.9 (C-10), 25.3 (C-11), 75.6 (C-12), 57.7 (C-13), 89.4 (C-14), 30.2 (C-15), 33.5 (C-16), 89.2 (C-

17), 11.3 (C-18), 18.9 (C-19), 71.6 (C-20), 18.6 (C-21), 167.8 (Bz-1'), 131.9 (Bz-2'), 131.0 (Bz-3', 7'), 129.5 (Bz-4', 6'), 134.3 (Bz-5'), 97.2 (cym-C-1), 35.9 (cym-C-2), 79.2 (cym-C-3), 74.5 (cym-C-4), 71.4 (cym-C-5), 18.7 (cym-C-6), 58.1 (cym-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **16** 为 cissasteroid B。

化合物 **17**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 591 [M+H]⁺, 分子式为 C₃₅H₄₂O₈, 不饱和度为 15。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.72 (2H, m, H-3', 3''), 7.58 (2H, m, H-5', 7''), 7.52 (1H, m, H-5''), 7.43 (1H, m, H-6'), 7.33 (2H, m, H-4', 4''), 7.11 (2H, m, H-7', 6''), 5.39 (1H, brs, H-6), 5.01 (1H, dd, J = 11.5, 4.5 Hz, H-12), 4.89 (1H, q, J = 6.2 Hz, H-20), 3.55 (1H, m, H-3), 2.36 (1H, m, H-4), 2.32 (1H, m, H-4), 2.22 (2H, m, H-15, 16), 2.07 (2H, m, H-7), 2.01 (1H, m, H-11), 1.96 (2H, m, H-1, -2), 1.82 (1H, m, H-16), 1.79 (1H, m, H-15), 1.69 (3H, s, H-18), 1.57 (2H, m, H-2, 11), 1.52 (1H, m, H-9), 1.31 (3H, d, J = 6.1 Hz, H-21), 1.12 (3H, s, H-19), 1.08 (1H, m, H-1); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 38.8 (C-1), 31.0 (C-2), 72.1 (C-3), 37.0 (C-4), 139.9 (C-5), 118.4 (C-6), 37.0 (C-7), 73.8 (C-8), 43.3 (C-9), 42.2 (C-10), 25.3 (C-11), 74.3 (C-12), 56.7 (C-13), 88.1 (C-14), 34.6 (C-15), 33.3 (C-16), 88.1 (C-17), 10.8 (C-18), 15.1 (C-19), 74.9 (C-20), 18.4 (C-21), 164.5 (Bz-1'), 130.8 (Bz-2'), 129.8 (Bz-3', 7'), 128.3 (Bz-4', 6'), 132.7 (Bz-5'), 166.3 (Bz-1''), 130.2 (Bz-2''), 129.7 (Bz-3'', 7''), 128.2 (Bz-4'', 6''), 133.0 (Bz-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **17** 为 12,20-*O*-dibenzoylsarcostin。

化合物 **18**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 735 [M+H]⁺, 分子式为 C₄₂H₅₄O₁₁, 不饱和度为 16。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.1 (2H, m, H-3', 3''), 7.58 (2H, m, H-7', 7''), 7.52 (1H, m, H-5''), 7.32 (2H, m, H-4', 4''), 7.22 (1H, m, H-5''), 7.11 (2H, m, H-6', 6''), 5.39 (1H, dd, J = 4.9, 2.6 Hz, H-6), 5.01 (1H, dd, J = 11.4, 4.4 Hz, H-12), 4.89 (1H, q, J = 6.1 Hz, H-20), 4.78 (1H, dd, J = 9.6, 2.1 Hz, cym-H-1), 3.62 (1H, q, J = 3.2 Hz, cym-H-3), 3.59 (1H, q, J = 2.3 Hz, cym-H-5), 3.56 (1H, m, H-3), 3.43 (3H, s, cym-OCH₃), 3.21 (1H, td, J = 9.8, 3.5 Hz, cym-H-4), 2.38 (1H, m, H-4), 2.30 (1H, m, H-4), 2.24 (2H, m, H-15, 16), 2.18 (1H, m, H-7), 2.04 (2H, m, H-2, cym-H-2b), 2.01 (1H, m, H-11), 1.98 (2H, m, H-7, 16), 1.89 (1H, m, H-15), 1.81 (1H, m, H-1), 1.72

(1H, m, H-11), 1.69 (1H, m, H-2), 1.57 (3H, s, H-18), 1.56 (1H, m, cym-H-2a), 1.55 (1H, m, H-9), 1.30 (3H, d, J = 6.1 Hz, H-21), 1.28 (3H, d, J = 6.2 Hz, cym-H-6), 1.12 (3H, s, H-19), 1.06-1.09 (1H, m, H-1); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 38.8 (C-1), 29.1 (C-2), 77.9 (C-3), 38.9 (C-4), 140.1 (C-5), 118.4 (C-6), 34.2 (C-7), 73.8 (C-8), 43.6 (C-9), 37.2 (C-10), 25.2 (C-11), 74.3 (C-12), 56.7 (C-13), 88.1 (C-14), 34.6 (C-15), 33.3 (C-16), 88.1 (C-17), 10.8 (C-18), 15.1 (C-19), 74.9 (C-20), 18.4 (C-21), 166.3 (Bz-1'), 130.8 (Bz-2'), 129.8 (Bz-3', 7'), 128.3 (Bz-4', 6'), 132.7 (Bz-5'), 166.3 (Bz-1''), 130.2 (Bz-2''), 129.7 (Bz-3'', 7''), 128.2 (Bz-4'', 6''), 133.0 (Bz-5''), 95.7 (cym-C-1), 32.6 (cym-C-2), 77.6 (cym-C-3), 72.6 (cym-C-4), 70.9 (cym-C-5), 18.4 (cym-C-6), 57.4 (cym-OCH₃)。以上数据与文献基本一致^[20], 故鉴定化合物 **18** 为 hemoside A。

3.2 细胞活力测试结果

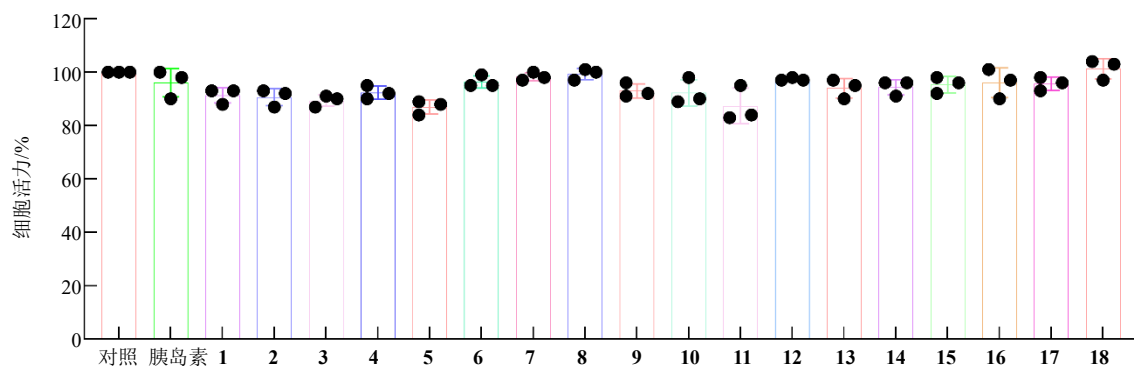
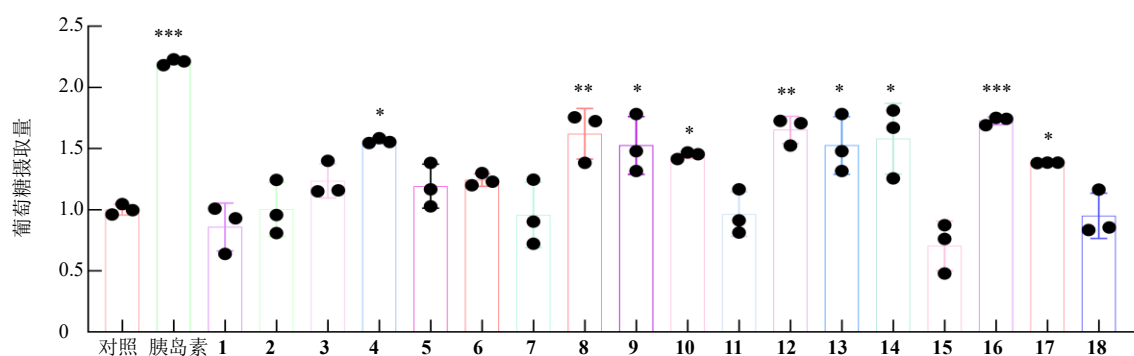
为评价所分离鉴定的化合物 **1~18** 给药浓度对细胞安全性的影响, 本研究采用常规细胞活力检测方法对其进行体外毒性评估。实验结果显示, 在 50 μ mol/L 给药浓度下, 化合物 **1~18** 的细胞活力均高于 90% (图 5)。结果表明, 在此给药浓度条件下, 上述化合物对受试细胞未产生明显的细胞毒性作用, 具有良好的细胞安全性, 满足抗糖尿病活性筛选的基本要求。

3.3 HepG2 细胞抗糖尿病活性筛选结果

为评价所分离鉴定的单体化合物在细胞水平上的抗糖尿病活性, 本研究采用基于 HepG2 细胞模型对分离鉴定的化合物 **1~18** 进行了体外促葡萄糖摄取活性筛选, 结果显示, 阳性对照胰岛素组葡萄糖摄取倍数是对照组的 2.21 倍, 化合物 **4**、**8~10**、**12~14**、**16** 和 **17** 给药组均能显著促进 HepG2 细胞对葡萄糖的摄取 (图 6), 其摄取量分别是对照组的 1.56、1.62、1.53、1.44、1.65、1.53、1.58、1.73 和 1.38 倍, 提示这些成分具有良好的潜在抗糖尿病活性。

4 讨论

本研究综合运用多种色谱技术, 从宽叶匙羹藤中分离鉴定了 18 个 C₂₁ 甾体类化合物, 其中化合物 **1** (gymlatifoside E) 为新化合物, 其余 17 个化合物均为首次从该植物中分离得到, 化合物 **9**、**10**、**12**、**13**、**15~18** 为首次从匙羹藤属植物中分得。新化合物 **1** 与已知化合物 sylvepregoside K 的区别在于 C-20 位发生苯甲酰基取代^[11]。本研究分离得到的 C₂₁

图 5 化合物 1~18 对 HepG2 细胞活力的影响 ($\bar{x} \pm s, n=3$)Fig. 5 Effects of compounds 1—18 on viability of HepG2 cells ($\bar{x} \pm s, n=3$)与对照组比较: * $P < 0.05$ ** $P < 0.01$ *** $P < 0.001$ 。* $P < 0.05$ ** $P < 0.01$ *** $P < 0.001$ vs control group.图 6 化合物 1~18 对 HepG2 细胞摄取葡萄糖的影响 ($\bar{x} \pm s, n=3$)Fig. 6 Effects of compounds 1—18 on glucose uptake of HepG2 cells ($\bar{x} \pm s, n=3$)

甾体成分主要集中分布于极性中等偏小的馏份段, 18 个 C_{21} 甾体成分母核均为孕甾烷型, 有 C-5、C-6 或 C-6、C-7 双键; C-12 与 C-20 被苯甲酰氧基、烟酰氧基、乙酰氧基及肉桂酰氧基取代, C-8、C-14、C-17 位均为 β -羟基取代; C_{21} 甾苷均为 C-3 位羟基与去氧糖链脱水而成, 糖基常见洋地黄毒糖、加拿大麻糖、阿洛糖、夹竹桃糖, 糖基数为 1~4。与同属植物匙羹藤及大叶匙羹藤报道的 C_{21} 甾体成分具有相似的结构特征^[9-11], 表明该类成分为匙羹藤属植物的种属特征性成分。与此同时首次在宽叶匙羹藤中发现 C-3 位置连接单个毛地黄毒糖基, 以上结果不仅丰富了匙羹藤属植物的化学成分库, 也为该属植物化学成分及其活性研究提供了新的科学依据。

糖摄取实验结果表明, 在无明显细胞毒性的条件下, 化合物 4、8~10、12~14、16 和 17 均可不同程度促进 HepG2 细胞对葡萄糖的摄取 (1.38~1.73 倍), 提示 C_{21} 甾体类化合物可能具有潜在的

抗糖尿病活性。其中化合物 16 的葡萄糖摄取量是对照组的 1.73 倍, 表现出较好的抗糖尿病活性, 该结果与同属植物相关研究结果基本一致^[5-6], 构效关系初步分析提示, 取代基相同的情况下, 孕甾烷母核双键在 C-5、C-6 位较在 C-6、C-7 位时促进 HepG2 细胞对葡萄糖摄取活性更强 (如化合物 12 与 3, 化合物 8 与 6 相比); 双键在 C-5、C-6 位的 C_{21} 甾苷作用多数强于其苷元, 如化合物 8、10、13 和 7 (苷元)、化合物 12 和 11 (苷元)、化合物 16 和 15 (苷元), 但双键在 C-6、C-7 位时并非如此, 可见 C_{21} 甾体中双键位置、糖链等多种结构因素可能对抗糖尿病活性存在影响, 需要进行系统深入研究加以阐释。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第六十六卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1977: 249.
- [2] Bailly C. Anticancer properties of caudatin and related C-

- 21 steroidal glycosides from *Cynanchum* plants [J]. *Steroids*, 2021, 172: 108855.
- [3] Lai C Z, Liu H B, Liu J X, *et al.* Hirundigenin type C₂₁steroidal glycosides from *Cynanchum stauntonii* and their anti-inflammatory activity [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(64): 59257-59268.
- [4] Yan Y, Tang P, Zhang X, *et al.* Anti-TMV effects of seco-pregnane C₂₁ steroidal glycosides isolated from the roots of *Cynanchum paniculatum* [J]. *Fitoterapia*, 2022, 161: 105225.
- [5] 刘美余, 张进燕, 周童曦, 等. 匙羹藤中一个新的 C₂₁甾体糖苷及其降血糖活性 [J]. 广西师范大学学报: 自然科学版, 2023, 41(5): 96-104.
- [6] Chen F Y, Ye Y P, Sun H X, *et al.* Stemucronatoside L, a pregnane glycoside from the roots of *Stephanotis mucronata*, inhibits Th1/Th2 immune responses *in vitro* [J]. *Chem Biodivers*, 2009, 6(6): 916-923.
- [7] An J P, Park E J, Ryu B, *et al.* Oleanane triterpenoids from the leaves of *Gymnema inodorum* and their insulin mimetic activities [J]. *J Nat Prod*, 2020, 83(4): 1265-1274.
- [8] He J H, Yao Y D, Liu M Y, *et al.* Two new C₂₁ Steroids from *Gymnema tingens* [J]. *Chem Select*, 2022, 7(37): e202202726.
- [9] Liu M Y, Zhang J Y, Yao Y D, *et al.* Nine undescribed pregnane glycosides from *Gymnema sylvestre* and their glucose uptake and GLUT4 translocation activities [J]. *Phytochemistry*, 2025, 236: 114513.
- [10] Liu M Y, Zhou T X, Zhang J Y, *et al.* Identification of C₂₁ steroidal glycosides from *Gymnema sylvestre* (Retz.) and evaluation of their glucose uptake activities [J]. *Molecules*, 2021, 26(21): 6549.
- [11] 刘美余. 壮药匙羹藤抗糖尿病活性成分的研究 [D]. 南宁: 广西中医药大学, 2022.
- [12] Tsoukalas M, Muller C D, Lobstein A, *et al.* Pregnane glycosides from *Cynanchum marnierianum* stimulate GLP-1 secretion in STC-1 cells [J]. *Planta Med*, 2016, 82(11/12): 992-999.
- [13] Lin Y L, Wu Y M, Kuo Y H, *et al.* Pregnane glycosides from *Gymnema alternifolium* [J]. *J Chin Chem Soc*, 1999, 46(5): 841-846.
- [14] Sun Y J, Chen H J, Han R J, *et al.* Cytotoxic polyhydroxylated pregnane glycosides from *Cissampelos pareira* var. *hirsuta* [J]. *RSC Adv*, 2021, 12(1): 498-508.
- [15] Qiu S X, Lin L Z, Nan Y, *et al.* Structure revision and internal acyl migration of gymnemarsgenin [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(3): 917-921.
- [16] Dong J R, Peng X R, Lu S Y, *et al.* Hepatoprotective steroids from roots of *Cynanchum otophyllum* [J]. *Fitoterapia*, 2019, 136: 104171.
- [17] Hao S J, Gao L J, Xu S F, *et al.* Six new steroidal glycosides from roots of *Cynanchum bungei* [J]. *Phytochem Lett*, 2018, 23: 26-32.
- [18] Li J Z, Liu H Y, Lin Y J, *et al.* Six new C₂₁ steroidal glycosides from *Asclepias curassavica* L. [J]. *Steroids*, 2008, 73(6): 594-600.
- [19] Aquino R, Peluso G, De Tommasi N, *et al.* New polyoxypregnane ester derivatives from *Leptadenia hastata* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(6): 555-564.
- [20] 胡英杰, 沈小玲, 沈月毛, 等. 华萝藦的化学成分 [J]. 化学学报, 1998, 56(5): 507-513.

[责任编辑 王文倩]