

五指莲重楼的甾体皂甙(2)

陈昌祥 周俊

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

摘要 从五指莲重楼根中 (*Paris axialis*) 分离鉴定了七个甾体皂甙, 其中有一新甾甙Ⅷ, 经MS、¹H NMR、¹³C NMR和化学降解方法证明其化学结构为: 24 α -羟基偏诺皂甙元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基¹⁻²[α -L-阿拉伯呋喃糖基¹⁻⁴]- β -D-葡萄糖吡喃糖甙。

关键词 重楼属; 五指莲重楼; 甾体皂甙; 24 α -羟基偏诺皂甙

我们曾报告了五指莲重楼 (*Paris axialis*) 根中的两个新甾体皂甙^[1], 后来又从其母液中分得七个甾体皂甙(图1), 其中甾甙Ⅷ为一个新甾, 现报道该甾的结构鉴定。

甾Ⅷ: mp 295—297°C, 甲醇中无色针晶。常温乙酰化物MS m/e 488、471、470、453、452均比偏诺皂甙元 (pennogenin) 相应的 m/e 430、413、412、395、394碎片离子多58, 提示甾Ⅷ的甾元比偏诺皂甙元多一个可被乙酰化的羟基。甾ⅧF环的碎片213、211、184同样比偏诺皂甙元F环相应的碎片155、153、126多58个质量单位, 说明F环上比偏诺皂甙元F环上多一个可被乙酰化的羟基。甾Ⅷ乙酰化物还存在777、273、259三个碎片, 提示糖部分各由一分子葡萄糖、鼠李糖和阿拉伯糖组成, 并且各一分子鼠李糖和阿拉伯糖处于该糖链的末端。

甾Ⅷ的¹³C NMR见表1, 甾元部分的化学位移值除A、B、C、D、E环与偏诺皂甙V的甾元一致外, F环发生了变化, 消失了 δ 28.8ppm而增加了 δ 64.3ppm的低场位移, 进一步说明F环存在一个羟基。IR在989、913、900、879有吸收峰, 且900>913提示为25D-螺甙缩酮边链。该羟基只可能存在于C₂₃、C₂₄、C₂₆三个位置。因C₂₂的化学位移值基本不变, 则C₂₃不可能存在羟基。C₂₃由 δ 32.1 ppm向低场位移+6.6ppm, 说明其 β -位置(C₂₄位)存在羟基。C₂₆位由 δ 66.7 ppm向高场位移-3.0ppm同样指示在它的 γ -位(24位)存在羟基。C₂₄位无羟基时, δ 28.8 ppm消失, 增加了向低场位移+35.6 ppm, 达到 δ 64.3ppm, 正好证实C₂₄位存在一个羟基。糖部分的¹³C NMR与甾V糖部分的化学位移值一致, 说明甾Ⅷ与甾V糖链相同。

甾Ⅷ经酸水解所得甾元A, mp 255—257°C, 其乙酰化物mp 154—156°C均与24 β -羟基偏诺甾元和它的乙酰化物mp不同(后二者mp分别为326—329°C和218—219°C)。甾元A乙酰化物的¹H NMR (CDCl₃): δ 3.43多重峰、 δ 4.06多重峰分别指定为C₂₆平伏键氢和竖键氢。该竖键氢受到去屏蔽作用而往低场位移0.42ppm(24 β -羟基偏诺皂甙元二

1986-07-21收稿

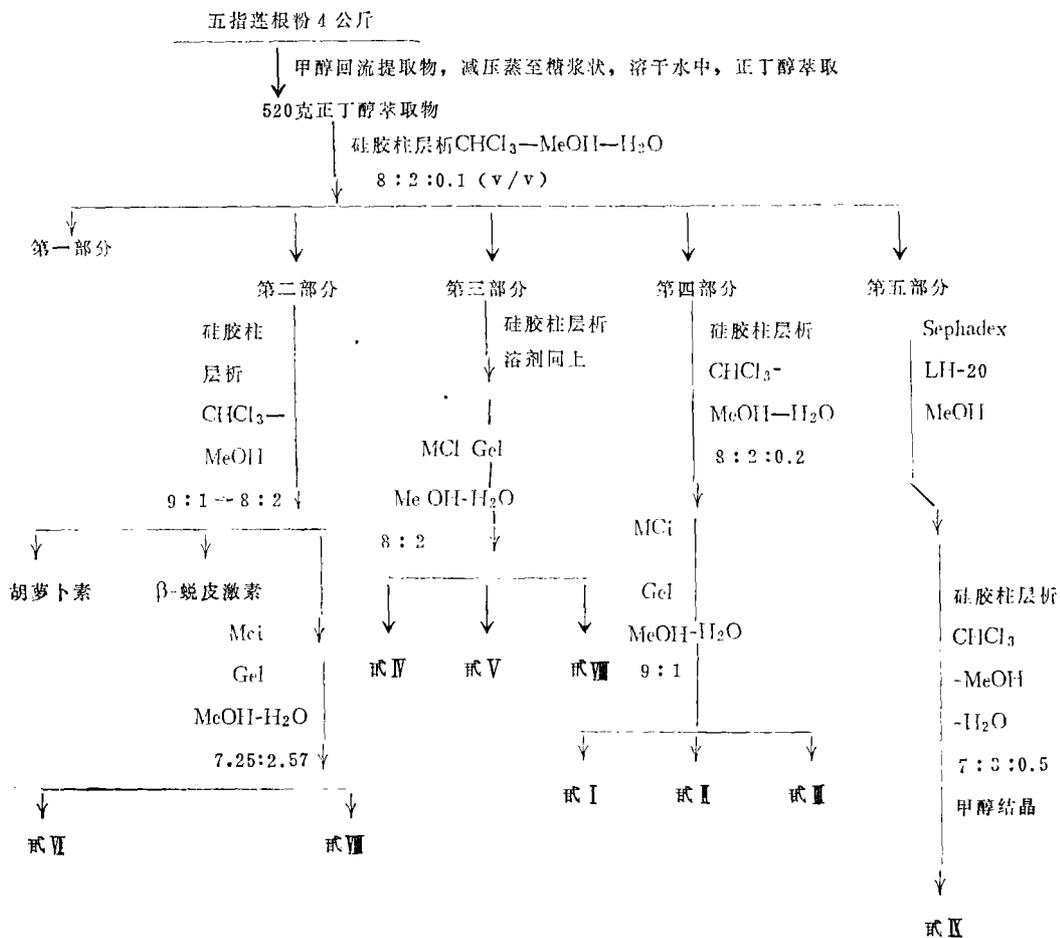


图1 五指莲甾体皂甙的分离

Fig. 1 Isolation of steroidal saponins from *Paris axialis*

乙酰化物 ^1H NMR δ 3.50、3.64ppm为 C_{26} 平伏键和竖键氢^[2]。A乙酰化物与 $\text{C}_{23}\beta$ 、 24α -羟基的epitrillenogenin C_{26} 竖键氢相似。 δ 4.6 (1H、六重峰, $J_1=4\text{Hz}$ 、 $J_2=2.8\text{Hz}$)为 C_{24} 具有羟基取代时的偕质子信号, 由于J值小于8Hz, 无aa键偶合现象, 说明该偕质子为e键, 因此羟基为a键, 即 24α -羟基。综合上述数据, 貳Ⅶ的化学结构为:
 24α -羟基偏诺皂甙元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基 $^{1\rightarrow2}$ -[α -L-阿拉伯呋喃糖基 $^{1\rightarrow4}$ - β -D-葡萄吡喃糖甙。为一新的甾体皂甙。

此外, 我们还从五种重楼根中分离鉴定了13种甾体皂甙。首先将每种重楼分得的每一个甙及其乙酰化物分别测其mp, 并与过去我们分离鉴定的已知甙及其乙酰化物 TLC对比, 测其混合mp。做IR、 ^{13}C NMR、MS。然后分别水解各甙, 甙元与已知甙元 TLC鉴定, 糖与标准糖纸层析对比。最后, 确定了各甙的化学结构, 见表2和图3。

(实验数据另报。)

表 1 ^{13}C NMR 甾体皂甙的化学位移值 (ppm)
Table 1 ^{13}C NMR Chemical shifts of steroidal saponins

C	Pennogenin	V	VII				
1	37.9	37.5	37.3				
2	32.1	30.1	29.9				
3	71.1	77.9	77.8				
4	43.4	38.9	38.9				
5	140.9	140.9	140.9		C	V	VII
6	121.0	121.8	121.9				
7	32.4	32.3	32.1	glc	1	100.1	100.0
8	31.7	31.7	31.7		2	77.7	77.8
9	50.3	50.3	50.1		3	77.4	77.3
10	37.0	37.1	37.1		4	76.4	76.3
11	21.0	21.0	20.7		5	76.4	76.3
12	32.4	32.1	32.2		6	62.5	62.5
13	44.7	45.1	45.1	rha	1	101.8	101.9
14	53.1	53.0	52.8		2	72.5	72.5
15	32.1	32.1	32.2		3	72.1	72.1
16	90.1	90.1	90.0		4	73.8	73.8
17	90.1	90.1	90.4		5	69.3	69.6
18	17.3	17.3	17.1		6	18.4	18.4
19	19.6	19.4	19.4	ara	1	109.2	109.5
20	45.1	44.7	44.9		2	82.5	82.7
21	9.6	9.6	9.5		3	78.1	78.4
22	109.8	109.8	110.5		4	86.3	86.1
23	31.7	32.4	38.7		5	61.2	61.2
24	28.8	28.8	64.3				
25	30.4	30.4	31.7				
26	66.7	66.7	63.8				
27	17.3	17.3	23.1				

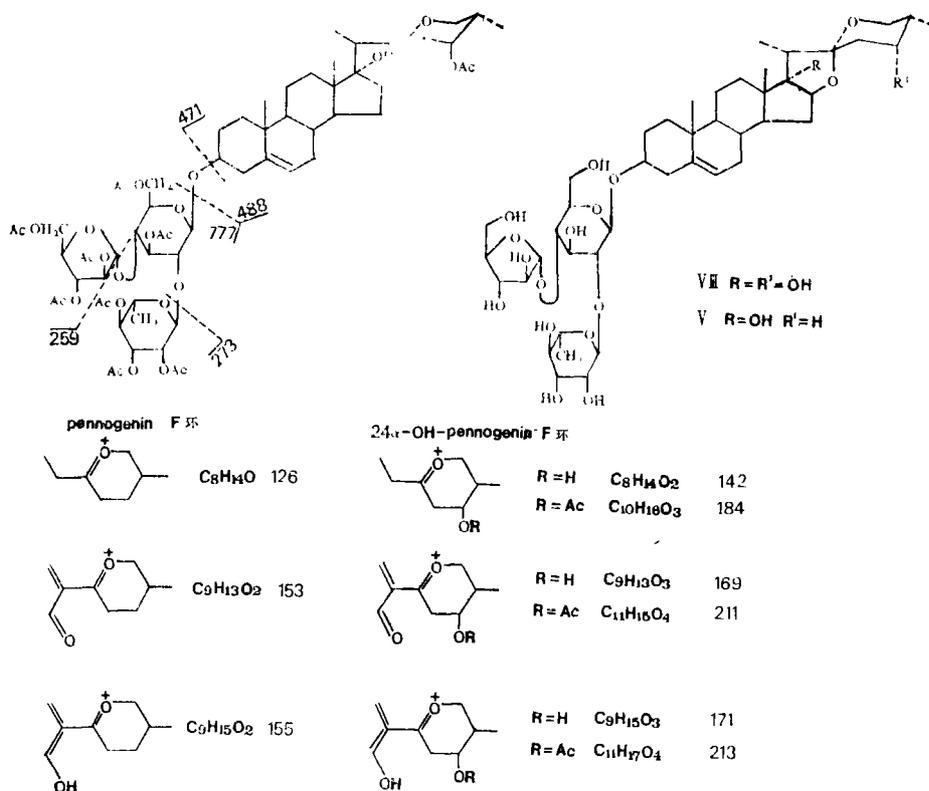


图2 甾体皂甙VII和V的结构及MS碎片

Fig. 2 Structures of steroidal saponins of VII and V

实 验 部 分

红外光谱用IR-450型分光光度计(KBr压片)测定。质谱用Finnagan-4510型质谱仪测定,采用20ev的电子轰击电离源。核磁共振谱用Brucker-WH-90脉冲傅立叶变换核磁共振波谱仪测定。皂甙均用 C_5D_5N 作溶剂,甾元用 $CDCl_3$ 作溶剂,TMS为内标。

TLC使用硅胶G板,溶剂系统:(1) $CHCl_3-MeOH-H_2O$ 8:2:0.1 (v/v); (2) $CHCl_3-MeOH-H_2O$ 7:3:0.5 (v/v); (3) 石油醚-乙酸乙酯 4:6 (v/v); (4) 石油醚-乙酸乙酯 1:1 (v/v); Rp-18 TLC (5) $MeOH-H_2O$ 8:2 (v/v); (6) $MeOH-H_2O$ 9:1 (v/v)。纸层析,(7) 正丁醇-醋酸-水 4:1:5 (v/v)取上层。显色剂:a. 8% $H_2SO_4-H_2O$ 液;b. 邻苯二甲酸苯胺的正丁醇液。

按五指莲甾体皂甙的分离流程图,从中分得七个甾体皂甙。

甾甙VI, 甲醇中无色针状, mp 295—297°C。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} 3400, 1638, 1140—990, 913, 901, 890, 872, 840, (913<901 25D-螺甾烷边链)。 $C_{44}H_{70}O_{18} \cdot H_2O$, 元素分析值(%): 计算值, C 58.39, H 8.02, 实验值, C 58.33, H 8.11。

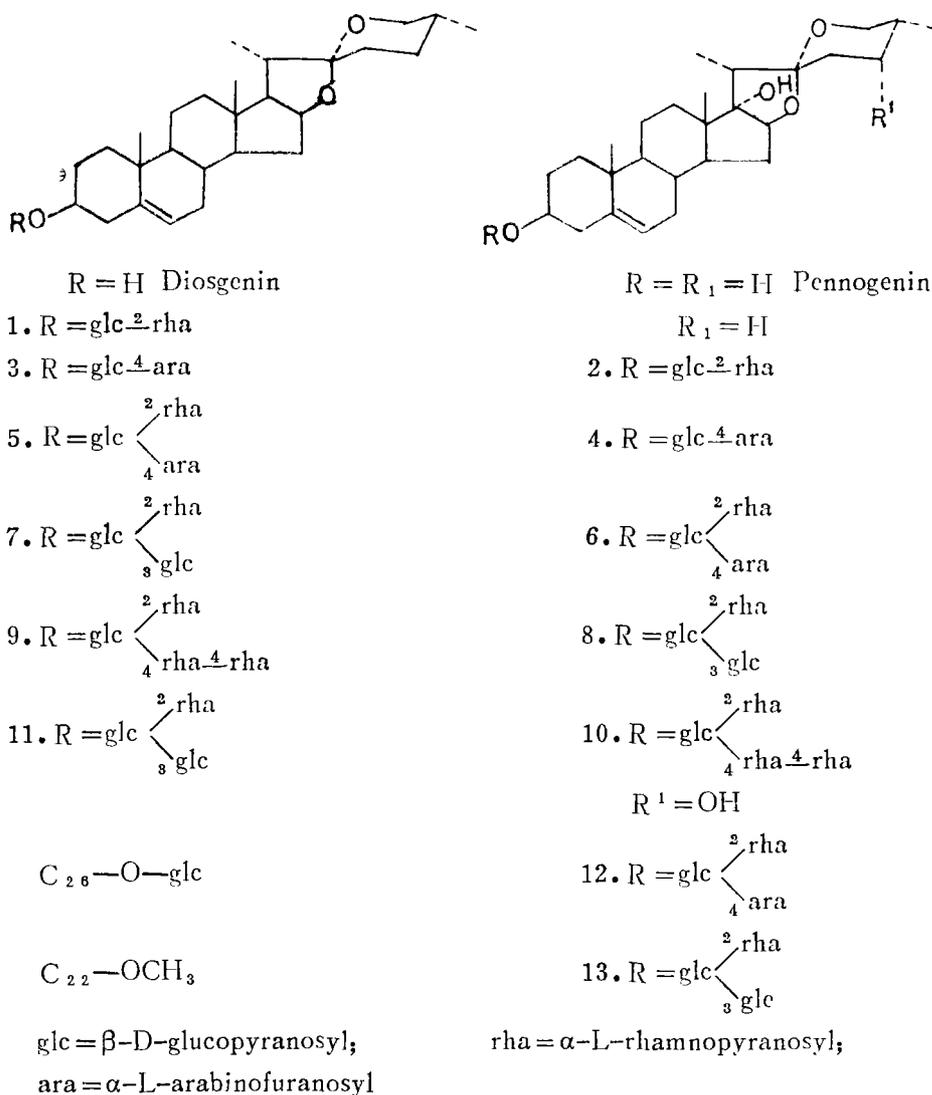


图3 甾体皂甙的结构

Fig. 3 Structures of steroidal saponins

甾甙的乙酰化物：取含甾甙的母液蒸干。醋酐-吡啶 (1:1 v/v) 常温常法乙酰化，经离心TLC用苯-丙酮 8:2 (v/v) 洗脱得302mg 乙酰化物。mp 106—108° MS m/e 142、169、171 (F环上带羟基的碎片)；184、211、213 (F环羟基被乙酰基取代后的碎片)；452、453、470、471、488；259、273 (分别为末端阿拉伯糖，鼠李糖的乙酰化碎片)；777为三个糖乙酰化物的碎片 (图2)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ 3550, 1640, 1740, 913, 900, 886, 875 (913<900)

甾甙乙酰化物的皂化产物：取甾甙乙酰化物260mg，用3%KOH-MeOH液回流皂化—

表2 五种重楼的甾体皂甙

Table 2. Steroidal saponins in five species of *Paris*

植物名称 Plant name	采集地点 Address	甾体皂甙 Steroidal saponins	文献 References
<i>Paris axialis</i>	云南昭通	7 8 13 1 2 5 6	[1]
五指莲 (多年生)		11 12	
五指莲 (一年生)		1 5 6 7 8	
<i>P. delavayi</i> 金线重楼	同上	1 2 5 6 9 10	
<i>P. dunniana</i> 海南重楼	海南岛	5 6 9 10	
<i>P. luquanensis</i> 禄劝花叶重楼	云南禄劝	6 10	[3]
<i>P. polyphylla</i> var. <i>chinesis</i> 七叶一枝花	江西奉新	1 2 5 6 9 10	
<i>P. polyphylla</i> var. <i>yunnanensis</i> 滇重楼	云南罗平	1 2 5 6 7 9 10 3 4	[4] [5]
	无性繁殖	1 2 5 6 9 10	

注：凡未引文献者均属本次报道。

刻钟。冷却后加入1*N* HCl-MeOH液中和，回收MeOH至小体积，过滤除去无机盐，滤液经Sephadex LH-20 MeOH洗脱，经MeOH重结晶得甙Ⅷ151mg。

甙Ⅷ的酸水解：120mg甙Ⅷ经2*N* HCl-50% MeOH液回流水解4小时，常法处理。甙元经TLC制备，溶剂③层析得甙元A (20mg)。mp 255—257°C。甙元A的MS m/e 446 (M⁺)、428 (M⁺-H₂O)、171、169、142 (F环的碎片)。水解液经AgNO₃中和后纸层析，溶剂⑦层析，与已知标准糖对照为L-鼠李糖，D-葡萄糖和L-阿拉伯糖。

甙元A的乙酰化物：取15mg甙元A，按常温常法经醋酐-吡啶乙酰化，得乙酰化物17mg。甲醇中无色针状，mp 154—156°C，MS m/e 530 (M⁺)、512 (M⁺-H₂O)、470 (M⁺-AcOH)、410 (M⁺-2AcOH)，213，211，184 (F环的碎片)。¹H NMR (CDCl₃): 0.82 (3H, s, C₁₃-CH₃) 0.899 (3H, d, J=7Hz, C₂₀-CH₃)、1.036 (3H, s, C₉-CH₃)、2.027、2.041 (2 × Ac)、3.43 (1H 多重峰C₂₆-e-H)，4.06 (多重峰C₂₄-a-H)，4.60 (1H, 六重峰, J₁=4Hz, J₂=2.8Hz, C₂₄-e-H)。3.89 (1H, 三重峰, J=6.4Hz, C₁₆-H), 5.38 (1H, d, J=5Hz, C₆-H)。

致谢 本文IR、MS、¹H NMR、¹³C NMR和元素分析均由本室物理仪器组测试，植物学名经李恒鉴定。

参 考 文 献

- 1 陈昌祥, 周俊. 云南植物研究 1984; 6:111—117
- 2 Fukuda N, Imamura N, Saito E et al. *Chem. pharm. Bull.* 1981; 29: 325—335
- 3 陈昌祥, 周俊, 张玉童等. 云南植物研究 1983; 5:219—223
- 4 陈昌祥, 周俊. 云南植物研究 1981; 3:89—93
- 5 陈昌祥, 张玉童, 周俊. 云南植物研究 1983; 5:91—97

THE STEROIDAL SAPONINS OF *PARIS AXIALIS* (2)

Chen Changxiang, Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract Seven steroidal saponins were isolated from dried rhizome of *Paris axialis*. Among of them a new glycoside **VII** had been found. The structure was established by means of MS, ^1H NMR, ^{13}C NMR and chemical methods as follows: 24 α -hydroxyl-pennogenin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl $^{1\rightarrow2}$ [α -L-arabinofuranosyl $^{1\rightarrow4}$]- β -D-glucopyranoside (**VII**)

Key words *Paris*; *P. axialis*; Steroidal saponins; 24 α -hydroxyl-pennogenin glycoside