

滇重楼的两个新甾体皂甙元

陈昌祥 周 俊

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

Q949-718.2

TWO NEW STEROID SAPOGENINS OF *PARIS POLYPHYLLA* VAR. *YUNNANENSIS*

CHEN Chang-Xiang, ZHOU Jun

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

关键词 滇重楼; 新甾体皂甙元

Key words *Paris polyphylla* var. *yunnanensis*; New steroid sapogenin

前文我们报道了从滇重楼 (*Paris polyphylla* var. *yunnanensis*) 地上部分分离鉴定了 3 个甾体皂甙^[1], 本文报道从滇重楼地上部分的粗甙经水解分离鉴定了 2 个新甾体皂甙元 III 和 IV。

甾体皂甙元 III 和 IV 经 ¹³C NMR, ¹H NMR, MS 等光谱鉴定和化学反应证明其化学结构分别为 27-羟基-偏诺皂甙元 (III) [27-hydroxyl-pennogenin III], 27, 23β-二羟基偏诺皂甙元 (IV) [27, 23β-dihydroxyl-pennogenin IV]。

实验部分

熔点使用微量熔点测定仪测定, 温度未校正。¹³C NMR 和 ¹H NMR 用 Bruker-400 超导核磁共振仪测定, 内标 TMS。MS 用 Finnigan-4510 型质谱仪测定。

云南宣威采集的滇重楼地上部分 1.94kg 经甲醇回流提取, 提取物再经大孔树脂, 硅胶柱层析, 用氯仿-甲醇-水 (7: 3: 0.5 v/v) 洗脱硅胶柱得甙 21g。从该流分取出 2g, 加 2mol/l 盐酸 50% 甲醇液回流水解 4 小时, 按常法处理得 650mg 混合甙元。经硅胶柱层析, 用石油醚-乙酸乙酯洗脱, 从 1: 1 (v/v) 洗脱得甙元 III 46mg, 从 2: 3 (v/v) 洗脱得 IV 65mg。

III: 在甲醇液中为无色片状。mp 205—207℃, ¹³C NMR 的化学位移和 DEPT 数据见表 1。 ¹H NMR(δ, ppm, py-d₃), 0.980 (3H, s, 18-CH₃), 1.076 (3H, s, 19-CH₃), 1.276 (3H, d, J=7.2Hz, 21-CH₃) 4.500 (1H, t, J=6.2Hz, C₁₆-H)。MS m/z: 446 (M⁺ = C₂₇H₄₂O₅⁺), 171 (C₉H₁₅O₃), ⁺169 (C₉H₁₃O₃)⁺, 142 (C₈H₁₄O₂)⁺ 甙元 III 常温乙酰化得

1991年5月收稿, 同年7月定稿。

二乙酰化合物 III_a, 在甲醇中为无色针状。mp 129–131°C MS m/z :530 (M⁺ = C₃₁H₄₆O₇)⁺, 213 (C₁₁H₁₇O₄)⁺, 211 (C₁₁H₁₅O₄)⁺, 184 (C₁₈H₁₆O₃)⁺。

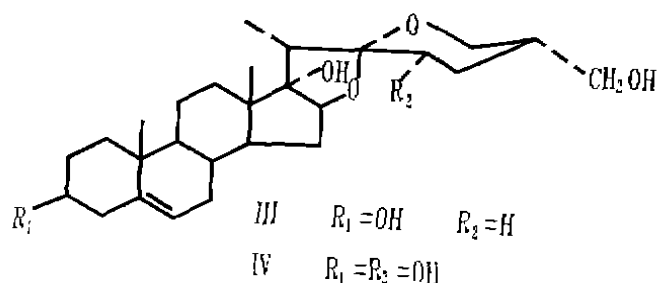
表 1. 化合物 III–IV 的 ¹³C NMR 化学位移和 DEPTTable 1. ¹³C NMR Chemical shifts and DEPT of compounds III–IV. (δ, ppm, py-d5)

C	Pennogenin	III	IV	III _a	IV _a	DEPT
1	37.4	37.9	37.1	36.9	37.0	CH ₂
2	32.4	32.6	32.5	32.0	31.9	CH ₂
3	71.2	71.4	71.3	72.8	73.8	CH
4	43.4	43.5	43.5	38.4	38.1	CH ₂
5	142.0	142.1	142.0	140.2	139.7	C
6	121.0	121.1	121.0	121.9	122.2	CH
7	32.2	31.8	32.4	31.6	31.4	CH ₂
8	32.4	32.5	32.9	31.2	31.7	CH
9	50.4	50.5	50.4	49.7	49.5	CH
10	37.0	37.1	37.1	37.1	37.2	C
11	21.0	21.1	21.1	20.9	20.5	CH ₂
12	32.4	32.5	32.5	29.5	28.1	CH ₂
13	44.8	45.2	45.8	43.9	44.5	C
14	53.2	53.2	53.1	52.8	52.6	CH
15	31.8	31.8	31.9	31.5	31.1	CH ₂
16	90.0	90.2	90.1	91.0	90.8	CH
17	90.0	90.2	90.0	90.1	90.8	C
18	17.2	17.2	17.5	17.1	16.6	CH ₃
19	19.6	19.7	19.6	19.3	19.3	CH ₃
20	45.2	45.0	40.5	44.5	38.9	CH
21	9.5	9.6	9.3	8.1	7.7	CH ₃
22	109.2	110.4	112.7	110.2	109.3	C
23	32.6	32.2	68.1	32.2	67.9	CH ₂ (CH)
24	29.3	23.6	33.2	22.6	27.7	CH ₂
25	30.6	39.1	38.9	34.9	35.4	CH
26	66.7	64.0	63.2	61.6	61.9	CH ₂
27	17.3	64.4	64.4	65.8	64.7	CH ₂
				170.5	170.9	C
COOCH ₃				170.2	170.5	C
					170.3	C
				20.5	21.1	CH ₃
COOCH ₃				20.4	20.8	CH ₃
					20.5	CH ₃

(III_a and IV_a, δ, ppm, CDCl₃)

IV在甲醇中无色针状。

mp 231—232℃, ^{13}C NMR 的化学位移和 DEPT 数据见表 1。MS m/z : 462 ($\text{M}^+ = \text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_5^+$), 187 ($\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4^+$), 185 ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4^+$), 158 ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3^+$)
 ^1H NMR δ (ppm py-d_5): 1.02 (3H, s, 18- CH_3), 1.17 (3H, s, 19- CH_3), 1.32 (3H, d, J=



7.2Hz, 21- CH_3), 4.57 (1H, t, J= 7.0Hz, $\text{C}_{16}\text{-H}$), 5.36 (1H, d, J= 4.6Hz, $\text{C}_6\text{-H}$)。式 III 经醋酐-吡啶常温常法乙酰化得三乙酰化物。该乙酰化物在甲醇中为无色针状。mp 198—199℃。 ^{13}C NMR 的化学位移值和 DEPT 数据见表 1。 ^1H NMR δ (ppm CDCl_3) 0.84 (3H, s, 18- CH_3), 0.89 (3H, d, J= 7.2Hz, $\text{C}_{21}\text{-CH}_3$), 1.04 (3H, s, 19- CH_3), 2.04, 2.05, 2.06 (各 3H, s 为三个乙酰基上的甲基), 3.55 (1H, t, J= 11.2 Hz, $26\alpha\text{-H}$), 3.65 (1H, dd, $J_1 = 3.6$ Hz, $J_2 = 11\text{Hz}$, $\text{C}_{26}\text{-}\beta\text{-H}$), 3.94 (2H, m, J= 5.6Hz), 4.04 (1H, t, J= 7.3Hz, $\text{C}_{16}\text{-H}$), 4.88 (1H, dd, $J_1 = 5.0\text{Hz}$, $J_2 = 11.8\text{Hz}$, $\text{C}_{23}\alpha\text{-H}$), 5.38 (1H, d, J= 4.8Hz, $\text{C}_6\text{-H}$)。MS m/z : 572 ($\text{M}^+ = \text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{O}_8^+$), 255 ($\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5^+$), 253 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_5^+$), 226 ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4^+$)。

致谢 本所植化室物理分析仪器组协助做 ^{13}C NMR, ^1H NMR 和 MS。

参考文献

- (1) 陈昌祥, 周俊. 滇重楼地上部分的甾体皂甙. 云南植物研究 1991; 12 (3): 323—329