

滇产植物皂素成分的研究

X. 五指莲的两个新甾体皂甙 (1)

陈昌祥 周俊

(中国科学院昆明植物研究所)

摘要

从重楼属植物五指莲 *Paris axialis* H. Li. 根茎中分离到三个甾体皂甙，经化学降解，质谱，核磁共振谱分析，证明其中两个甙为新的化合物，即偏诺皂甙元-3-O- β -D-葡萄糖基(1 \rightarrow 3)[α -L-鼠李糖基(1 \rightarrow 2)]- β -D-葡萄糖甙(I)和24 α -羟基偏诺皂甙元-3-O- β -D-葡萄糖基(1 \rightarrow 3)[α -L-鼠李糖基(1 \rightarrow 2)]- β -D-葡萄糖甙(II)；另一个鉴定为薯芋皂甙元-3-O- β -D-葡萄糖基(1 \rightarrow 3)[α -L-鼠李糖基(1 \rightarrow 2)]- β -D-葡萄糖甙(III)。

五指莲重楼 *Paris axialis* H. Li. 是重楼属植物的一新种¹⁾，分布于我国云南东北部和四川。民间用于代替滇重楼 *Paris polyphylla* SM. var. *yunnanensis* (Fr.) H-M. 药用，且繁殖速度比同属植物其它种快。作为我们系统研究重楼属植物的一个部分，对其甾体皂甙成分进行了研究。

云南昭通产的五指莲重楼根茎按常法提取所得提取物经硅胶柱层析和反相层析分离得到甙 I、II 和 III，本文报道这三个甾体皂甙的化学结构。

甙 I：在甲醇中得无色针状结晶，mp 299—302°C， $[\alpha]_D^{25}$ —108°，用酸水解得偏诺皂甙元pennogenin。用薄层与已知化合物对照检查还有克里托皂甙元kryptogenin 和 泌索皂甙元bethogenin，此二甙元为工作产物。糖部分经纸层析检查出葡萄糖和鼠李糖。从甙 I 的水解产物和¹³C NMR 证明甙元为偏诺皂甙元，甙化位移效应(Glucosylation shift effect) 表明，糖链连接在甙元的C₃位羟基上；糖链部分的化学位移值表明由两分子 β -D-葡萄糖和一分子 α -L-鼠李糖组成；其中一分子 β -D-葡萄糖和一分子 α -L-鼠李糖处于糖链末端位置，而内侧 β -D-葡萄糖的C₂、C₃的低场位移(δ 77.2 δ 89.0) 提示两个末端糖应分别连接在内侧 β -D-葡萄糖的C₂和C₃位上²⁾ (表 1)。

甙 I 的乙酰化物¹H NMR 和MS 不仅证明甙元为偏诺皂甙元，由于存在m/e 849、331、273等碎片离子亦被证明含有上述三分子糖，并且有一分子葡萄糖和鼠李糖各处于末端位置 (图 1 和表 2)。

本文于1983年6月20日收到。

1) 李恒，重楼属二新种，1984：云南植物研究，待发表。

武 I 部分水解得两个次武 I_a 和 I_b, 经与已知样品对照 I_a 为偏诺皂武元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基(1→2)- β -D-葡萄吡喃糖武; I_b 为偏诺皂武元-3-O- β -D-葡萄吡喃糖武; 这样武 I 另一分子末端葡萄吡喃糖应连在内侧 β -D-葡萄吡喃糖的C₃位上。故武 I 的结构应为: 偏诺皂武元-3-O- β -D-葡萄吡喃糖基(1→3)[α -L-鼠李吡喃糖基(1→2)]- β -D-葡萄吡喃糖武。

武 II: 以甲醇结晶为无色针状, mp 291—295°C, $[\alpha]_D^{25} - 89.5^\circ$, IR 示武元有25D-螺甾酮边链。酸水解武元部分经硅胶G薄层析检查出数个斑点, 因量微未能分离。糖部分纸层析检查出葡萄糖和鼠李糖。

武 III 乙酰化物 (IIIa) 的MS M⁺ = 1320(C₆H₈O₂₈)m/e 849, 331, 273等碎片离子提示具有三糖链, 并且D-葡萄糖和L-鼠李糖处于末端位置。武元母核部分的碎片离子m/e 488, 471, 470, 453, 452均比偏诺皂武元相应的碎片离子m/e 430, 413, 412, 395, 394多58, 由此提示该武元还有一个可被乙酰化的羟基。IIIaF环的碎片离子m/e 213, 211, 184比偏诺皂武元F环的碎片离子m/e 155, 153, 126同样多58, 由此进一步提示F环上有一个可被乙酰化的羟基。武 III F环上的碎片有171, 169, 142比偏诺皂武元F环上的碎片离子增加16个质量单位, 从而证明 III 在F环上存在一个羟基(图1)。

武 III 的¹³C NMR糖部分的化学位移值与武 I 相应部分吻合, 说明它们具有相同的糖链。武元部分仅F环上各碳的化学位移发生了变化。增加了δ64.1的低场位移信号, 这也提示了F环上存在一个羟基。III在常温下可被乙酰化, 由于F环上已有C₂₇甲基, 故该羟基很可能存在于C₂₃位或C₂₄位。由于C₂₂位的化学位移值基本不变, 只可能C₂₄位连羟基。根据一般环己烷羟基取代的位移效应(α、β、γ效应)和立体效应, 对比武 III 和武 I F环各碳原子的化学位移变化, C₂₄由δ28.7向低场位移至δ64.1(α-效应达+35.4 ppm), C₂₃和C₂₅分别向低场位移+6.6ppm和+5.9ppm(β-效应), 表明羟基应连在C₂₄位上, C₂₇甲基向低场位移+5.9ppm支持C₂₄位存在羟基。C₂₆位向高场位移-3.0 ppm, 根据γ-gauch效应原理^[1], 提示其γ-位上存在直立羟基。从而推断武 III 的结构为24 α -羟基偏诺皂武元-3-O- β -D-葡萄吡喃糖基(1→3)[α -L-鼠李吡喃糖基(1→2)]- β -D-葡萄吡喃糖武。武 III 的武元24 α -羟基偏诺皂武元(24 α -OH-pennogenin)应是一个新的甾体皂武元。已报道N. Fukuda 等从吉林延龄草 *Trillium kamtschaticum* Pall 中分离得到的与我们不同的24 β -羟基偏诺皂武元(24 β -OH-pennogenin)^[2]。

武 II: 在甲醇中得无色细针状结晶, mp 294—297°C, $[\alpha]_D^{25} - 72.5^\circ$, 酸水解得薯芋皂武元, 糖部分纸层析检查出葡萄糖和鼠李糖。其¹³C NMR, 乙酰化物MS 均与我们从滇重楼中分得的纤细薯芋皂武一致³⁾, 测混合熔点不下降, 薄层层析Rf值一致, 故武 II 为纤细薯芋皂武(gracillin)。

五指莲被认为是重楼属植物中具有中轴胎座的原始类型¹⁾, 甾体皂武元以偏诺皂武元为主, 三个主要甾体皂武的糖链也相同, 与现已发表的重楼属植物^[5, 6]的甾体皂武成分相比较, 看来我们的结果对五指莲是重楼属植物原始类型观点的一个支持。

2) 周俊等, 待发表。

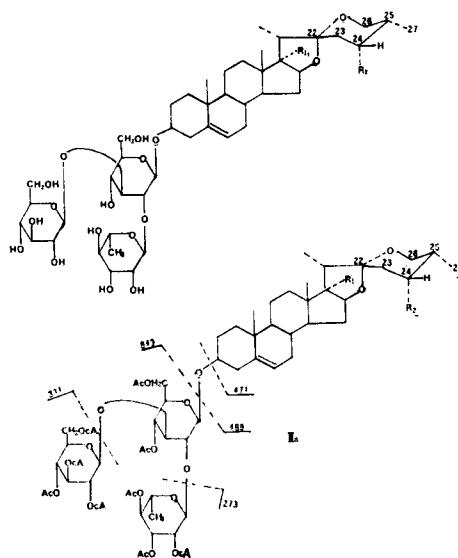
3) 陈昌祥, 1984; 云南植物研究, 待发表。

表 1

¹³C NMR δ值(ppm)

C	pennogenin	I	III	III _a	II
1	37.9	37.5	37.3	37.3	37.5
2	32.1	30.0	29.8	29.6	30.0
3	71.2	77.7	77.4	78.9	77.7
4	43.4	38.6	38.7	52.8	38.3
5	141.9	140.6	140.5	140.2	140.8
6	121.0	121.6	121.7	122.0	121.8
7	32.4	32.1	32.1	32.6	32.3
8	31.7	31.6	31.7	31.6	31.7
9	50.3	50.0	50.0	49.7	50.3
10	37.0	37.0	36.9	36.9	37.1
11	21.0	20.8	20.5	20.6	21.1
12	32.4	32.1	32.1	32.6	40.0
13	44.7	44.9	44.9	44.6	40.5
14	53.1	52.8	52.8	52.8	56.8
15	32.1	32.1	32.1	32.1	32.3
16	90.1	90.0	89.9	91.1	81.1
17	90.1	90.0	89.9	90.0	62.9
18	17.3	17.1	16.9	17.1	16.3
19	19.6	19.3	19.2	19.3	19.4
20	45.1	44.6	44.6	43.8	41.9
21	9.6	9.4	9.6	8.0	15.0
22	109.8	109.7	110.0	110.1	109.2
23	31.7	31.8	38.4	34.9	31.7
24	28.8	28.7	64.1	65.8	29.2
25	30.4	30.3	31.7	30.2	30.6
26	66.7	66.7	63.7	63.0	66.9
27	17.3	17.2	23.1	22.6	17.3
glc					
1	99.7	99.7	96.9	100.0	
2	77.2	77.4	76.2	77.0	
3	89.0	89.2	80.9	89.3	
4	69.2	69.4	68.0	69.5	
5	77.9	78.2	66.7	78.3	
6	62.1	62.1	61.6	62.4	
glc					
1	104.1	104.3	99.3	104.5	
2	74.5	74.6	71.8	74.8	
3	78.2	78.2	72.3	78.5	
4	71.1	71.2	69.5	71.4	
5	77.9	78.2	72.8	78.5	
6	62.1	62.1	62.5	62.9	
rha					
1	101.8	101.9	99.3	102.0	
2	72.3	72.1	70.9	72.3	
3	72.3	72.5	68.9	72.7	
4	73.5	73.8	71.4	73.9	
5	69.2	69.4	68.5	69.5	
6	18.4	8.4		18.6	

溶剂为C₅D₅N。



式	R ₁	R ₂	式	F环
I	OH	OH	I	126 153 155
II	H	OH	II	142 169 171
IIIa	OH	AC	IIIa	184 211 213

图1 式I、II、III的结构

表2

IIIa和IIIaMS碎片离子(丰度(%)%)

式	糖部分			式元母核部分					F环部分			
				430	413	412	395	394				
I					(10)	(13)	(3)	(2)	(1)	(5)	(25)	(15)
IIa	849	331	273	430	413	412	395	394	155	153	126	
	(100)	(30)	(100)	(5)	(18)	(45)	(45)	(30)	(10)	(55)	(100)	
III				488	471	470	453	452	171	169	142	
				(5)	(40)	(52)	(80)	(23)	(30)	(80)	(100)	
IIIa	849	331	273	488	471	470	453	452	213	211	184	
	(96)	(30)	(38)	(85)	(19)				(100)	(100)	(42)	
									171	169	142	
									(28)	(75)	(92)	

实验部分

微量熔点仪测定熔点(未校正)；红外光谱用IR-450型仪测定；核磁共振谱用Brucker WH-90 PFT型仪，TMS为内标；质谱除武Ⅲa外用4510型测定。柱层析用上海五四农场产硅胶(200—300目)，反相柱层析用MCI-gel多孔聚合物，薄层析用青岛海洋化工研究所产硅胶G，展开剂：①氯仿-甲醇-水(7:3:0.5)；②氯仿-甲醇-水(8:2:0.2)；③甲醇-水(9:1)；④石油醚-乙酸乙酯(1:1)⑤正丁醇-醋酸-水(4:1:5)上层，显色剂：①10%硫酸；②邻苯二甲酸酐苯胺正丁醇液。

甾体皂武的提取和分离：云南昭通产五指莲重楼根茎干粉4公斤，经甲醇回流提在，回收甲醇至糖浆状后悬浮于水中，用正丁醇提取，得520克提取物，硅胶柱层析分离，以氯仿-甲醇-水(8:2:0.1)洗脱，第7—11洗脱部分经甲醇反复重结晶得A32克，第12洗脱部分经甲醇重结晶得B6克。从A中取出10克经反相柱层析分得武Ⅰ3.52克，武Ⅱ260毫克，从B中6克经反相柱层析分得武Ⅰ920毫克，武Ⅲ1.2克。

武Ⅰ 甲醇中无色针状结晶， $mp\ 299\text{--}302^{\circ}\text{C}$ ， $[\alpha]_D^{1\text{--}}-108.4^{\circ}$ ($C=0.5$ 甲醇)，元素分析 $C_{45}H_{72}O_{18} \cdot 2H_2O$ ，计算值(%)，C 57.69，H 8.12，实验值(%)，C 57.86，H 8.14，IR $\nu_{max}^{KBr\text{cm}^{-1}}$ ：3350—3450(OH)，1625—1630(C=C) 975，913，899，890($899 > 913$) 25D-螺甾缩酮边链)。

武Ⅰ的水解 武Ⅰ200毫克用2N50%乙醇盐酸水液水解4小时，按常法处理。武元部分经硅胶柱层析，用石油醚-乙酸乙酯(5:2)洗脱，甲醇重结晶 $mp\ 232\text{--}235^{\circ}\text{C}$ 与已知偏诺皂武元混合熔点不下降，薄层析，展开剂②④R_f值一致。MS m/e 430($M^+=C_{27}H_{42}O_4^+$) 413(M^+-OH)，155($C_9H_{15}O_2^+$)，153($C_9H_{13}O_2^+$)，126($C_8H_{14}O^+$)。水解母液以碳酸银中和，纸层析，展开剂⑤，显色剂②，与已知葡萄糖、鼠李糖对照R_f值一致。

武Ⅰ的乙酰化 武Ⅰ100毫克常温乙酰化，硅胶柱层析分离，石油醚-乙酸乙酯(6:4)洗脱得乙酰化物，甲醇重结晶为无色针状， $mp\ 205\text{--}208^{\circ}\text{C}$ 。元素分析： $C_{63}H_{90}O_{27} \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ，计算值(%)，C 58.74，H 7.07，实验值(%)，C 58.69，H 6.99，IR $\nu_{max}^{KBr\text{cm}^{-1}}$ ：1750，1225，975，913，898，890，860。MS m/e 849($C_{36}H_{48}O_{23}^+$)，331($C_{14}H_{18}O_9^+$)，273($C_{12}H_{17}O_7^+$)和430($C_{27}H_{42}O_4^+$)，412(430-H₂O)，394(430-2H₂O)，155，153，126。¹H NMR(CDCl₃) δ 0.82(3H, s, 18-CH₃)，0.90(3H, d, J=7 Hz, 21-CH₃)，1.02(3H, s, 19-CH₃)，1.17(3H, d, J=6 Hz, 鼠李吡喃糖的C₁-H)，1.95—2.20(9×OAc)，3.94(1H, t, 16-H)，4.5(2H, d, J=7.5 Hz, 葡萄糖的C₁-H×2)，5.2(1H, m, C₆-H)。

武Ⅰ的部分水解 武Ⅰ取600毫克用0.4%H₂SO₄ 40毫升回流水解4小时半，加水按提取皂武方法处理，经硅胶柱层析分离用展开剂②洗脱。经甲醇重结晶得I_a和I_b。

I_a 甲醇结晶为无色针状。 $mp\ 260\text{--}264^{\circ}\text{C}$ ，其乙酰化物 $mp\ 204\text{--}205^{\circ}\text{C}$ ，与已知偏诺皂武元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基(1→2)- β -D-葡萄吡喃糖武及其乙酰化物分别测其混合

熔点均不下降，薄层析展开剂①、②、④ R_f 值一致。

I_b，无色针状，mp 267—270°C，乙酰化物MS m/e 430($C_{27}H_{42}O_4^+$)，412(430— H_2O)，395(412— H_2O)，155, 153, 126和331 ($C_{14}H_{18}O_9^+$)，与已知偏诺皂甙元-3-O- β -D-葡萄吡喃糖甙混合熔点不下降，薄层析展开剂①、② R_f 值一致。

甙Ⅱ 以甲醇重结晶为无色细针状，mp 294—297°C，[文献值 290—293, 298—302^[4]]， $[\alpha]_D^{1\text{L}}-72.5^\circ$ ，(C=0.4 甲醇) [文献值 $[\alpha]_D-88^\circ$ ，C=0.308吡啶^[4]] IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹：3400—3500, 1625—1640, 980, 917, 898, 880 (898>917示25D-螺甾缩酮边链)，元素分析 $C_{45}H_{72}O_{17} \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ，计算值(%)，C 60.47, H 8.17, 实验值(%)，C 60.57, H 8.32。

甙Ⅱ的水解 50毫克甙Ⅱ按上述全水解法水解，甙元部分经硅胶柱层析氯仿-甲醇(10:1)洗脱，甲醇重结晶mp 208—210°C，与薯芋皂甙元混合熔点不下降，薄层析，展开剂②、④ R_f 值一致。纸层析，展开剂⑤，与已知葡萄糖，鼠李糖对照 R_f 值一致。

Ⅰ的乙酰化物 100毫克Ⅰ常法乙酰化，硅胶柱层析，石油醚-乙酸乙酯(6:4)洗脱，甲醇重结晶得全乙酰化物，mp 205—207°C[文献值mp 204—209^[4]]。IR $\nu_{max}^{石腊糊}$ cm⁻¹：1750, 1220, 970, 955, 914, 897。无羟基吸收。MS m/e 849, 331, 273和41⁴ ($C_{27}H_{42}O_3^+$)，397 (414—OH)，396 (414— H_2O)及139 ($C_9H_{15}O^+$)，126 ($C_8H_{14}O^+$)，115 ($C_6H_{11}O_2^+$)。

甙Ⅲ 甲醇中得无色针状结晶，mp 291—295°C， $[\alpha]_D^{1\text{L}}-89.5$ (C=0.4甲醇)，IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹：3400—3500 (OH)，1625 (>C=C<)，989, 913, 900, 879 (900>913 25D-螺甾缩酮边链)，元素分析 $C_{45}H_{72}O_{19} \cdot H_2O$ ，计算值(%)，C 57.82, H 7.92, 实验值(%)，C 57.82, H 8.18, MS m/e 446 ($C_{27}H_{42}O_5^+$)，428 (446— H_2O)，441 (428—OH)，171 ($C_9H_{15}O_3^+$)，169 ($C_9H_{14}O_3^+$)，142 ($C_8H_{14}O_2^+$)。

甙Ⅲ水解 甙Ⅲ40毫克用2N 50%甲醇盐酸回流水解3小时半，按常法处理，甙元部分薄层析展开剂②、④，显色剂①示有5—6个斑点，糖部分经纸层析检查，展开剂⑤显色剂②与标准品葡萄糖，鼠李糖对照一致。

甙Ⅲ的乙酰化 甙Ⅲ200毫克按常法乙酰化硅胶柱层析，石油醚-乙酸乙酯(1:1)洗脱，甲醇重结晶得Ⅲa，mp 217—220°C，元素分析 $C_{65}H_{92}O_{28} \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ，计算值(%)，C 58.69, H 6.99, 实验值(%)，C 58.68, H 6.05, IR $\nu_{max}^{石腊糊}$ cm⁻¹：3500(OH)，1745, 1230 (OAc)，970, 900, 830, MS m/e M⁺=1320 ($C_{65}H_{92}O_{28}^+$)，471 ($C_{29}H_{43}O_5^+$)，470 ($C_{29}H_{42}O_5^+$)，453 ($C_{29}H_{41}O_4^+$)，452 ($C_{29}H_{40}O_5^+$)，213 ($C_{11}H_{17}O_4^+$)，211 ($C_{11}H_{15}O_4^+$)，184 ($C_{10}H_{16}O_3^+$)，171 ($C_9H_{15}O_3^+$)，169 ($C_9H_{14}O_3^+$)，142 ($C_8H_{14}O_2^+$) 和849, 331, 273。

甙Ⅲ乙酰化物由兰州化工研究院陈能煜同志帮助测质谱，其它质谱，核磁共振谱，红外光谱及元素分析均由我室物理仪器组帮助测定，李运昌，张玉童采集样品，杨崇仁，李恒同志给予协助均此致谢！

参 考 文 献

[1] Levy, G.C., et al., 1972, ¹³C NMR for organic chemists, Wiley Interscience, New York, ch. 2,

p. 22.

- [2] Fukuda, N. et al., 1981; Steroid saponins and sapogenins of underground parts of trillium kamtschaticum pall. IV. *Chem Pharm Bull.* 29(2), 325-335.
- [3] Kawasaki, T. et al., 1962; Structures of dioscin, gracillin and kikuba saponin. *Chem Pharm Bull.* 10 (7): 704.
- [4] Tschesche, R. et al., 1978; Steroidal saponins of costus speciosus, *Phytochemistry*. 17 (10), 1782.
- [5] 陈昌祥等, 1983; 滇产植物皂素成分的研究V I., 云南植物研究, 5 (1): 91。
- [6] 陈昌祥等, 1983; 滇产植物皂素成分的研究VI., 云南植物研究, 5 (2): 219。

STUDIES ON THE SAPONIN COMPONENTS OF PLANTS IN YUNNAN X.

TWO NEW STEROIDAL SAPONINS OF PARIS AXIALIS H. LI. (I)

Chen Changxiang and Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract

Two new steroidal glycosides, pennogenin-3-O- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 3)[α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 2)]- β -D-glucopyranoside (I), 24 α -hydroxyl-pennogenin-3-O- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 3)[α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 2)]- β -D-glucopyranoside (III), and diosgenin-3-O- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 3)[α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 2)]- β -D-glucopyranoside (II) were isolated from dried rhizoma of *Paris axialis* H. Li, which is new species in Yunnan. Their structures were determined by means of the spectral analysis(^{13}C NMR and MS). The sapogenin of (I) was elucidated as 24 α -hydroxyl-pennogenin and it is a new sapogenin. It is interesting that all of them have same glycosyl groups and is only different in aglycone moiety.