

滇产植物皂素成分的研究

VI. 滇重楼皂甙 (2)

陈昌祥 张玉童* 周俊

(中国科学院昆明植物研究所,*云南白药厂)

摘 要

从滇重楼干根粉中分离出三个甙体皂甙, 鉴定为薯芋皂甙元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖(1→2)- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 V, 偏诺皂甙元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖(1→2)- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 VI, 偏诺皂甙元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖(1→4)- α -L-鼠李吡喃糖(1→4)-[α -L-鼠李吡喃糖(1→2)]- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 VII。皂甙 VI 和 VII 已显示出有趣的生理活性。

前文报道了从滇重楼 [*Paris polyphylla* Sm. var. *yunnanesis* (Fr.) H-M.] 根粉中分离鉴定了重楼甙体皂甙 I、II、III 和 β -蜕皮激素 IV^[1]。本文继续报告我们对滇重楼皂甙的部分研究结果。

滇重楼的根茎由于生境不同而有差异, 生长于比较干燥地区的植株, 其根茎断面洁白, 商品称粉质重楼; 生长于潮湿多雨密林下的植株, 根茎断面微黄色, 切片晒干后微黄透明, 称胶质重楼。后者虽产量较多, 但商业部门收购甚少。本次研究为滇重楼胶质样品, 其目的在于了解胶质重楼是否可以代替粉质重楼使用; 另一目的是用生理活性追踪方法寻找活性成分。从胶质重楼根粉中我们分离鉴定了六个甙体成分, 其中甙 I、II 及 β -蜕皮激素 IV 均与前文报道的粉质重楼成分一致^[1], 另外三个甙体成分为重楼皂甙 V、VI 和 VII。

甙 V: 从甲醇中得无色针晶。mp 265—296°C (分解), $[\alpha]_D^{25}$ -103.6° (C=0.56, 甲醇)。IR 示有 25D-螺甙烷边链。V 经酸水解后得薯芋皂甙元 (diosgenin), D-葡萄糖和 L-鼠李糖。用甙 I 部分水解所得薯芋次甙 A 与 V 对比, mp、IR 和 TLC 均一致。V 全乙酰化物与文献报道薯芋次甙 A 的全乙酰化物¹H NMR 数据一致^[2], 从而证明皂甙 V 为薯芋次甙 A。

甙 VI: 甲醇结晶为无色针晶。mp 261—264°C (分解), $[\alpha]_D^{25}$ -104.9° (C=0.7, 甲醇), IR 示有 25D-螺甙烷的边链。VI 经酸水解得偏诺皂甙元 (pennogenin), D-葡萄糖和 L-鼠李糖, 还得到泌索皂甙元 (bethogenin) 和鉴定出克里托皂甙元 (kryptogenin)。据 Marker 等学者报道, 由偏诺皂甙经水解后能生成泌索皂甙元、克里托皂甙元和偏诺

皂甙元。又根据我们分别测定偏诺皂甙元和甙Ⅵ的 ^{13}C NMR,发现甙Ⅵ的甙元部分的化学位移值与偏诺皂甙元的化学位移值一致(表1),故Ⅵ的甙元为偏诺皂甙元。Ⅵ部分水解得仅含一分子葡萄糖的甙,该次甙mp和旋光与文献值一致^[2],甙Ⅵ与其次甙的分子旋光差为 $\Delta[\text{M}]_D-63.6^\circ$,说明与葡萄糖相连的鼠李糖构型为 α -型^[4],Ⅵ甲基化物和乙酰化物的mp和 ^1H NMR均与文献值一致^[2],Ⅵ的 ^{13}C NMR糖部份的化学位移值与甙Ⅴ糖部份的化学位移值相同(表2),从而证明Ⅵ为偏诺皂甙元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖-(1 \rightarrow 2)- β -D-葡萄吡喃糖甙。

甙Ⅶ:在甲醇中为无色针晶。mp 260-262 $^\circ\text{C}$ (分解), $[\alpha]_D^{25}-131.4^\circ$ ($\text{C}=0.7$,甲醇),IR示有25D-螺甾烷的边链。Ⅶ经水解其甙元与Ⅵ的甙元一致,糖为D-葡萄糖和L-鼠李糖。Ⅶ的 ^{13}C NMR甙元部分与Ⅵ的甙元部分的化学位移值相同(表2),糖部份的化学位移值与甙Ⅰ糖部份的化学位移值相同,所以Ⅶ的化学结构为偏诺皂甙元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖-(1 \rightarrow 4)- α -L-鼠李吡喃糖-(1 \rightarrow 4)-[α -L-鼠李吡喃糖-(1 \rightarrow 2)]- β -D-葡萄吡喃糖甙。

皂甙分离方法与前文基本相同^[1]。从柱层析及高效薄层分析(HPTLC)表明粉质重楼与胶质重楼的甙体化学成分是基本一致的。生理活性追踪表明,Ⅵ及Ⅶ有很强而又有趣的生理活性。

表1

甙元的 ^{13}C NMR化学位移(ppm)

	pennogenin	Ⅵ	Ⅶ		pennogenin	Ⅵ	Ⅶ
1	37.8	37.5	37.6	15	32.1	32.3	32.3
2	32.1	30.4	30.4	16	90.1	90.1	90.1
3	71.2	77.8	77.6	17	90.1	90.1	90.1
4	43.4	39.8	40.0	18	17.3	17.1	17.1
5	141.9	140.8	140.8	19	19.6	19.4	19.4
6	120.9	121.7	121.8	20	44.7	44.7	44.7
7	32.3	32.3	32.3	21	9.6	9.7	9.6
8	31.7	32.1	32.1	22	109.8	109.8	109.8
9	50.3	50.1	50.2	23	31.7	32.1	32.1
10	37.0	37.1	37.1	24	28.8	28.6	28.7
11	21.0	20.9	20.9	25	30.4	30.1	30.4
12	37.8	37.5	37.6	26	66.7	66.7	66.7
13	45.1	45.0	45.0	27	17.3	17.3	17.3
14	53.0	53.0	53.0				

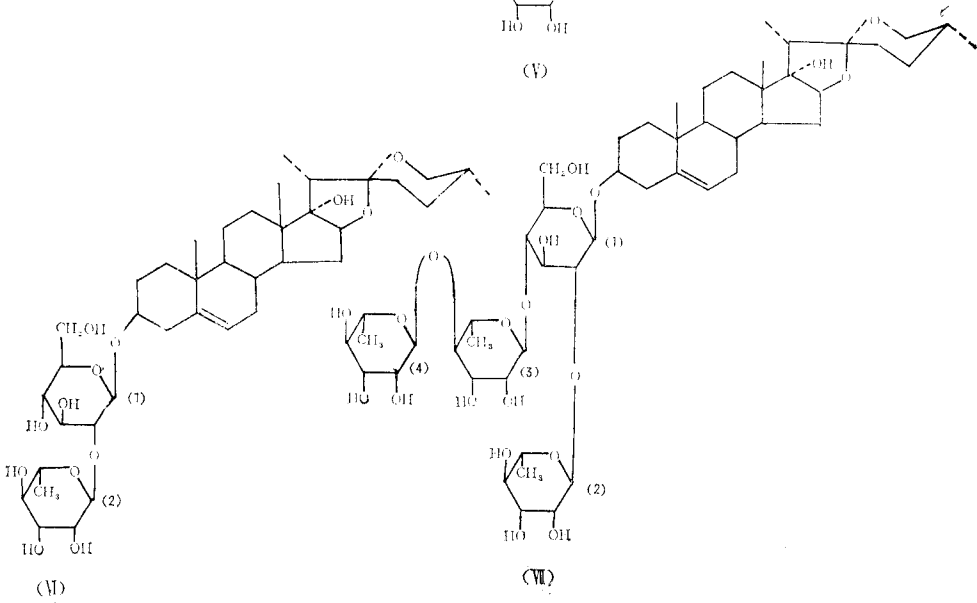
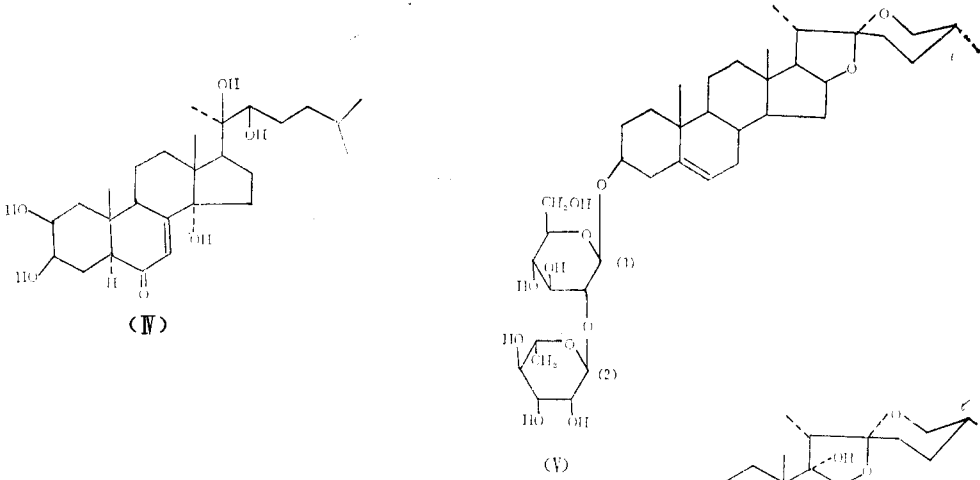
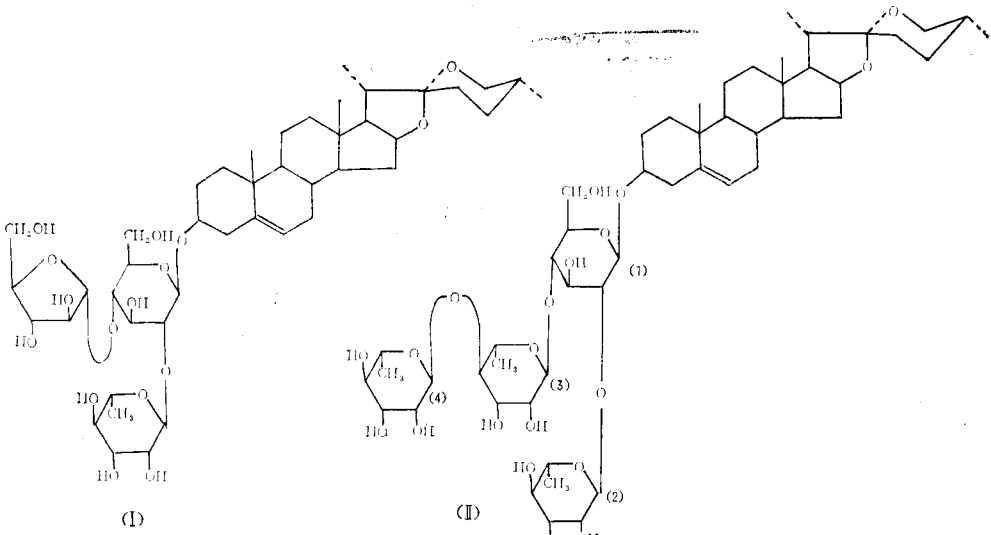


表2 糖的¹³C NMR化学位移 (ppm)

糖	碳	薯芋次忒A	VI	I	VI	
glc.	1	100.2	100.2	100.3	100.3	
	2	79.4	79.4	78.1	78.1	
	3	77.9	77.8	77.7	77.6	
	4	71.6	71.7	78.0	78.1	
	(1)	5	77.9	77.8	76.8	76.7
	6	62.5	62.5	61.1	61.0	
rha.	1	101.9	101.9	102.1	102.1	
	2	72.3	72.4	72.4	72.3	
	3	72.7	72.7	72.7	72.7	
	4	73.9	74.0	74.0	73.9	
	(2)	5	69.3	69.3	69.4	69.4
	6	18.5	18.5	18.5	18.5	
rha.	1			103.1	103.0	
	2			72.7	72.7	
	3			72.7	72.7	
	4			80.3	80.3	
	(3)	5		70.2	70.2	
	6			18.3	18.3	
rha.	1			102.1	102.1	
	2			72.4	72.3	
	3			72.7	72.7	
	4			74.0	73.9	
	(4)	5		69.4	69.4	
	6			18.7	18.7	

实 验 部 分

熔点用微量熔点仪测定 (未校正); 红外光谱用IR-450仪测定; ¹H NMR用 Brucker WH-90, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标; ¹³C NMR 各化合物均在22.62 MHz WH-90 PFT 核磁共振仪上测定其宽带去偶谱, C₆D₆N 为溶剂, 浓度 100—150mg/ml, 谱宽 4700Hz 8K 取数点, 脉冲间隔 2秒。柱层硅胶: 上海五四农场生产 (100—200目)。TLC 硅胶G: 青岛海洋化工研究所生产。展开剂: ①氯仿-甲醇-水 (7 : 3 : 0.5), ②氯仿-乙醇 (8 : 2), ③正己烷-乙酸乙酯 (1 : 1), ④石油醚-乙酸乙酯 (6 : 4), ⑤正丁醇-醋酸-水 (4 : 1 : 5)。HPTLC: (Merck) R_p-18, 甲醇-水 (8 : 2,

9 : 1)。

甙 V: 从甲醇中结晶为无色针状。mp 265—269°C (分解); $[\alpha]_D^{25} - 103.6^\circ$ (C = 0.56, 甲醇); $IR \nu_{max}^{KBr} \text{cm}^{-1}$ 3600—3200(OH)、980、920、900、870 (900 > 920 25D-螺甙烷边链); 元素分析: $C_{39}H_{62}O_{12} \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, 计算值 (%), C 62.45、H 8.73, 实验值 (%), C 62.41、H 8.72。

V 的水解: V 50 毫克用 1.7N 盐酸 50% 甲醇水液回流水解三小时后按常法处理。TLC: 展开剂③、④, R_f 值与 diosgenin 一致。糖纸层析展开剂⑤, 鉴定为 D-葡萄糖和 L-鼠李糖。

V 全乙酰化物: 吡啶-醋酐 (1 : 1 v/v) 按常法回流三小时后处理。经硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯 (6 : 4) 洗脱部分, 经甲醇重结晶得无色针晶。mp 214—216°C; $[\alpha]_D^{25} - 60.0^\circ$ (C = 0.7、氯仿); IR 无羟基吸收峰; 1H NMR: 0.79 (3H、s、18- CH_3), 1.02 (3H、s、19- CH_3), 1.20 (3H、d、J = 5.9Hz、鼠李糖 6- CH_3), 1.99—2.15 (18H、AcO × 6), 3.40 (2H、m、 C_{26} - H_2), 4.51 (1H、d、J = 7Hz 葡萄糖 C_1 -H), 4.79 (1H、d、J = 1.8Hz 鼠李糖 C_1 -H)。

I 的部分水解: 3 克甙 I 用 0.4N 硫酸 50% 乙醇水液 200 毫升回流水解一小时后按常法处理, 经硅胶柱层析, 用氯仿-甲醇-水 (8 : 2 : 0.1) 洗脱, 甲醇重结晶得薯芋皂甙 A, mp 265—269°C。

V 和上述薯芋次甙 A 的混合熔点不下降。薄层层析: 展开剂①、②, R_f 值均一致。红外相同。

VI: 从甲醇中无色针晶。mp 261—264°C (分解); $[\alpha]_D^{25} - 104.9^\circ$ (C = 0.7, 甲醇); $IR \nu_{max}^{KBr} \text{cm}^{-1}$ 3600—3200 (OH)、980、920、901、891、(901 > 920 25D-螺甙烷的边链); 元素分析: $C_{39}H_{62}O_{13} \cdot H_2O$, 计算值 (%), C 61.88、H 8.52, 实验值 (%), C 61.77、H 8.62。

VI 水解: 2.1 克 VI 用 2N 盐酸 50% 甲醇水液回流水解二小时后按常法处理, 经硅胶柱层析, 从石油醚-乙酸乙酯 (5 : 2) 部分得到泌索皂甙元、从 (2 : 1) 部分得到偏诺皂甙元、从 (1 : 1) 部分用薄层鉴定出微量的克里托甙元。

泌索皂甙元: 在甲醇中无色针晶。mp 150—152°C; $[\alpha]_D^{25} - 100^\circ$ (C = 0.6, 氯仿); 元素分析: $C_{28}H_{44}O_4$, 计算值 (%), C 75.64、H 9.97, 实验值 (%), C 75.36、H 10.02。

偏诺皂甙元: 在甲醇中无色针晶。mp 234—235°C; $[\alpha]_D^{25} - 104.4^\circ$ (C = 0.9, 氯仿); 元素分析: $C_{27}H_{42}O_4$, 计算值 (%), C 75.31、H 9.83, 实验值 (%), C 75.45、H 9.89。 1H NMR: 0.82 (3H、s、18- CH_3), 0.90 (3H、d、J = 7Hz、21- CH_3), 1.02 (3H、s、19- CH_3), 3.48 (2H、宽、26- H_2), 3.95 (1H、t、J = 7Hz、 C_{16} -H), 5.37 (1H、d、 C_6 -H)。

VI 乙酰化物: 常法, 在甲醇中为无色针晶。mp 204—205°C, $[\alpha]_D^{25} - 52.5^\circ$ (C = 0.4, 氯仿), 1H NMR: 0.82 (3H、s、18- CH_3), 0.90 (3H、d、J = 7Hz、 C_{21} - CH_3), 1.02 (3H、s、19- CH_3), 1.19 (3H、J = 6Hz、鼠李糖 C_6 - CH_3), 1.99—2.13 (18H、AcO × 6), 3.98 (1H、J = 6Hz、 C_{16} -H), 4.59 (1H、d、J = 7Hz 葡

葡萄糖 C_1-H), 4.96 (1H, d, $J=1.8\text{Hz}$ 、鼠李糖 C_1-H)。元素分析: $C_{51}H_{74}O_{19} \cdot \frac{1}{2}H_2O$, 计算值(%), C 61.26、H 7.51, 实验值(%), C 61.20、H 7.54。

Ⅵ甲基化物: 在甲醇中无色针晶。mp 208—210°C, 1H NMR: 1.24 (3H, d, $J=6.5\text{Hz}$ 鼠李糖 6- CH_3), 4.35 (1H, d, $J=7.6\text{Hz}$ 、葡萄糖 C_1-H), 5.24 (1H, d, $J=1.5\text{Hz}$ 、鼠李糖 C_1-H)。

Ⅵ的部分水解: 600毫克Ⅵ在0.5N硫酸50%乙醇水液中水解35分钟, 常法处理。经硅胶柱层析, 用氯仿-甲醇-水 (8:2:0.1 v/v) 洗脱得到仅含一分子葡萄糖的次甙。mp 268—271°C (水解)、 $[\alpha]_D^{25}-120^\circ$ (C=0.6, 甲醇) $[M]_D-711.6^\circ$

甙Ⅵ: 从甲醇中得无色针晶。mp 260—262°C (分解)、 $[\alpha]_D^{25}-131.4^\circ$ (C=0.7, 甲醇)、 $IR \nu_{max}^{KBr} \text{cm}^{-1}$ 3300—3500 (OH)、980、919、901、890、(901>919)25D-螺甙烷的边链)。元素分析: $C_{51}H_{82}O_{21} \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$, 计算值(%), C 56.91、H 8.16, 实验值(%), C 56.85、H 8.10。

Ⅵ水解: 20毫克Ⅵ用1.7N盐酸50%甲醇水液10毫升回流水解四小时, 常法处理。薄层鉴定为偏诺皂甙元。纸层鉴定糖为D-葡萄糖和L-鼠李糖。

Ⅵ甲基化物: 按 Hakomori 法得全甲基化物熔点与文献一致。

Ⅵ的 ^{13}C NMR 进一步证明甙元为偏诺皂甙元, 糖部分与甙Ⅰ糖部分的化学位移完全相同。

本室物理仪器组做仪器测定和元素分析。云南白药厂做药理实验。本所分类室李恒同志参加植物分类讨论均此致谢。

参 考 文 献

- [1] 陈昌祥、周俊, 1981: 滇产植物素成分的研究Ⅴ. 滇重楼甙体皂素和 β -蜕皮激素 云南植物研究 3(1): 89—93.
- [2] Tsukamoto et al., 1956; *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo) 4:35.
Nohara T. et al., 1975; *Chem. Pharm. Bull.* 23(4): 872.
- [3] Marker R. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 69: 2386(1947), 65: 1248(1943), 65: 1205(1943)
- [4] Kimvra M. et al., 1968; *Chem. Pharm. Bull.* 16: 1228.

STUDLES ON THE SAPONIN COMPONENTS OF PLANTS IN YUNNAN

VI. STESOID GLYCOSIDES OF *PARIS POLYPHYLLA* SM. VAR. *YUNNANENSIS* (FR.) H—M. (2)

Chen Changxiang, Zhang Yutong* and Zhou Jun
(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica.* Yunnan Paiyao Factory*)

Abstract

Three steroidal saponins were isolated from dried rhizoma of *Paris polyphylla* Sm. var. *yunnanensis* (Fr.) H—M. and were identified as diosgenin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside V, pennogenin 3-O- α -L-rhamno-pyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside VI, pennogenin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 4)- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-[α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 2)]- β -D-glucopyramnoside VII, respectively. VI and VII, have shown interesting biological activity.