

## 滇产植物皂素成分的研究

### Ⅸ. 心不甘中甾体皂甙元的分离和结构鉴定 (1)

杨仁洲 陈昆昌 寸富兰\* 朱小琪

(中国科学院昆明植物研究所)

心不甘系百合科植物橙花开口箭 (*Tupistra aurantiaca* Wall et Backer), 云南民间用其根治疗胃痛等。心不甘根的粗甙盐酸水解后、总甙元经硅胶柱层析先后得到六个甙元 (A→F)。甙元 A 和 B 经红外、质谱及核磁共振氢谱鉴定分别为已知的 3-epiruscogenin (1) 和 3-epi-neoruscogenin (2)。甙元 C (tupisgenin) 和甙元 D (aurantigenin) 为新化合物, 它们的化学结构经红外、质谱、核磁共振氢谱和<sup>13</sup>C 核磁共振谱鉴定分别推定为 (20s, 22s, 25s)-22, 25-epoxy-5-furosten-1β, 3α, 26-triol (3) 和 (25s)-spirost-5-en-1β, 3α, 25-triol (4)。

心不甘系百合科植物橙花开口箭 (*Tupistra aurantiaca* Wall et Backer), 云南民间用其根治疗胃痛等。心不甘根的甲醇抽出物浓缩后用醋酸乙酯萃取除去游离甙元后正丁醇提取得到粗甙, 粗甙用盐酸水解、醋酸乙酯萃取总甙元, 甙元部分经硅胶柱层析, 以氯仿和含 1—4% 甲醇的氯仿液相继洗脱先后得到甙元 A—F 共六个化合物。本文报告甙元 A、B、C 和 D 的分离及结构鉴定。

**甙元 A** mp 191—3°C, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub> (M<sup>+</sup>=430), 其 IR 和 <sup>1</sup>H NMR 谱示具有 25R-螺甾环结构 [ν<sub>max</sub><sup>nujol</sup> cm<sup>-1</sup>: 963, 944, 922<902; δ 0.78 (3H, d, J=6, 27-Me), 0.97 (3H, d, J=6, 21-Me), 3.46 (2H, m, 26-H<sub>2</sub>)]<sup>[1, 2]</sup>。甙元 A 经常法乙酰化后得到二乙酸酯衍生物, mp 185—187°C, C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub> (M<sup>+</sup>=514)。甙元 A 及其二乙酸酯与文献报道的 3-epiruscogenin 及其二乙酸酯的 mp 数据相近, MS 和 <sup>1</sup>H NMR 数据 (见实验部分) 相符<sup>[3]</sup>, 推定为 3-epiruscogenin (1)。

**甙元 B** mp 216—218°C, C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> (M<sup>+</sup>=428), 其 IR 和 <sup>1</sup>H NMR 谱示具有 △<sup>25(27)</sup> 螺甾环 [ν<sub>max</sub><sup>nujol</sup> cm<sup>-1</sup>: 977, 960, 921, 895 (螺环), 875 (末端双键); δ 4.78 (2H, bs, W<sub>1/2</sub>=8, C=CH<sub>2</sub>)]。甙元 B 经常法乙酰化得二乙酸酯衍生物, C<sub>31</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub> (M<sup>+</sup>=512)。甙元 B 及其二乙酸酯的 IR、MS 和 <sup>1</sup>H NMR 数据 (见实验) 与文献报道的 3-epi-neoruscogenin<sup>[3]</sup> 有关数据相符, 唯熔点比文献值 (mp 167—169°) 偏高较多, 可能是由于结晶条件差异所致。据上述分析, 甙元 B 推定为 3-epi-neoruscogenin (2)。

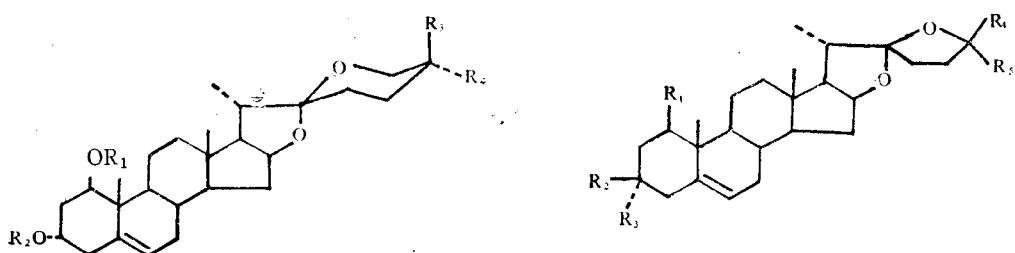
**甙元 C** mp 265—266°C, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub> (M<sup>+</sup>=446), 其 IR 谱示有螺甾环 (ν<sub>max</sub><sup>nujol</sup> cm<sup>-1</sup>: 967, 913, 893, 860), <sup>1</sup>H NMR 谱示分子中有四个甲基、1β、3α-羟基、—OCH<sub>2</sub>— 及

本文于 1983 年 3 月 1 日收到。

\* 曲靖地区药检所

$\triangle^5$ 存在 [ $\delta$  0.81, 1.04, 1.16 (各3H, s), 0.99 (3H, d,  $J = 7$ ), 3.75 (1H, dd,  $J = 10.5, 5.5$ , 1 $\alpha$ -H), 4.05 (1H, m,  $W_{1/2} = 8$ , 3 $\beta$ -H), 3.30, 3.52 (各1H, d,  $J = 12$ , 26-H<sub>2</sub>), 5.60 (1H, m, 6-H)]。其MS和<sup>13</sup>C NMR谱指示其F环结构与武元A及B不同 [m/e: 155 (基峰), C<sub>22</sub> $\delta$  120.2 ppm], 武元C常法乙酰化可得到三乙酸酯衍生物, <sup>1</sup>H NMR谱中除1 $\alpha$ 、3 $\beta$ -H向低场位移外, 原 $\delta$  3.30, 3.52的一组双二重峰也明显向低场位移至 $\delta$  3.92、4.19 ppm处, 表明武元C的F环结构与nuatigenin (5)和(25R)-nuatigenin (6)类似为五元环氧结构。比较武元C、(5)和(6)的<sup>1</sup>H NMR谱 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>N, TMS) 的27-Me及26-H<sub>2</sub>的 $\delta$ 值: 1.34 (C), 1.35 (5), 1.58 (6) (27-Me, 均为单峰), 3.83 (bs, C), 3.82 (s, 5), 3.7 (s, 6), 可以看出武元C的27-Me的构型与nuatigenin (5)相同<sup>[4]</sup>。因此, 武元C (tupisigenin, 3)的化学结构为 (20s、22s、25s)-22-, 25-epoxy-5-furosten-1 $\beta$ 、3 $\alpha$ 、26-triol。

**武元D** mp 215—217°C, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub> ( $M^+ = 446$ ), MS谱示F环有羟基取代 (m/e: 155), 其IR谱示F环结构与isoreineckiagenin相似 ( $\nu_{max}^{nuat}: 975, 938, 913 < 891$ )<sup>[5]</sup>, <sup>1</sup>H NMR谱示除有1 $\beta$ 、3 $\alpha$ -羟基和 $\triangle^5$  [ $\delta$  3.78 (1H, m, 1 $\alpha$ -H), 4.08 (1H, m,  $W_{1/2} = 8$ , 3 $\beta$ -H), 5.58 (1H, m, 6-H)]外, 其27-Me比武元A明显移向低场 ( $\delta$  1.12 ppm) 并呈单峰。比较武元D和25位有羟基取代的isoreineckiagenin (25s) 及reineckiagenin (25R)的27-Me的 $\delta$ 值: 1.12 (D), 1.07 (25s), 1.27 (25R), 表明武元D的27-Me构型与isoreineckiagenin相同。此外, 比较武元D和diosgenin的<sup>13</sup>C NMR谱δC20—27: 42.0, 15.0, 109.5, 27.8, 33.7, 65.9, 69.7, 26.8 ppm (D, in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>N) (42.3, 14.9, 109.3, 32.2, 29.5, 30.8, 67.2, 17.2, diosgenin, in C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>N)<sup>[6]</sup>, 除发现武元D C<sub>25</sub>的 $\delta$ 值低场位移至65.9 ppm外, C<sub>23</sub>, C<sub>24</sub>和C<sub>26</sub>分别移位-4.4, +4.2和+2.5 ppm,  $\alpha$ -效应支持25-OH为竖键构型。综上所述, 武元D (aurantigenin, 4)的化学结构为 (25s)-spirost-5-en-1 $\beta$ 、3 $\alpha$ 、25-triol。



1.  $R_1=R_2=R_3=H, R_4=CH_3$
2.  $R_1=R_2=H, R_3, R_4=CH_2$
4.  $R_1=R_2=H, R_3=OH, R_4=CH_3$

3.  $R_1=R_3=OH, R_2=H, R_4=CH_3, R_5=CH_2OH$
5.  $R_1=R_3=H, R_2=OH, R_4=CH_3, R_5=CH_2OH$
6.  $R_1=R_3=H, R_2=OH, R_4=CH_2OH, R_5=CH_3$

## 实 验

各化合物熔点均在微量熔点测定仪上测定(未校正)。红外光谱用石腊糊涂片法在IR-450型仪上测定。<sup>1</sup>H NMR谱用CDCl<sub>3</sub>或C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N为溶剂, TMS为内标, ( $\delta$ 值, J值Hz), 在WH-90型仪上测定。<sup>13</sup>C NMR谱用C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N或CDCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH为溶剂, TMS内标, 22.63MHz下测定。

**1. 提取和分离** 心不甘根采自云南省曲靖地区。根粉1kg加甲醇热回流提取, 甲醇提取液减压浓缩后加醋酸乙酯萃取, 水液部份再用正丁醇抽提多次, 正丁醇提取部份减压回收正丁醇后得粗皂甙。粗甙用甲醇-水(1:1)溶解, 7%盐酸水浴上水解4小时, 减压蒸除甲醇后加入醋酸乙酯提取(4次, 200ml/次), 醋酸乙酯液用2%NaHCO<sub>3</sub>溶液和水洗至中性后干燥, 回收溶剂得总甙元(约11g)。总甙元以氯仿溶解经硅胶柱层析, 氯仿和含1—4%甲醇的氯仿为洗脱剂依次洗脱先后得到甙元A(约100mg), B(约250mg), C(约30mg), D(约60mg), E(约30mg)和F(约60mg)。

**2. 甙元A** 自甲醇中得无色针晶, mp 191—193°C, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>, IR  $\nu_{max}^{nujol\text{cm}^{-1}}$ : 963, 944, 922<902; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$ ): 0.79 (3H, s, 18-Me), 0.78 (3H, d, J=6, 27-Me), 0.97 (3H, d, J=6, 21-Me), 1.04 (3H, s, 19-Me), 3.46 (2H, m, 26-H<sub>2</sub>), 3.74 (1H, dd, J=10.5, 5.5, 1 $\alpha$ -H), 4.04 (1H, m, W<sub>1/2</sub>=8, 3 $\beta$ -H), 4.36 (1H, m, 16 $\alpha$ -H), 5.56 (1H, m, 6-H)。MS m/e: 430(M<sup>+</sup>), 412, 316, 298, 139 (C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sup>+</sup>, 基峰)。

甙元A用醋酸酐-吡啶常法乙酰化, 产物自甲醇中得无色片状结晶, mp 185—187°C, C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub> (M<sup>+</sup>=514)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$ ): 0.79 (3H, s, 18-Me), 0.78 (3H, d, J=7, 27-Me), 0.97 (3H, d, J=6.5, 21-Me), 1.13 (3H, s, 19-Me), 2.02, 2.03 (各3H, s, 2×OAc), 3.35—3.49 (2H, m, 26-H<sub>2</sub>), 4.42 (1H, m, 16 $\alpha$ -H), 4.88—5.08 (2H, m, 1 $\alpha$ +3 $\beta$ -H), 5.47 (1H, m, 6-H)。

**3. 甙元B** 自甲醇中得无色针晶, mp 216—218°C, C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>, IR  $\nu_{max}^{nujol\text{cm}^{-1}}$ : 977, 960, 921, 895, 875。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$ ): 0.80 (3H, s, 18-Me), 0.97 (3H, d, J=6.5, 21-Me), 1.03 (3H, s, 19-Me), 3.75—4.00 (2H, m, 1 $\alpha$ -H+26-H<sub>2</sub>), 4.07 (1H, m, W<sub>1/2</sub>=8, 3 $\beta$ -H), 4.30 (1H, d, J=12, 26-H<sub>a</sub>), 4.43 (1H, m, 16 $\alpha$ -H), 4.78 (2H, bs, W<sub>1/2</sub>=8, C=CH<sub>2</sub>), 5.53 (1H, m, 6-H)。MS m/e: 428 (M<sup>+</sup>), 410, 316, 298, 137 (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sup>+</sup>)。

甙元B经醋酐-吡啶乙酰化, 产物自醋酸乙酯中得无色结晶, mp 186—188°C, C<sub>31</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub> (M<sup>+</sup>=512)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$ ): 0.80 (3H, s, 18-Me), 0.97 (3H, d, J=6.5, 21-Me), 1.13 (3H, s, 19-Me), 4.88—510 (2H, m, 1 $\alpha$ +3 $\beta$ -H), 4.80 (2H, bs, C=CH<sub>2</sub>), 5.53 (1H, m, 6-H)。

**4. 甙元C** 自甲醇中得无色针晶, mp 265—266°C, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>, IR  $\nu_{max}^{nujol\text{cm}^{-1}}$ : 967, 913, 893, 860。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$ ): 0.81 (3H, s, 18-Me), 0.99 (3H, d, J=7, 21-Me), 1.04 (3H, s, 19-Me), 1.16 (3H, s, 27-Me),

3.30, 3.52 (各1H, d,  $J=12$ , 26—H<sub>2</sub>), 3.75 (1H, dd,  $J=10.5$ , 5.5, 1 $\alpha$ —H), 4.05 (1H, m,  $W_{1/2}=8$ , 3 $\beta$ —H), 4.46 (1H, m, 16 $\alpha$ —H), 5.60 (1H, m, 6—H)。<sup>1</sup>H NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, TMS,  $\delta$ ): 0.91 (3H, s, 18—Me), 1.06 (3H, d,  $J=7$ , 21—Me), 1.34 (6H, s, 19+27—Me), 3.83 (2H, s, 26—H<sub>2</sub>)。MS m/e: 446 (M<sup>+</sup>), 428, 416, 415, 316, 298, 155。

甙元C经醋酐-吡啶乙酰化得三乙酸酯衍生物，多种溶剂均未能使其结晶，C<sub>33</sub>H<sub>48</sub>O<sub>8</sub> (M<sup>+</sup>=572)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$ ): 0.78 (3H, s, 18—Me), 0.97 (3H, d,  $J=7$ , 21—Me), 1.13 (3H, s, 19—Me), 1.17 (3H, s, 27—Me), 2.02, 2.03, 2.09 (各3H, s, 3×OAc), 3.92, 4.19, (各1H, d,  $J=10.6$ , 26—H<sub>2</sub>), 4.88—5.08 (2H, m, 1 $\alpha$ +3 $\beta$ —H), 5.50 (1H, m, 6—H)。

**5.甙元D** 自甲醇中得无色针晶，mp 215—217°C, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>。IR  $\nu_{max}^{cm^{-1}}$ : 975, 938, 913, 891。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$ ): 0.81 (3H, s, 18—Me), 1.02 (3H, d,  $J=7$ , 21—Me), 1.04 (3H, s, 19—Me), 1.12 (3H, s, 27—Me), 3.31 (1H, dd,  $J=11.7$ , 2, 26—He), 3.75 (1H, d,  $J=11.7$ , 26—Ha), 3.78 (1H, m, 1 $\alpha$ —H), 4.08 (1H, m,  $W_{1/2}=8$ , 3 $\beta$ —H), 4.39 (1H, m, 16 $\alpha$ —H), 5.58 (1H, m, 6—H)。MS m/e: 446 (M<sup>+</sup>), 428, 416, 415, 358, 340, 316, 298, 155。

甙元D经醋酐-吡啶乙酰化得三乙酸酯衍生物，多种溶剂均未能使结晶，C<sub>33</sub>H<sub>48</sub>O<sub>8</sub> (M<sup>+</sup>=572)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS,  $\delta$ ): 0.80 (3H, s, 18—Me), 0.97 (3H, d,  $J=6.5$ , 21—Me), 1.13 (3H, s, 19—Me), 1.38 (3H, s, 27—Me), 2.03, 2.04 (共9H, s, 3×OAc), 3.54, 4.04 (各1H, d,  $J=11.7$ , 26—H<sub>2</sub>), 4.88—5.08 (2H, m, 1 $\alpha$ +3 $\beta$ —H), 5.47 (1H, m, 6—H)。

致谢 本工作得到周俊副教授的支持和帮助。本室仪器组作IR、<sup>1</sup>H NMR和<sup>13</sup>C NMR测试。MS谱系由广西药物所濮全龙同志和我室仪器组测试。

### 参 考 文 献

- [1] Tori, K. et al., 1982: *Steroids* 39(1), 73.
- [2] Rothman, E. S. et al., 1952: *J. Am. Chem. Soc.* 74: 4013.
- [3] Takahira, M. et al., 1978: *Tetr. Lett.*, 2964. *ibid.* 1977: 3647. *Yakugaku Zasshi*, 1979: *ibid.* 99 (3):264.
- [4] Tschesche, R. und Führer W., 1978: *Chem. Ber.*, 111, 3300.
- [5] Takeda, K. et al., 1963: *Tetrahedron*. 19: 759.
- [6] Tori, K. et al., 1981: *Tetr. Lett.*, 22(25): 2405.

## STUDIES ON THE SAPONIN COMPONENTS OF PLANTS IN YUNNAN IX. ISOLATION AND STRUCTURAL ELUCIDATION OF SPIROSTANE SAPOPENINS FROM *TUPISTR A AURANTIACA*(1)

Yang Renzhou, Cheng Kunchang, Cun Fulan and Zhu Xiaoqi  
(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

### Abstract

The roots of *Tupistra aurantiaca* Wall et Backer is a folk medicine for treating stomachache in Yunnan. Six spirostane sapogenins (A—F) were obtained from crude sapogenin by column chromatography. Sapogenin A and B were identified as 3-epiruscogenin (1) and 3-epi-neoruscogenin (2) respectively. Sapogenin C (tupisgenin) and D (aurantigenin) are new compounds, the structures of them have been suggested as (20s, 22s, 25s)-22, 25-epoxy-5-furosten-1 $\beta$ , 3 $\alpha$ , 26-triol (3) and (25s)-spirost-5-en-1 $\beta$ , 3 $\alpha$ , 25-triol (4) respectively, based on the analysis of IR, MS,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra.