

通光藤甙元甲的化学结构*

周 俊 杨崇仁 杨仁洲

(中国科学院昆明植物研究所植物化学研究室)

摘 要

通光藤 [*Marsdenia tenacissima* (Roxb.) Wight et Arn.] 为云南民间抗癌药用植物。从其藤茎提取的粗甙经水解、皂化后得到一个新的主要甙元, 称通光藤甙元甲 (tenacigenin A)。

通光藤甙元甲分子式 $C_{21}H_{32}O_5$, 熔点 255—260°C, 属 C_{21} -甙体化合物, 能用常法制得二乙酰化合物 (III), 三乙酰化合物 (IV) 需在剧烈条件下才能得到。三个羟基中有两个可被氧化成六元环酮 (VI)。另两个氧原子则以环氧的形式存在。通光藤甙元甲用醋酐和对甲苯磺酸于 100°C 加热 30 小时后得到 3 β 、12 β 、14 β -三乙酰-5 α -甙烷-7(8)、9(11)-二烯-20-酮 (IX), 后者用铂黑在醋酸中氢化得 (X)。

据上述化学反应和红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱及质谱数据, 作者提出通光藤甙元甲的结构为 (I)。

通光藤又名通光散、乌骨藤、扁藤等, 为萝藦科牛奶菜属植物, 在我国分布于云南、贵州和广西南部地区。民间用其藤茎治疗气管炎, 亦用于抗癌。我们从中提到粗甙, 经昆明医学院药理实验证明具一定平喘作用。粗甙经水解、皂化后得到一个新的主要甙元称通光藤甙元甲。

通光藤甙元甲为白色针状结晶, 熔点 255—260°C, 对醋酐-浓硫酸试剂呈阳性反应, 质谱和元素分析确定分子式为 $C_{21}H_{32}O_5$ ($M^+ = 364$), 属于 C_{21} -孕甾烷骨架的甙体化合物。通光藤甙元甲用铂黑催化氢化不吸氢, 表示无双键存在。红外光谱示有羟基 (3480、3440 cm^{-1}) 和醚键 (1028、1058 cm^{-1})。与醋酐-吡啶用常法可得一乙酸酯 (II) 和二乙酸酯 (III), 封管内高温下反应能获得三乙酸酯 (IV)。(IV) 的红外光谱无羟基吸收峰。因而五个氧原子中有两个仲羟基, 一个叔羟基。另外的两个氧原子可能以环氧的形式存在。

从图 1 可见, 在 δ 1.15、1.18 和 1.22 处有 C_{18} 、 C_{19} 及 C_{21} 三个甲基的单峰信号, 提示 C_{20} 位上无质子。根据质谱中出现 $M^+ - CH_3COOH$ 的碎片离子峰 (图 2), 和开环化合物 (IX) 中出现甲基酮 (ν_{max} 1710 cm^{-1} 和 δ 2.07), 提示 C_{20} 位上应联结两个氧原子^[4]。

通常 3 β -羟基-5 α -类型在指纹区有 17 个特征吸收峰, 3 β -乙酰基-5 α -类型有 15 个特征吸收峰^[5], 我们在通光藤甙元甲及乙酯衍生物的红外光谱中, 分别检查到对应的 15 个和 14 个吸收峰。另外, 通光藤甙元甲的核磁共振谱在 δ 3.67 有一宽多重峰, 在二乙酸酯中, 此峰向低场位移到 δ 4.71^[2]。由此可认为 A 环上具有 3 β -羟基-5 α -的部分结构, 并

* 承中国科学院上海有机化学研究所周维善教授、兰州大学黄文魁教授对本文提供宝贵意见; 日本北海道大学 Mitsubishi 教授惠赠 Sarcostin 等标准品; 上海有机化学研究所代测质谱; 本室仪器分析组进行元素分析、核磁共振谱、红外和紫外光谱测定, 均此致谢。

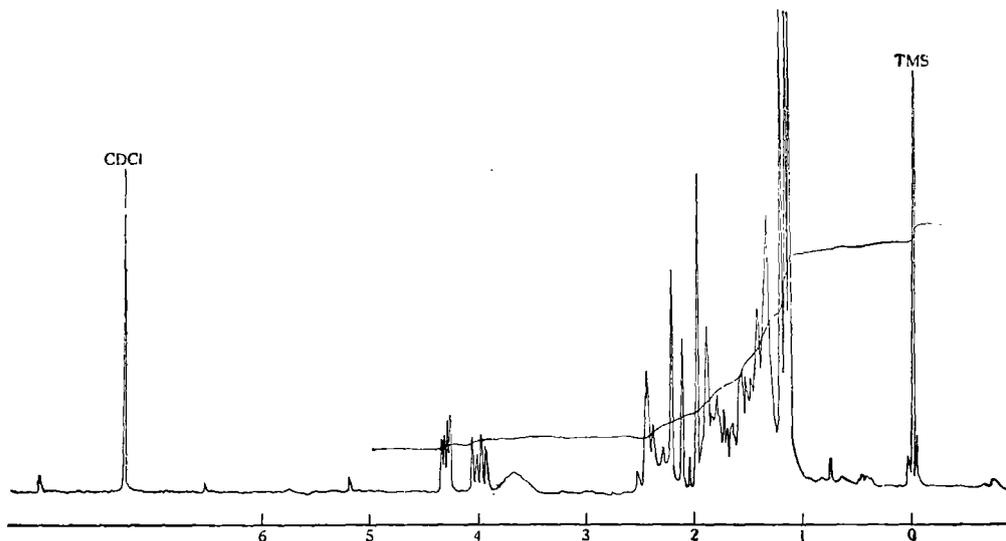


图1 通光藤甙元甲的核磁共振谱
Fig. 1 NMR Spectra of tenacigenin A in $CDCl_3$,
 $\delta = \text{ppm to TMS}$

提示在 C_2 和 C_4 上无取代。

至于第二个仲羟基的位置,由于氧化衍生物 V、VI 和 VII 在红外光谱上,均只有六元环酮吸收峰 ($1710-1720\text{cm}^{-1}$),从而排除了仲羟基在 D 环的可能。通光藤甙元甲的核磁共振谱于 $\delta 4.00$ ($J = 4$ 和 10 Hz)、 $\delta 4.31$ ($J = 2$ 和 4 Hz) 有二组各为一个质子的四重峰在通光藤甙元甲二乙酸酯衍生物 (III) 中 $\delta 4.00$ 峰向低场位移到 $\delta 5.27$, 并变为二重峰 ($J = 4 \text{ Hz}$), 在氧化衍生物 V、VI 和 VII 中 $\delta 4.00$ 峰消失, 并使 $\delta 4.31$ 的四重峰变为二重峰 ($J = 2 \text{ Hz}$)。由此判断, $\delta 4.00$ 为第二个仲羟基的同碳质子共振信号, 它只与 $\delta 4.31$ 的邻碳质子呈顺式偶合 ($J_{ae} = 4 \text{ Hz}$)。通过去偶观察到 $\delta 4.31$ 的质子除与 $\delta 4.00$ 的质子偶合外, 还与另一个在高场的邻碳质子 ($\delta 2.45$) 呈顺式偶合 ($J_{ae} = 2 \text{ Hz}$)^[1]。由于通光藤甙元甲只有两个仲羟基, 因此 $\delta 4.31$ 只能是环氧的同碳质子信号。从上分析, 可得出此

部分结构为 $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}- \\ | \quad | \end{array}$ 。这只能在 C 环上有安排的可能, 即 $C_{12}\beta$ -羟基- $C_{11}\beta$ -环氧- $C_9\alpha$ -H。

通光藤甙元甲与铂黑-醋酸(氢化)、硼氢化钠、二氯亚砷等试剂作用, 均未能使环氧打开, 这提示三元环氧的可能性很小。核磁共振谱在低场范围内再无其他质子信号, 从而提示另一醚键与叔碳原子相连。

通光藤甙元甲在醋酐中用对甲苯磺酸长时加热反应, 羟基先被乙酰化, 随之环氧亦被消除, 得到了通光藤甙元甲三乙酸酯的开环衍生物 (IX)。质谱测得 (IX) 的分子量为 472 (M^+), 结合元素分析定出分子式为 $C_{27}H_{36}O_7$ 。此关键性衍生物具有三个乙酰基 [ν_{max} 1732、1742、1240 cm^{-1} 和 $\delta 2.03$ (6H)、1.98 (3H)]、一个甲基酮 (1710cm^{-1} 和 $\delta 2.07$), 紫外光谱数据还表明存在共轭双键体系 (λ_{max} 244、251 nm), 并提示不饱和位置应在 Δ^{7-8} 和

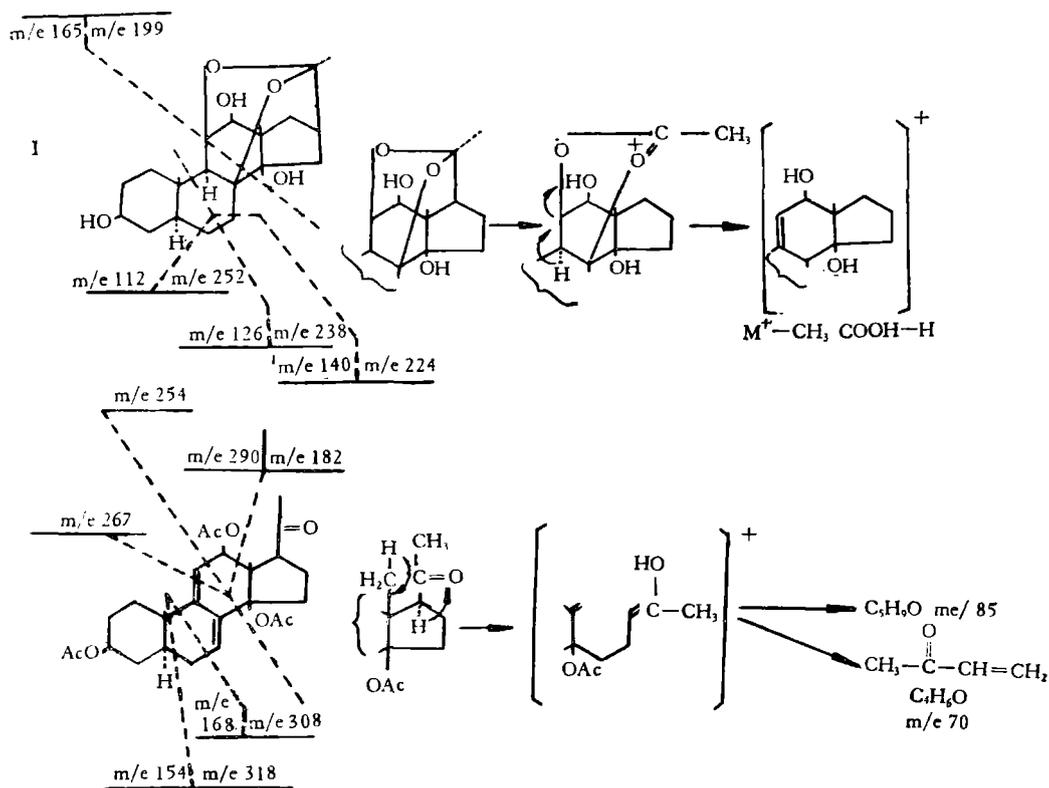
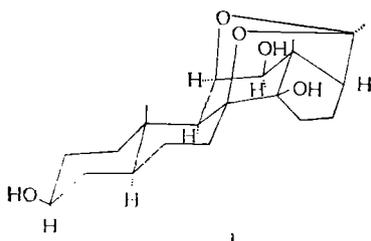


图 2 通光藤甙元甲及化合物 (IX) 的质谱
Fig. 2 Mass spectra of tenacigenin A and compound (IX)

Δ^{11} 位上^[3]。IX 的核磁共振谱中, δ 5.10 (二重峰, $J=10\text{Hz}$) 为 $C_2-\alpha\text{H}$ 质子, 而 δ 5.32 和 δ 6.10 的二组峰则分别为 C_{11} 和 C_9 位上两个烯键质子。IX 在醋酸中用铂黑催化氢化得产物 X, 仅 δ 6.10 峰消失, 说明只吸收了一分子氢。由这实验结果提示两个环氧基分别联结在 C_{11} 、 C_{20} 和 C_8 、 C_{20} 位上。

至此, 叔羟基的位置就只有联结在 C_{17} 位或 C_{14} 位两种可能。由于衍生物 IX 的质谱(图 3) 中出现 D 环侧链特征性的 C_3H_5O (m/e 85) 和 C_4H_6O (m/e 70) 碎片离子^[6], IX 和 X 的核磁共振谱在 δ 2.80 处均出现 $C_{17}-\alpha\text{H}$ 的宽二重峰信号 ($J=6\text{Hz}$), 提示 C_{17} 位无羟基和 D 环侧链为 β 构型^[8]。于是, 叔羟基只能是联结在 C_{14} 位上, 而且可能同萝藦科植物中的大量同类甾体化合物一样, 以 β 构型存在^[7]。

基于上述实验结果, 通光藤甙元甲的化学结构可以推定为 I。



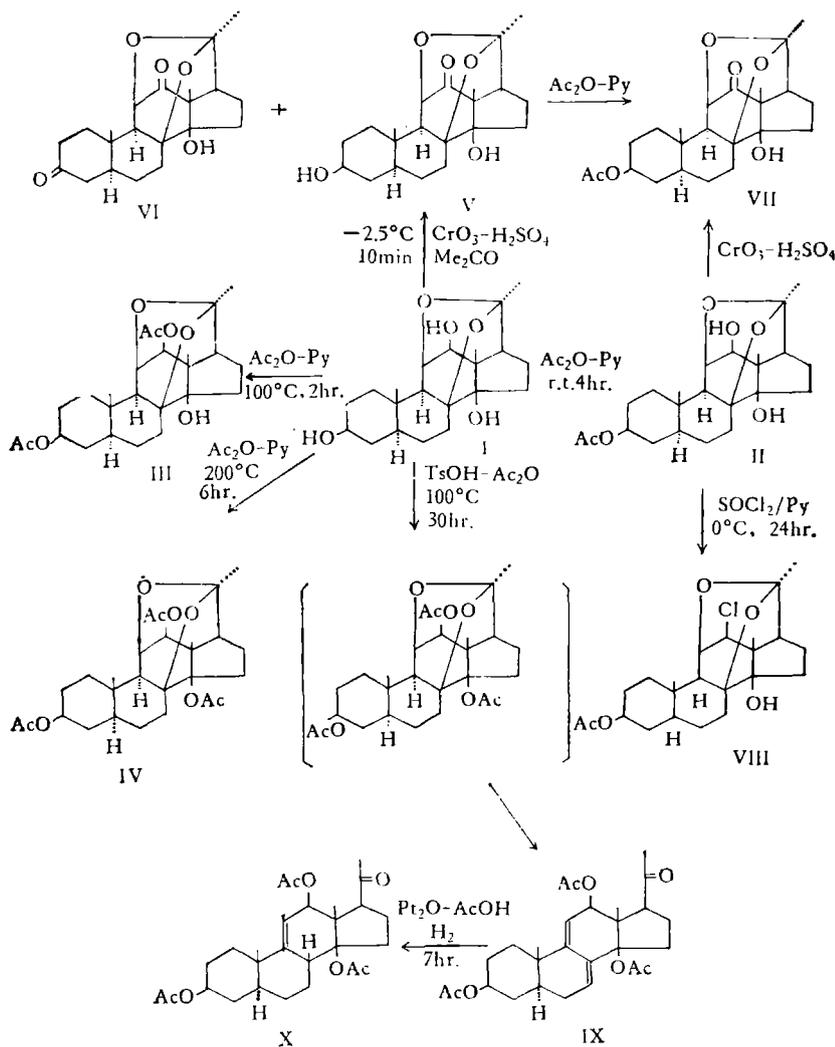


图3 通光藤甙元甲的化学反应
 Fig. 3 Chemical reactions of tenacigenin A

本工作即将结束时,我们于1978年8月见到中国科学院生物物理研究所和上海医药工业研究院通过X射线分析报告了通光藤甙元甲的一个结构式,与我们化学证明的结果相似,所不同处是他们提出的结构式中 $\text{C}_9\text{-H}$ 为 β 构型,B/C环以顺式联结。近年,Vankata等^[9]曾对印度产的这种植物进行研究,从根部的乙醇提取物中得到 α marsdenin和 β -marsdenin。

实 验 部 分

各化合物熔点均在微量熔点仪上测定,未经校正。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,以 CDCl_3 为溶剂,TMS为内标。红外光谱用IR-450型分光光度计测定。紫外光谱用UV-210A型分光光度计测定。薄层层析均用硅胶G硬板,展开剂:(1)氯仿-甲醇(9:1),(2)丙酮-石油醚(4:6),(3)乙酸乙酯-石油醚

(4:6), 显色剂: 10% 硫酸。

1. 粗甙的提取

取产于云南省马关县的通光藤茎粉 1 公斤, 用乙醇回流提取三次, 提取液减压浓缩至糖浆状。加水稀释至 1,000 毫升, 先后用石油醚、乙醚和氯仿萃取。萃取液用无水硫酸钠干燥后蒸干得 60 克, 在丙酮中用石油醚沉淀, 得黄白色粉末状粗甙 41 克。

2. 通光藤甙元甲的分离

粗甙 300 克溶于 500 毫升甲醇中, 加 2N 硫酸 500 毫升于水浴上加热回流一小时后, 加 500 毫升水稀释, 减压蒸除甲醇, 用氯仿萃取。萃取物溶于 5% 氢氧化钾的甲醇溶液中, 水浴上回流皂化五小时后, 加入 500 毫升水稀释, 再减压蒸除甲醇, 水液用乙醚萃取, 乙醚提取液用无水硫酸钠干燥后蒸干, 得总甙元部分。总甙元在苯-丙酮中得针状结晶。重结晶三次即得到通光藤甙元甲共 5.6 克。

通光藤甙元甲 (I) 为白色针状结晶, 熔点 255—260°C。薄层层析[展开剂(1)(2)(3)]为一点。与醋酐-浓硫酸呈正反应, 与四硝基甲烷为负反应。分子式 $C_{21}H_{32}O_5$ [元素分析 计算值(%): C69.20 H8.85; 实验值(%): C69.33, H8.72。红外光谱 ν_{\max}^{KBr} : 3480 (OH)、3440(OH)、1290(A)、1270(B)、1250(C)、1219(D)、1170(F)、1136(G)、1058(H) (C-O-C)、1028(I) (C-O-C)、995(K)、976(L)、950(M)、940(N)、900(O)、805 (P)、720(Q) cm^{-1} 。核磁共振谱(图 1) δ 1.15(3H, 单峰, CH_3), 1.18(3H, 单峰, CH_3), 1.22(3H, 单峰, CH_3); 1.96、2.09、2.20 (各 1H, 单峰, OH, D_2O 交换后消失); 2.45 (1H, 二重峰, $J = 2\text{Hz}$, $\text{C}_9-\alpha\text{H}$), 3.67 (1H, 多重峰, $W_{\text{H}} = 20\text{Hz}$, $\text{C}_5-\alpha\text{H}$), 4.00(1H, 双二重峰, $J = 4$ 和 10Hz , $\text{C}_{12}-\alpha\text{H}$), 4.31(1H, 双二重峰, $J = 2$ 和 4Hz , $\text{C}_{11}-\alpha\text{H}$)。质谱 m/e : 364 (M^+), 346 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$), 331 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3$), 313 ($\text{M}-2\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3$), 303 ($\text{M}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}$), 285 ($303-\text{H}_2\text{O}$), 276 ($\text{M}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{C}_2\text{H}_4$), 267 ($303-2\text{H}_2\text{O}$), 248 ($303-3\text{H}_2\text{O}-\text{H}$), 233 ($252-\text{H}_2\text{O}-\text{H}$ 或 $248-\text{CH}_3$), 219 ($238-\text{H}_2\text{O}-\text{H}$), 206 ($224-\text{H}_2\text{O}-\text{H}$), 189 ($206-\text{H}_2\text{O} + \text{H}$), 165, 145 ($189-\text{CH}_3\text{CO}-\text{H}$), 125 ($199-\text{CH}_3\text{COO}-\text{CH}_3$ 或 $140-\text{CH}_3$ 或 $126-\text{H}$), 110 ($126-\text{CH}_3-\text{H}$), 97 ($112-\text{CH}_3$), 79, 69, 55, 43, 29, 18 (图 2)。

3. 通光藤甙元甲一乙酸酯 (II)

通光藤甙元甲 460 毫克在 20 毫升醋酸和 2 毫升吡啶中室温下放置 4 小时后常法处理, 苯-甲醇结晶得一乙酸酯 (II) 220 毫克。薄层层析为一点(展开剂(1)), 熔点 227—230°C (升华), 分子式: $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6$ (元素分析 计算值(%): C67.95, H8.43; 实验值(%): C67.62, H8.46), 红外光谱 ν_{\max}^{KBr} : 3480 (OH), 3440 (OH), 1720 (C=O), 1290 (A), 1245 (B), 1190 (C), 1150 (D), 1140 (E), 1120 (F), 1075 (G), 1020 (H), 990 (I), 970 (J), 950 (K), 900 (L), 880 (M), 725 (O) cm^{-1} 。

4. 通光藤甙元甲二乙酸酯 (III)

通光藤甙元甲 (I) 75 毫克在醋酐 4 毫升及吡啶 0.5 毫升中, 水浴上加热两小时后常法处理, 丙酮结晶, 得通光藤甙元甲二乙酸酯 (III) 约 75 毫克, 薄层层析为一点(展开剂(1)), 熔点 203—209°C, 分子式 $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_7$ (元素分析 计算值(%): C66.94, H8.09; 实验值(%): C66.96, H7.94); 红外光谱 ν_{\max}^{KBr} : 3440 (OH), 1740 (C=O), 1710 (C=O), 1385, 1290 (A), 1245 (B), 1190 (C), 1150 (D), 1120 (F), 1075 (G), 1020 (H), 990 (I)

970(J), 950(K), 900(L), 880(M) cm^{-1} 。核磁共振谱 δ 1.07, 1.10, 1.21(各 3H, 单峰, CH_3), 2.02, 2.13(各 3H, 单峰, OAc), 2.41(1H, 二重峰, $J = 2\text{Hz}$, $\text{C}_9\text{-}\alpha\text{H}$), 4.31(1H, 双二重峰, $J = 2$ 和 4Hz , $\text{C}_{11}\text{-}\alpha\text{H}$), 4.71(1H, 多重峰, $\text{C}_3\text{-}\alpha\text{H}$), 5.27(1H, 二重峰, $J = 4\text{Hz}$, $\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{H}$)。

5. 通光藤甙元甲三乙酸酯 (IV)

通光藤甙元甲 400 毫克, 醋酐 7 毫升, 吡啶 2 毫升, 封管加热至 200°C , 六小时后常法处理, 于石油醚易溶部分得通光藤甙元甲三乙酸酯 (IV) 结晶, 熔点 $220\text{--}230^\circ\text{C}$, 薄层层析为一点(展开剂 (2)、(3)), 分子式 $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_8$ (元素分析 计算值(%): C66.10, H7.81; 实验值(%): C66.16, H7.85)。红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 1745(C=O), 1722(C=O), 1298(A), 1246, 1234(B), 1180(C), 1150(D), 1135(E), 1122(F), 1070(G), 1038(H), 980(I), 960(K), 900(L), 878(M) cm^{-1} 。

6. 通光藤甙元甲的氧化反应

通光藤甙元甲 (I) 300 毫克于 30 毫升丙酮中, 冰浴至 -2.5°C , 搅拌下滴入铬酐-硫酸试液(铬酐 6.7 克, 硫酸 5.3 毫升, 加水稀释至 25 毫升) 0.35 毫升, 10 分钟后倾入冰水 40 毫升中, 用乙醚萃取, 乙醚提取液相继用 5% 碳酸氢钠溶液和水洗涤后, 以无水硫酸钠干燥, 蒸干, 得产物 230 毫克, 苯-丙酮中重结晶得 150 毫克, 将该结晶通过 5 克硅胶柱层析, 苯-乙酸乙酯洗脱, 每收集 10 毫升, 于第 1—8 份(苯-乙酸乙酯 (9:1)) 得二酮衍生物 (VI) 70 毫克, 第 9—22 份(苯-乙酸乙酯 (8:2)) 得一酮衍生物 (V) 50 毫克。

通光藤甙元甲-酮 (V) 于苯-丙酮中重结晶为无色针状, 熔点 $254\text{--}260^\circ\text{C}$, 薄层层析为一点(展开剂 (2)), 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_5$ (元素分析 计算值(%): C69.58, H8.34; 实验值(%): C69.46, H8.29)。红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3480(OH), 1710(C=O)。核磁共振谱 δ 0.82, 1.17, 1.29(各 3H, 单峰, CH_3), 2.51(1H, 二重峰, $J = 2\text{Hz}$, $\text{C}_9\text{-}\alpha\text{H}$), 3.67(1H, 多重峰, $\text{C}_3\text{-}\alpha\text{H}$), 4.23 (1H, 二重峰, $J = 2\text{Hz}$, $\text{C}_{11}\text{-}\alpha\text{H}$)。

通光藤甙元甲二酮 (VI) 于苯-丙酮中得无色针状结晶, 薄层层析为一点(展开剂 (2)), 熔点 $244\text{--}246^\circ\text{C}$, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5$ (元素分析 计算值(%): C69.97, H7.83; 实验值(%): C69.38, H7.72)。红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3440(OH), 1720 (宽峰 C=O)。

7. 通光藤甙元甲-乙酸酯的氧化

通光藤甙元甲-乙酸酯 (II) 约 100 毫克, 按上法在丙酮中用铬酐-硫酸试液氧化, 产物在苯-丙酮中重结晶, 得通光藤甙元甲-乙酸酯-酮 (VII), 熔点 $237\text{--}241^\circ\text{C}$, 薄层层析为一点(展开剂 (2)), 分子式 $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (元素分析 计算值(%): C68.29, H7.97; 实验值(%): C68.16, H8.11)。红外光谱 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3450(OH), 1730(C=O), 1700(C=O)。核磁共振谱 δ 0.84, 1.17, 1.30 (各 3H, 单峰, CH_3), 2.01(3H, 单峰, OAc), 2.52(1H, 二重峰, $J = 2\text{Hz}$, $\text{C}_9\text{-}\alpha\text{H}$), 4.21(1H, 二重峰, $J = 2\text{Hz}$, $\text{C}_{11}\text{-}\alpha\text{H}$), 4.75(1H, 多重峰, $\text{C}_3\text{-}\alpha\text{H}$)。

8. 通光藤甙元甲-酮 (V) 的乙酰化反应

通光藤甙元甲-酮 (V) 500 毫克, 于室温下常法乙酰化, 即得通光藤甙元甲-乙酸酯-酮 (VII), 熔点 239°C , 与通光藤甙元甲-乙酸酯 (II) 的氧化产物测混合熔点不下降, 薄层层析 R_f 值及光谱数据均一致。

9. 通光藤甙元甲-乙酸酯 (II) 的氯化亚砷反应

通光藤甙元甲-乙酸酯 (II) 160 毫克溶于无水吡啶 5 毫升中, 加入氯化亚砷 1 毫升, 于 0℃ 下放置 24 小时后倾入冰水中, 乙醚萃取, 得 150 毫克, 以 20 克层析用氧化铝柱层析分离, 乙酸乙酯-石油醚 (9:1) 洗脱, 得氯代衍生物 (VIII), 丙酮-石油醚中结晶, 熔点 227—234℃ (升华), 薄层层析为一点 (展开剂 (2)、(3)), 分子式 $C_{25}H_{33}O_5Cl$ (元素分析计算值 (%): C 64.90, H 7.80, Cl 8.35; 实验值 (%): C 64.58, H 7.87, Cl 8.11)。红外光谱 ν_{\max}^{KBr} : 3440(OH), 1710(C=O)。

10. 通光藤甙元甲 (I) 的对甲苯磺酸反应

通光藤甙元甲 (I) 400 毫克, 对甲苯磺酸 250 毫克及醋酐 10 毫升混合, 于水浴上加热 30 小时后倾入冰水中, 用乙醚萃取, 提取液用 5% 碳酸钠溶液洗至中性, 水洗, 无水硫酸钠干燥后蒸干, 氧化铝柱层析分离, 乙酸乙酯-石油醚 (1:9) 洗脱, 薄层层析指导收集, 得反应物 (IX), 石油醚-乙酸乙酯重结晶, 熔点 203—205℃, 薄层层析为一点 (展开剂 (3)), 分子式 $C_{27}H_{36}O_7$ (元素分析 计算值 (%): C 68.62, H 7.68; 实验值 (%): C 68.77, H 7.64)。紫外光谱 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$: 206, 244, 251, 258 (log ϵ 3.86, 4.32, 4.35, 4.20)。红外光谱 ν_{\max}^{KBr} : 1742, 1732, 1710 (C=O), 1260, 1250, 1240, cm^{-1} 。质谱 m/e 472(M^+), 412($M-CH_3 \cdot COOH$), 370(412- $CH_2=C=O$), 355 (370- CH_3), 352(412- CH_3COOH), 342(370- C_2H_4), 337(352- CH_3), 309(337- C_2H_4), 300(370- C_4H_6O), 295(355- CH_3COOH), 282 (342- CH_3COOH), 227(337- CH_3COOH), 267(352- C_5H_8O), 249(309- CH_3COOH), 240 (300- CH_3COOH), 225(295- C_4H_6O), 211(282- C_4H_6O-H), 197(267- C_4H_6O), 181(182-H), 167(168-H), 155 (154 + H 或 290-2 $CH_3COOH-CH_3$), 141 (304-2 $CH_3COOH-CH_3CO$), 129(318-2 $CH_3COOH-C_4H_6O + H$), 119(254-2 $CH_3COOH-CH_3$), 105, 81, 61, 43, 29 (图 3)。核磁共振谱 δ 0.79(3H, 单峰, CH_3), 1.13(3H, 单峰, CH_3), 1.98(3H, 单峰, OAc), 2.03(6H, 单峰, OAc), 2.07(3H, 单峰, CH_3CO), 2.80(1H, 宽二重峰, $J = 6\text{Hz}$, $C_{17}-\alpha H$), 4.76(1H, 多重峰, $C_3-\alpha H$), 5.10(1H, 二重峰, $J = 10\text{Hz}$, $C_{12}-\alpha H$), 5.32(1H, 多重峰, $C_{11}-\alpha H$), 6.10(1H, 多重峰, C_7-H)。

11. 衍生物 (IX) 的铂黑催化氢化反应

上述反应产物 (IX) 51.5 毫克于醋酸 10 毫升中加入铂黑 34 毫克, 在搅拌下通氢反应七小时后加入氯仿, 并用水洗至中性, 干燥, 蒸除溶剂, 在乙酸乙酯-石油醚中重结晶, 得产物 (X), 为无色细棒状结晶, 熔点 208—210℃, 薄层层析为一点 (展开剂 (3)), 紫外光谱 $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$: 205 (log ϵ 4.08)。核磁共振谱 δ 0.83, 1.14, 2.05 (各为 3H, $CH_3 \times 3$), 2.01(6H, OAc \times 2), 1.96(3H, OAc), 2.80(1H, $C_{17}-\alpha H$), 4.72(1H, $C_3-\alpha H$), 5.03(1H, $C_{12}-\alpha H$), 5.42(1H, $C_{11}-\alpha H$)。

参 考 文 献

- [1] 梁晓天, 1976: 核磁共振——高分辨氢谱的解析和应用。科学出版社。p. 296。
- [2] Bhacca and Williams, 1964: Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry. Holden-day.
- [3] Dustra, J. P., M. Heller and S. Bernstein, 1963: in "Physical Properties of Steroidal Hormones" Ed. by L. L. Engel. Pergamon Press Inc. p. 74.
- [4] Eppenberger, U., W. Vetter and T. Reichstein, 1966: Stapelogenin, Vermutliche Struktur. *Helv. Chim. Acta*, 49:1505.

- [5] Jones, R. N., and F. Herling, 1956: The Infrared Spectra of Acetoxysteroids below 1350 cm^{-1} . *J. Am. Chem. Soc.*, **78**:1152.
- [6] Meister, L., W. Stocklin und T. Reichstein, 1970: Die Glykoside der Dilatoside. *Helv. Chim. Acta*, **53**: 2044.
- [7] Saner, A., C. Zerlentis, W. Stocklin und T. Reichstein, 1970: Die Glykoside von *Marsdenia erecta* R. Br. 1, Mitteilung: Isolierungen. *Helv. Chim. Acta*, **53**: 221.
- [8] Shimizu, Y., Y. Sato and H. Mitsuhashi, 1978: A Study of the Chemical constituents of *Adonis amurensis*, *Lloydia*, **41**(1):1.
- [9] Vankata, Rao E. et al., 1976: Studies on *Marsdenia tenacissima*, *Indian J. Pharm.*, **38**(2):54.

THE STRUCTURE OF TENACIGENIN A

Zhou Jun, Yang Chong-ren and Yang Ren-zhou

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract

Tenacigenin A was obtained from crude glucoside of *Marsdenia tenacissima* (Roxb.) Wight et Arn., a folk antitumor drug in Yunnan, by treatment with acid and base.

This compound $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_5$, mp. $255\text{--}260^\circ\text{C}$, belonging to C_{21} -steroidal type, readily yielded a diacetate (III) and under forcing condition a triacetate (IV). Two of the three hydroxyl groups were able to be oxidized to diketone (VI), which were attached to the six-membered rings. The other two oxygen-atoms existed as in the form of epoxy. Tenacigenin A afforded 3β , 12β , 14β -triacetoxo- 5α -pregn-7(8), 9(11)-diene-20-one (IX), which was hydrogenized with Pt in AcOH to (X), by successive treatment with Ac_2O and PTS at 100°C for 30 hr.

According to the above chemical reactions (Fig. 3) and data of IR, UV, NMR (Fig. 1) and MS (Fig. 2), the structure of tenacigenin A has been suggested as (I).