

心不甘中甾体皂甙元的分离和结构鉴定 (2)

杨仁洲^{a)} 朱小琪^{b)} 寸富兰^{c)} 陈昆昌^{d)}

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

摘要 自心不甘 (*Tupistra aurantiaca* Wall et Backer) 根的醋酸乙酯萃取物经硅胶柱层析分离除可得到1 β 、2 β 、3 β 、4 β 、5 β 、7 α -hexahydroxyspirost-25(27)-en-6-one外, 还得到7个游离的甾体皂甙元A—G, 其中A及B分别为3-epiruscogenin及3-epi-neoruscogenin, F为 $\Delta^{25(27)}$ -pentrogenin(6)、C、D和E系新化合物, 经IR、MS、¹H NMR及¹³C NMR谱鉴定分别推定为ranmogenin A(3)、B(4)和C(5)(兰茂甙元甲、乙和丙)。

关键词 橙花开口箭; 新甾体皂甙元

前二报^[1, 2]我们报告了从心不甘 (*Tupistra aurantiaca* Wall et Backer) 根中分离和鉴定了5个甾体化合物。本文报告其醋酸乙酯萃取部份游离的甾体皂甙元的分离和结构鉴定。

心不甘根的醋酸乙酯萃取部份经硅胶柱层析分离除可得到1 β 、2 β 、3 β 、4 β 、5 β 、7 α -hexahydroxyspirost-25(27)-en-6-one外, 还得到了7个游离的甾体皂甙元A—G, 其中A及B经鉴定分别为3-epiruscogenin(1)及3-epi-neoruscogenin(2), F为 $\Delta^{25(27)}$ -pentrogenin(6)(将另报发表)。C、D和E系新化合物。另一成份G量甚微未能鉴定。

化合物C 无色片晶, C₂₇H₄₂O₈ (M⁺=462), mp 298—300°C, 其IR示其 $\Delta^{25(27)}$ -螺甾环 [ν_{max}^{OH} cm⁻¹: 970, 948, 918, 880, 875 (>C=CH₂)]. C经醋酐-吡啶乙酰化可得到三乙酸酯衍生物, 无色粒晶, mp 253—258°C, C₃₃H₄₈O₉ (M⁺=588)。比较C与kitigenin(7)的¹³C NMR谱^[3], 两者间的差异仅在F环上, 即C其 $\Delta^{25(27)}$ -结构, kitigenin为25R-结构, 因此推定C(ranmogenin A, 兰茂甙元A——为纪念《滇南本草》著者命名)结构如(3)示。

化合物D 无色片晶, C₂₇H₄₂O₈ (M⁺=462), mp 300—303°C, 其IR示其 $\Delta^{25(27)}$ -螺甾环 [ν_{max}^{OH} cm⁻¹: 975, 951, 920, 890, 874 (>C=CH₂)]. 在¹H NMR谱中(in C₆D₅N, TMS, δ)其19-Me的化学位移与C(3)相同, 表明两者的19-Me附近均具有1 β 、5 β -OH^[1]。D经醋酐-吡啶乙酰化后产物经硅胶柱层析分离得到其二乙酸酯和三

1986-04-25收稿

a)已调中国科学院华南植物研究所。b)已调中国科学院昆明分院。c)云南省曲靖地区药检所。d)已调昆明医学院第一附属医院。

1) 有关资料待发表

乙酸酯, 多种溶剂系统均未能使之结晶。其二乙酸酯的¹H NMR谱示1β-OH未被乙酰化 [δ 4.56 (1H, br, s, 1-H_α), 1.58 (3H, s, 19-Me), in C₅D₅N], 另两个酯基同碳H [δ 5.44 (1H, t, J=2Hz), 5.89 (1H, d, J=2Hz)] 表明这两个OH取竖键构型, 即可能为2α、3β-或3β、4α-OH。由化合物C和D的MS谱, 两者均有m/e 387的碎片峰, 证明两者均具有4-OH及5β-OH邻二羟基的结构(见图2)。在C的MS谱中, m/e 387为基峰, 而m/e 137 (C₆H₁₃O⁺) 相对丰度为83%, 两峰强度接近; 在D的MS谱中, 基峰为m/e 137, 而m/e 387的碎片峰的相对丰度仅为14%, 强度相差甚远, 表明两者的4-OH的构型不同。据以上分析, 化合物D (ranmogenin B) 的结构如(4)示。

化合物E 无色结晶, C₂₇H₄₂O₈ (M⁺=462), mp 288—292°C。其¹H NMR谱

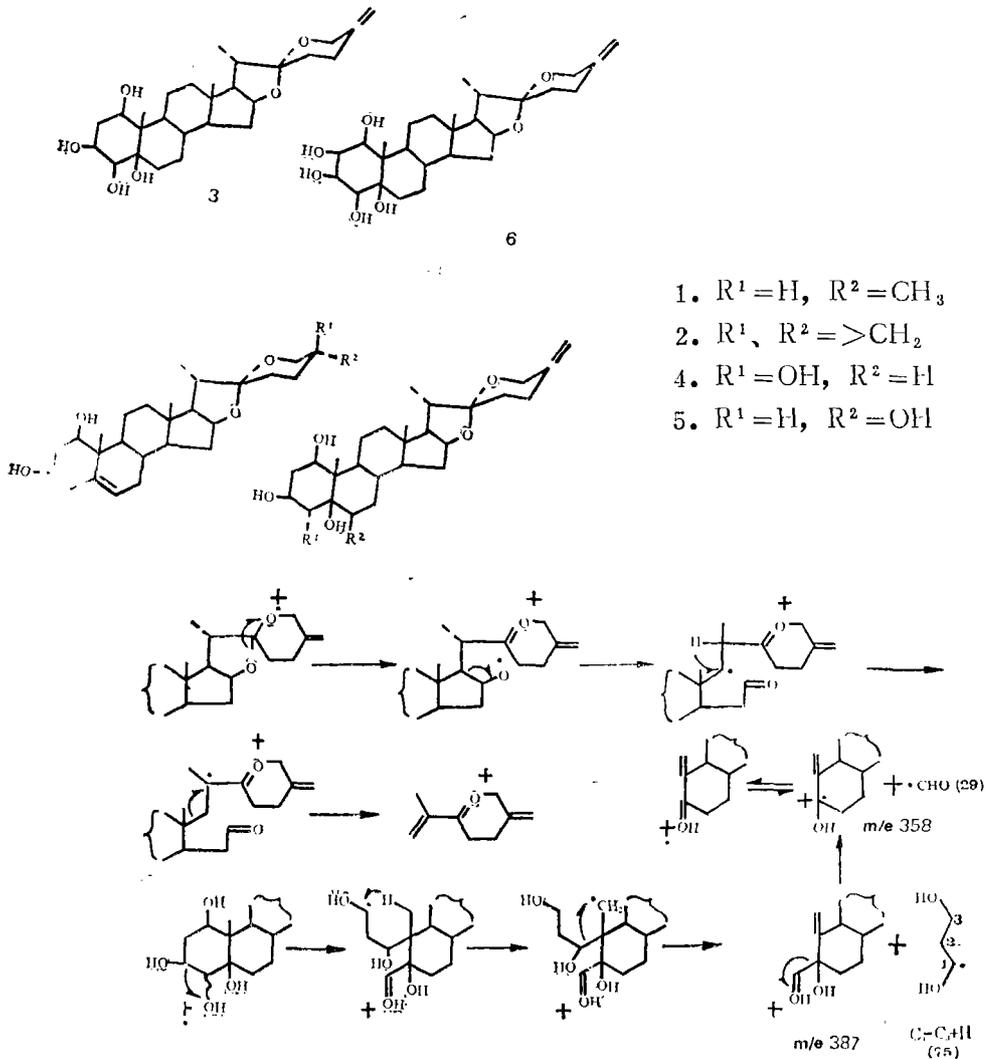


图2 兰茂甙元A和B的质谱碎片

Fig. 2 The fragments of ranmogenin A and B

示具有 1β 、 3β 、 5β 、 6β -OH [δ 1.90 (3H, s, 19-Me), 4.22 (1H, br. t, $J=3$ Hz, 3-H α), 4.56 (1H, br. s, 1-H α), 4.85 [(1H, br. t, $J=3$ Hz, 6-H α), in C_5D_5N]]. 其 ^{13}C NMR谱与C (ranmogenin A, 3) 比较, C_7 、 C_8 及 C_{10} 化学位移分别由28.5、35.1和45.7ppm (C)移至36.0、30.0和40.0ppm (E), 也证实了 6β -OH存在。因此, 推定化合物E (ranmogenin C) 的结构如(5)示。

实 验

各化合物的熔点均在微量熔点仪上测定(未校正)。IR用IR-450型仪测定。 1H NMR谱用 $CDCl_3$ 或 C_5D_5N 为溶剂, TMS为内标, WH-90型仪测定。 ^{13}C NMR谱用 C_5D_5N 为溶剂, TMS内标, 22.63 MHz下测定。MS谱用Finnigan-4510型仪测定, 20eV电子轰击电离源。

1. 分离 前报^[2]根粉甲醇提取液减压浓缩后醋酸乙酯萃取, 此醋酸乙酯部份经硅胶柱层析, 以氯仿、氯仿-甲醇洗脱, 依次得到化合物A—G及 1β 、 2β 、 3β 、 4β 、 5β 、 7α -hexahydroxyspirost-25(27)-en-6-one, 其中化合物A及B分别为3-peiruscogenin (1)及3-epi-neoruscogenin (2), F与前报^[2]总甙元中分离的F相同(见另报)。

2. 化合物C 无色片晶, mp 298—300°C, $C_{27}H_{42}O_6$, IR $\nu_{max}^{neat} cm^{-1}$: 970, 948, 918, 888, 875。 1H NMR (C_5D_5N , TMS, δ): 0.89 (3H, s, 18-Me), 1.10 (3H, d, $J=6.5$ Hz, 21-Me), 1.60 (3H, s, 19-Me), 4.04 (1H, d, $J=12$ Hz, 26-He), 4.28 (2H, m), 4.50 (1H, d, $J=12$, 26-H α), 4.80 (2H, bs, C=CH $_2$)。MS m/e: 462 (M^+), 426 (M^+-2H_2O), 411 (426-CH $_3$), 387 [基峰, $M^+-(C_1-C_3)-H$], 369 (387- H_2O), 358 (387-CHO), 137 ($C_9H_{13}O^+$, 83%)。 ^{13}C NMR数据如下(按碳序排列): 73.8, 33.4, 71.2, 68.0, 78.4, 30.4, 28.5, 35.1, 45.4, 45.7, 21.5, 40.1, 40.7, 56.3, 32.3, 81.5, 63.1, 16.6, 13.9, 41.9, 15.0, 109.7, 29.0, 33.2, 144.4, 65.1, 108.7。

C经醋酐-吡啶常法乙酰化, 产物自甲醇中得粒晶, $C_{33}H_{48}O_9$ ($M^+=588$), mp 253—258°C。 1H NMR ($CDCl_3$, TMS, δ): 0.79 (3H, s, 18-Me), 0.97 (3H, d, $J=6.5$ Hz, 21-Me), 1.16 (3H, s, 19-Me), 2.11 (9H, s, $3\times OAc$), 3.47 (1H, D_2O 交换后消失, 5β -OH), 3.85 (1H, br. d, $J=12$ Hz, 26-He), 4.30 (1H, br. d, $J=12$ Hz, 26-H α), 4.42 (1H, m, 16-H α), 4.77 (2H, br. s, C=CH $_2$), 5.22 (1H, br. s, $W_{1/2}=5$, 3-H α), 5.47 (2H, br. s, $W_{1/2}=4$, 1-H α 和4-H α)。MS m/e: 588 (M^+), 137 (基峰)。

3. 化合物D 无色片晶, mp 300—303°C, $C_{27}H_{42}O_6$, IR $\nu_{max}^{neat} cm^{-1}$: 975, 951, 920, 890; 874。 1H NMR (C_5D_5N , TMS, δ): 0.87 (3H, s, 18-Me), 1.09 (3H, d, $J=6.5$ Hz, 21-Me), 1.60 (3H, s, 19-Me), 4.04 (1H, d, $J=11.2$ Hz, 26-He), 4.10 (1H, br. s, 3-H α), 4.30 (1H, m, 16-H α), 4.50 (1H, d, $J=11.2$ Hz, 26-H α), 4.58, 4.65 (各1H, br. s, 1-H α 和4-H β), 4.82 (2H, br. s, C=CH $_2$)。MS m/e: 462 (M^+), 426 (M^+-2H_2O), 387 [$M^+-(C_1-C_3)-H$, 14%],

358 (387-CHO), 137 (基峰)。

D经醋酐-吡啶乙酰化, 产物经硅胶柱层析分离, 石油醚-丙酮洗脱得到三乙酸酯及二乙酸酯, 但均未能使之结晶。

三乙酸酯, $C_{33}H_{48}O_9$, MS m/e: 588 (M^+), 137 (基峰)。 1H NMR (C_5D_5N , TMS, δ): 0.81 (3H, s, 18-Me), 1.08 (3H, d, $J=6.5Hz$, 21-Me), 1.25 (3H, s, 19-Me), 2.01, 2.14, 2.22 (各3H, s, $3 \times OAc$), 4.03 (1H, d, $J=12Hz$, 26-He), 4.49 (1H, d, $J=12Hz$, 26-Ha), 4.56 (1H, m, 16- H_α), 4.81 (2H, br.s, $C=CH_2$), 5.50 (1H, br.t, $J=2Hz$, 3- H_α), 5.83 (1H, br.s, 1- H_α), 5.90 (1H, d, $J=2Hz$, 4- H_β)。

二乙酸酯 1H NMR (C_5D_5N , TMS, δ): 0.85 (3H, s, 18-Me), 1.09 (3H, d, $J=6.5Hz$, 21-Me), 1.58 (3H, s, 19-Me), 2.02, 2.03 (各3H, s, $2 \times OAc$), 4.04 (1H, d, $J=12Hz$, 26-He), 4.50 (1H, d, $J=12Hz$, 26-Ha), 4.56 (1H, br.s, 1- H_α), 4.58 (1H, m, 16- H_α), 4.81 (2H, br.s, $C=CH_2$), 5.44 (1H, br.t, $J=2Hz$, 3- H_α), 5.89 (1H, d, $J=2Hz$, 4- H_β)。

4. 化合物E 无色结晶, $C_{27}H_{42}O_6$, MS m/e: 462 (M^+), 137 (基峰); mp 288—292°C 1H NMR (C_5D_5N , TMS, δ): 0.87 (3H, s, 19-Me), 1.11 (3H, d, $J=6.5Hz$, 21-Me), 1.90 (3H, s, 19-Me), 4.03 (1H, d, $J=12.3Hz$, 26-He), 4.22 (1H, br.t, $J=3Hz$, 3- H_α), 4.50 (1H, d, $J=12.3Hz$, 26-Ha), 4.56 (1H, br.s, 1- H_α), 4.60 (1H, m, 16- H_α), 4.80 (2H, br.s, $C=CH_2$), 4.85 (1H, br.t, $J=3Hz$, 6- H_α)。其 ^{13}C NMR数据如下(按碳序排列): 74.7, 35.0, 68.1, 30.0, 77.9, 71.9, 36.0, 30.0, 45.6, 40.0, 21.7, 39.2, 40.7, 56.3, 32.2, 81.5, 63.0, 16.6, 13.9, 41.9, 15.0, 109.4, 29.0, 33.2, 144.4, 65.1, 108.7。

参 考 文 献

- 1 杨仁洲, 朱小琪, 寸富兰等. 云南植物研究 1983; 5:229—230
- 2 杨仁洲, 陈昆昌, 寸富兰等. 云南植物研究 1984; 6:229—233
- 3 Tori K, Seo S, Terui Y et al. *Tetr Lett* 1981; 22:2405—2408

ISOLATION AND STRUCTURAL ELUCIDATION OF SPIROSTANE SAPOGENINS FROM TUPISTRA AURANTIACA (2)

Yang Renzhou^{*}), Zhu Xiaoqi, Cun Fulan, Cheng Kunchang

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

Abstract Seven free spirostane sapogenins (A—G) and 1β 、 2β 、 3β 、 4β 、 5β 、 7α -hexahydroxySpirost-25 (27)-en-6- one were isolated by column chromatography from the acetyl acetate extract of the root of *Tupistra aurantiaca* Wall et Backer. Two of them were identified as 3-epiruscogenin (1) and 3-epi-neoruscogenin (2) respectively. Compound C, D and E are new compounds, they were named as ranmogenin A, B and C. Their structures have been suggested as (3), (4) and (5) respectively, based on analyses using IR, MS, ^1H NMR and ^{13}C NMR.

Key words *Tupistra aurantiaca*; New steroidal sapogenins; Ranmogenin A—D.

^{*}) has been transferred to South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou, China,