

十个甾体皂甙元的¹³C NMR谱

杨仁洲* 王德祖 付 坚

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

摘要 本文报道心不甘 (*Tupistra aurantiaca* Wall et Backer) 的十个甾体皂甙元: Δ^5 -系列的3-epiruscogenin(1), 3-epi-ruscogenin(2), tupisgenin(3)和aurantigenin(4), 5 β -系列的ranmogenin A(5)、B(6)、C(7)、D(8)、 $\Delta^{25(27)}$ -pentrogenin(9)和1 β 、2 β 、3 β 、4 β 、5 β 、7 α -hexahydroxy-spirost-25(27)-en-6-one(10)的¹³C NMR的归属和解析的研究结果。

关键词 甾体皂甙元; ¹³C NMR谱

前四报^[1-4]我们报告了自心不甘 (*Tupistra aurantiaca* Wall et Backer) 根中分离和鉴定了十个甾体皂甙元, 其中 Δ^5 -系列的有3-epiruscogenin(1), 3-epi-neoruscogenin(2), tupisgenin(3)和aurantigenin(4), 5 β -系列的有ranmogenin A(5)、B(6)、C(7)、D(8)、 $\Delta^{25(27)}$ -pentrogenin(9)和1 β 、2 β 、3 β 、4 β 、5 β 、7 α -hexahydroxy-spirost-25(27)-en-6-one(10)。我们在鉴定上述化合物结构的基础上, 对它们的¹³C NMR谱归属也作了初步研究。

自1975年来甾体皂甙元¹³C NMR谱的研究已有些报道^[5, 6], 但对A、B环上具有二、三、四和五羟基取代的甾体化合物的¹³C信号的指定并不是一件容易的事。K. Tori等^[6]曾对A环上羟基取代的甾体皂甙元的¹³C NMR谱所进行的研究对我们的工作是有帮助的。

在我们工作中的4个 Δ^5 -系列的甾体皂甙元A、B环的结构都相同, 均有1 β -和3 α -羟基 (δ 19-Me 1.34 ppm, in C₅D₅N), 其结构差异主要在F环上。与Diosgenin比较, 3-OH的构型由 β -变为 α -, 其 α -和 β -取代效应分别减小大约5和2 ppm, 因而C₁和C₃的归属尚不难指定。由于1 β -OH的存在, 受羟基P-电子对的影响, 邻近的C₁₁的化学位移低移至 δ 24.3 ppm。

在5 β -系列中, ranmogenin A(5)与kitigenin的差别仅在于F环上末端双键, 而两者C₁-C₂₂的化学位移几无差异, C₂₃由于25 β -CH₃的空间效应消失而低移2.6 ppm, C₂₄由于连接末端双键低移7 ppm。Ranmogenin B(6)和D(8)间的差异也在F环, 它们的A环与ranmogenin A(5)及kitigenin的不同在于4-OH的构型, 后

两者为 β -构型。由分子模型可知 5β -系列的甾体皂甙元的 4β -OH (e 键) 与 C_6 两个 H 之间的空间障碍明显大于 4α -OH (a 键)，因此 4β -OH 使 C_6 的化学位移处于较高场， 4α -OH 则使 C_2 的信号移向高场。此外，它们的MS谱也有显著的区别：ranmogenin A 及 $\Delta^{25(27)}$ -pentrogenin (9) 的 4 -OH 为 β -构型，ranmogenin B 和 D 为 α -构型，它们由分子离子峰失去 C_1 - C_3 碎片形成 m/e 387 的碎片离子的途径是相似的 (文献 [3] Fig 2.)，由于 4β -OH 同侧有 3β 、 5β -OH，因而在正电子撞击的过程中 4β -OH 失去电子的机遇比 4α -OH 要多得多，在MS谱中 m/e 387 的碎片峰的强度往往超过 m/e 137 (或139) 而成基峰或者两峰强度相近，而 4α -OH 的 ranmogenin B 和 D m/e 387 碎片峰强度则仅为基峰 (m/e : 137) 的 $1/7$ — $1/6$ 。

Ranmogenin C (7) 与 ranmogenin A (5) 和 B (6) 相比较不同在于 4 -OH 变为 6β -OH (a 键)，其 β -效应使 C_7 向低场偏移 6 ppm，而空间障碍则使 C_8 和 C_{10} 分别向高场位移 5.0 和 5.6 ppm，(7) 与 (6) 比较，由于 4α -OH 的空间效应消失， C_2 也向低场位移约 5 ppm。 $\Delta^{25(27)}$ -pentrogenin (9) 比 ranmogenin A (5) 多了一个 2β -OH，即 A 环全部为 β -构型的羟基所取代，要正确地指定 A 环的化学位移是十分困难的，所幸的是我们研究的是一组结构类似、羟基取代数目逐渐增多的系列化合物，因而可以比较方便地利用羟基取代的 β -效应 (e-OH 的增量 ~ 9 ppm，a-OH 的增量 ~ 6 ppm，由于羟基间的空间障碍， β -效应有所减小) 加以指定。至于 1β 、 2β 、 3β 、 4β 、 5β 、 7α -hexahydroxy-spirost-25(27)-en-6-one (10) 与 $\Delta^{25(27)}$ -pentrogenin (9) 比较， 7α -OH 的空间效应和 β -效应使 C_6 、 C_{14} 和 C_8 分别向高场 (-4.1 ， -7.0 ppm) 和低场 ($+3.1$ ppm) 位移，而 C_5 、 C_4 及 C_{10} 则因受羰基的去屏蔽作用向低场位移 ($+8.0$ ， $+2.9$ 及 $+4.8$ ppm)。

实 验

本实验 ^{13}C NMR谱系用FTWH-90型核磁共振仪在22.63 MHz下测试，TMS为内标准，5mm样品管，测试温度为 30°C ，样品浓度为30—100 mg/ml。

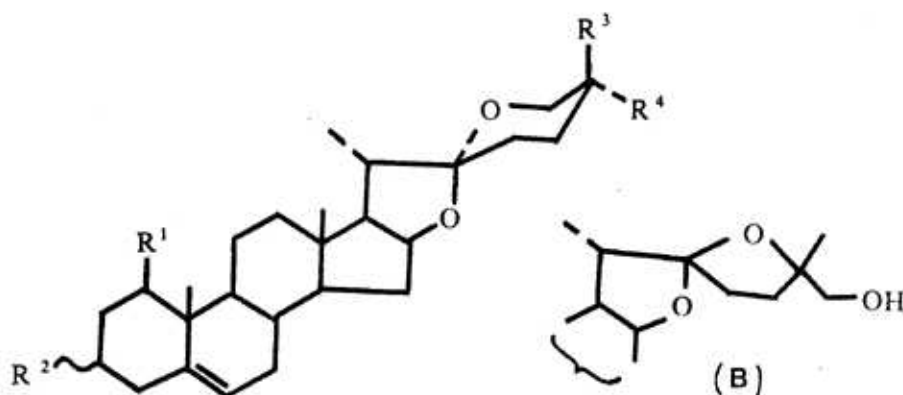


Fig. 1

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	代号
diosgenin	H	β-OH	H	CH ₃	(D)
3-epiruscogenin	OH	α-OH	H	CH ₃	(1)
3-epi-neoruscogenin	OH	α-OH	=CH ₂		(2)
aurantigenin	OH	α-OH	OH	CH ₃	(4)
tupisgenin	OH	α-OH	(B)		(3)

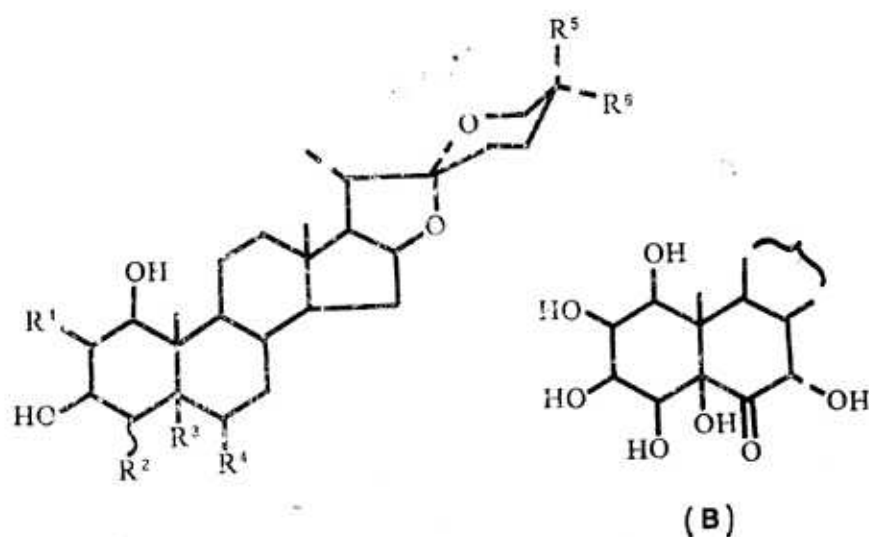


Fig. 2

化合物	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	代号
rhodeaspogenin	H	H	H	H	CH ₃	H	R
kitigenin	H	β-OH	OH	H	H	CH ₃	K
ranmogenin A	H	β-OH	OH	H	=CH ₂		5
ranmogenin B	H	α-OH	OH	H	=CH ₂		6
ranmogenin C	H	H	OH	OH	=CH ₂		7
ranmogenin D	H	α-OH	OH	H	CH ₃	H	8
Δ ²⁵ (27)-pentrogenin	OH	β-OH	OH	H	=CH ₂		9
1β, 2β, 3β, 4β, 5β, 7α- hexahydroxy-spirost -25(27)-en-6-one			(B)		=CH ₂		10

表1 ¹³C 的 化 学 位 移Table 1 The ¹³C NMR data of steroidal sapogenins

C	化 合 物											9	10
	D ^{a)}	1 ^{a)}	2	3	4	R ^{a)} b)	K	5	6	7	8 ^{a)} b)		
1	37.3	75.6	75.3	75.2	75.3	74.0	73.6	73.8	74.2	74.7	74.2	77.9	76.5
2	31.4	39.4	40.2	40.3	40.2	31.7	33.3	33.5	30.1	35.0	33.7	67.4	68.9
3	71.6	66.9	66.5	66.4	66.5	68.9	71.1	71.2	71.8	68.1	69.2	75.6	75.5
4	42.3	40.0	41.0	40.7	40.7	31.9	68.0	68.1	68.1	30.0	66.8	68.3	71.2
5	140.9	137.9	140.0	139.9	139.9	30.1	78.3	78.4	77.9	77.9	73.2	78.2	86.2
6	121.3	126.3	124.5	124.5	124.5	28.2	30.4	30.4	36.1	71.9	36.0	30.3	211.1
7	32.0	32.4	32.9	32.8	32.8	25.7	28.5	28.5	29.0	36.0	28.2	28.5	75.2
8	31.4	32.0	32.3	32.3	32.4	35.4	35.0	35.1	35.0	30.0	34.5	34.9	38.0
9	50.1	50.4	51.2	51.2	51.2	41.4	45.4	45.4	45.6	45.6	45.9	45.1	41.0
10	36.6	44.0	44.5	44.5	44.5	38.4	45.7	45.7	45.6	40.0	45.6	45.4	50.2
11	20.9	24.0	24.3	24.3	24.3	21.5	21.4	21.5	21.7	21.7	21.5	21.7	22.0
12	39.8	39.9	40.7	40.7	40.7	40.0	40.1	40.1	39.2	39.2	39.6	40.0	39.5
13	40.3	40.2	40.7	41.0	41.0	40.5	40.7	40.7	40.1	40.7	40.3	40.7	40.7
14	56.5	56.6	57.0	56.9	57.0	56.3	56.3	56.3	56.3	56.3	55.9	56.3	49.3
15	31.8	32.0	32.3	32.3	32.4	31.9	32.2	32.3	32.3	32.2	31.7	32.1	31.5
16	80.8	80.9	81.3	81.0	81.3	30.8	81.1	81.5	81.4	81.5	80.6	81.4	81.4
17	62.1	62.4	63.1	62.7	63.2	62.1	63.0	63.1	63.1	63.0	61.9	63.1	62.9
18	16.3	16.3	16.6	16.5	16.6	16.5	16.6	16.6	16.6	16.6	16.2	16.6	16.4
19	19.4	12.3	13.2	13.2	13.2	18.5	13.8	13.9	13.8	13.9	12.4	13.8	13.0
20	41.7	41.7	41.8	38.4	42.0	42.2	42.0	41.9	41.9	41.9	42.2	41.9	42.1
21	14.5	14.5	15.0	15.0	15.0	14.4	15.0	15.0	15.0	15.0	14.3	15.0	15.0
22	109.2	109.5	109.4	120.2	109.5	109.8	109.2	109.7	109.7	109.4	109.7	109.4	109.7
23	31.4	31.4	28.9	32.5	27.8	26.0	31.9	29.0	29.0	29.0	25.9	29.0	29.0
24	28.8	28.8	33.2	33.7	33.7	25.7	29.3	33.2	33.3	33.2	25.8	33.2	33.2
25	30.3	30.3	144.5	85.5	65.9	27.1	30.6	144.4	144.4	144.4	27.0	144.4	144.4
26	65.8	66.6	65.0	70.0	69.7	65.2	66.9	65.1	65.1	65.1	65.1	65.1	65.1
27	17.1	17.1	108.6	24.1	26.8	16.1	17.3	108.7	108.7	108.7	16.0	108.7	108.8

注: D: diosgenin, R: rhodeasapogenin, K: kitigenin.

a) 溶剂为CDCl₃ (其余为C₅D₅N), b) 乙酰化衍生物。

致谢 本工作得到周俊教授的支持和帮助。周林同志参加¹³C NMR谱测试工作。

参 考 文 献

- 1 杨仁洲, 朱小琪, 寸富兰等. 云南植物研究 1983, 5 (2): 229—230
- 2 杨仁洲, 陈昆昌, 寸富兰等. 云南植物研究 1984, 6 (2): 229—233
- 3 杨仁洲, 朱小琪, 寸富兰等. 云南植物研究 1987, 9 (2): 217—221
- 4 杨仁洲, 寸富兰, 陈昆昌等. 云南植物研究 1987, 9 (2): 223—226
- 5 Eggert H, Djerassi C. *Tetra Lett* 1975, p. 3635
- 6 Tori K, Seo S, Terui Y et al. *Tetra Lett* 1981, 2405—2408

CARBON-13 NMR SPECTRA OF TEN STEROIDAL SAPOGENINS

Yang Renzhou^{a)}, Wang Dezu, Fu Jian

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract This paper reports the studies on ^{13}C NMR spectra of ten steroidal saponinins. Four of them, 3-epiruscogenin (1), 3-epineoruscogenin (2), tupisgenin (3) and aurantigenin (4), belong to the Δ^5 -series. Six of them, ranmogenin A (5), B (6), C (7), D (8), $\Delta^{25(27)}$ -pentrogenin (9) and 1β , 2β , 3β , 4β , 5β , 7α -hexahydroxy-spirost-25(27)-en-6-one (10), belong to the 5β -series.

Key words Steroidal saponinins; ^{13}C NMR spectra

a) Present address, South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou, China.