

# 芦笋茎皮化学成分的研究<sup>△</sup>

山东医学科学院药物研究所(济南 250062) 孙建华\* 左春旭 杨尚军 仲英 丁杏芭

**摘要** 从芦笋茎皮中分得7个化合物,经理化常数测定和光谱分析,分别鉴定为:十六烷酸(I),二十四烷酸(II), $\beta$ -谷甾醇(III),胡萝卜苷(IV),亚莫皂苷元-3-O-L-鼠李吡喃糖(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-葡萄吡喃糖苷(V),asparasaponin II(VI),asparasaponin I(VII)。V为首次从该属植物中分得的螺旋皂苷。

**关键词** 芦笋茎皮 螺旋皂苷 呋喃甾苷

## Studies on the Chemical Constituents of Common Asparagus Bark (*Asparagus officinalis*)

Sun Jianhua, Zuo Chunxu, Yang Shangjun, *et al.* (Institute of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Sciences, Ji'nan 250062)

**Abstract** Seven constituents were isolated from the dried stem bark of *Asparagus officinalis* L. They were elucidated by chemical reactions and spectral data as palmitic acid (I), tetracosanoic acid (II),  $\beta$ -sitosterol (III), daucosterol (IV), yamogenin-3-O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucopyranoside] (V), asparasaponin II (VI), asparasaponin I (VII). V is a spirostanol saponin isolated for the first time from this genus.

**Key words** *Asparagus officinalis* L. spirostanol saponin furostan saponin

芦笋,又名石刁柏 *Asparagus officinalis* L.,为百合科天门冬属多年生草本植物,我国南北地区广为栽培,可食用,其嫩茎可作为芦笋罐头的加工原料,具有重要的经济价值。据《中药大辞典》记载<sup>[1]</sup>,芦笋的块根入药,具利尿作用,可降低肾小管的再吸收。近年来国内外许多研究证明,芦笋用于癌症的治疗具有较好的疗效,我们对芦笋提取物也进行了体内外药效试验,拓扑异构化酶 II 试验结果显示有促进酶介导 DNA 断裂作用。体内试验显示对小鼠 S<sub>180</sub>、小鼠肝癌有明显的抑瘤作用<sup>[2]</sup>。Pant 等从芦笋果实中分得的一种新的甾体皂苷具较强的阻止精子迁移作用<sup>[3]</sup>。以上说明芦笋具有多方面的生理活性和药用价值,具有研究和开发的意义,特别是用芦笋嫩茎加工罐头过程中,除掉大量的茎皮目前尚未得到充分利用,为更充分有效地利用好

芦笋资源,我们对其茎皮进行了系统的化学成分研究,从中分得并鉴定了7个化合物,分别为:十六烷酸,二十四烷酸, $\beta$ -谷甾醇,胡萝卜苷,亚莫皂苷元-3-O- $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-葡萄吡喃糖苷,asparasaponin II,asparasaponin I。

亚莫皂苷元(yamogenin)为薯蓣皂苷元(diosgenin)的立体异构体,前者为 C<sub>25</sub> S(L或 neo)构型,后者为 C<sub>25</sub> R(D或 iso)构型,二者可通过 IR 谱或<sup>13</sup>CNMR 谱区别。在 IR 谱中,利用 920 及 895 波数处的两吸收峰相对强度加以区分:亚莫皂苷元 920 波数处峰强明显大于 895 波数处峰强,而薯蓣皂苷元则反之<sup>[4]</sup>。在<sup>13</sup>CNMR 谱中,C<sub>25</sub>为 S 构型时,由于甲基处于直立键,对整个 F 环的碳原子产生屏蔽作用,C<sub>23</sub>、C<sub>24</sub>、C<sub>26</sub>、C<sub>27</sub>的  $\delta$  值将向高场位移。特别是 C<sub>23</sub>由于  $\gamma$  斜式( $\gamma$ -Gauche)效应,

\* Address: Zuo Chunxu, Institute of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Sciences, Jinan, 联系人。

孙建华 男,36岁,硕士,副研究员,研究方向为天然药物化学。

<sup>△</sup>本项目为山东省科委国际合作项目,该研究成果曾获得山东省科技进步三等奖并获得发明专利证书(发明专利证书号为 391116 号)

其  $\delta$  值将向高场移动 5.4<sup>[5,6]</sup>。

在甾体皂苷中,根据 F 环是否开环分为:F 环闭环的螺旋甾苷 (spirostanol saponin);F 环裂环的呋喃甾苷 (furanstanol saponin),两种甾苷可通过简单的化学反应加以区别:呋喃甾苷与 Ehrlich 试剂呈明显的桃红色特异性反应;当然也可以根据组成 F 环的碳氢原子由于开环闭环所造成的化学环境的差异,而以现代光谱法予以区别。迄今所报道的从芦笋中获得的甾苷均为 F 环裂环的呋喃甾苷,本文晶 V 为芦笋中螺旋甾苷的首次报道。晶 V~VII 的化学结构见图 1。

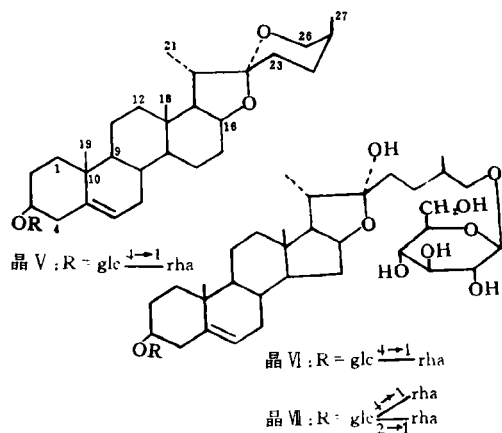


图 1 晶 V~VII 的化学结构式

## 1 仪器与材料

熔点用 WRS-1 数字熔点测定仪测定 (温度未校正),红外光谱用 Perkin-Elmer 783 型红外光谱仪测定,核磁共振光谱用 Varian-300 型核磁共振仪测定,EI-MS 谱用 MS-50 型质谱仪测定,FAB-MS 谱用 JMS-DX300 型质谱仪测定,薄层及柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂产品,实验用芦笋取自济南罐头食品厂加工芦笋罐头所用的嫩茎切下的茎皮,由山东省农科院蔬菜研究所张世得研究员鉴定为 *Asparagus officinalis* L. 的茎皮,该品种为从美国引进的加利福尼亚大学培育的优良栽培品种玛丽·华盛顿 500 W (May Washington 500 W)。

## 2 提取与分离

芦笋茎皮 2.2 kg,甲醇热提,减压回收溶剂得甲醇粗提取物约 450 g。用少量水溶解,乙醚萃取 (500 mL  $\times$  3),回收乙醚得脂溶物约 120 g,乙醚与水层之间有乳化层产生,单独分出处理。水溶液继续以水饱和正丁醇萃取 (500 mL  $\times$  4),减压回收正丁醇得粗总皂苷 8 g。

脂溶性部分经硅胶柱层析,以苯-乙酸乙酯梯度洗脱得晶 I~III。正丁醇部分经硅胶柱层析,以氯仿-甲醇-水梯度洗脱得晶 IV~VII。

## 3 鉴定

晶 I:白色结晶,mp 60.2  $^{\circ}$ C~60.3  $^{\circ}$ C (乙醚),IR,EIMS 呈典型的长链脂肪酸的谱图特征,鉴定晶 I 为十六烷酸。

晶 II:白色结晶,mp 72.4  $^{\circ}$ C~72.8  $^{\circ}$ C (乙醚),IR,EIMS 呈典型的长链脂肪酸的谱图特征,鉴定晶 II 为二十四烷酸。

晶 III:白色片状结晶,mp 139  $^{\circ}$ C~140  $^{\circ}$ C (甲醇),LB 反应阳性,与  $\beta$ -谷甾醇标准品共 TLC 及熔点测定,Rf 值一致及混合熔点不下降,故鉴定晶 III 为  $\beta$ -谷甾醇。

晶 IV:白色粉末,mp 120  $^{\circ}$ C~122  $^{\circ}$ C (氯仿),LB 反应阳性,与胡萝卜苷标准品共 TLC 及熔点测定,Rf 值一致及混合熔点不下降,故鉴定晶 IV 为胡萝卜苷。

晶 V:白色粉末,mp 225.0  $^{\circ}$ C~256.8  $^{\circ}$ C (丙酮-乙醇),三氯化锑试剂反应阳性,Ehrlich 试剂阴性。IR  $\nu_{\max}^{\text{KB}} \text{cm}^{-1}$ : 3 430,1 634,1 132~1 010,985,920,895,849,符合螺旋甾苷类化学反应及光谱特征,又根据 920  $\text{cm}^{-1}$  处峰强度大于 895  $\text{cm}^{-1}$  处峰强度,确定 C<sub>25</sub> 为 S 构型。FAB-MS m/z: 722 (M<sup>+</sup>), 576 (M - rha), 415 [M + 1 - rha - glc (苷元 + 1)], 396, 283, 253。<sup>13</sup>CNMR 谱数据见表 1。在消除因测定溶剂不同所产生的差别<sup>[6]</sup>后,与文献<sup>[7]</sup>报道的薯蓣皂苷元的<sup>13</sup>CNMR 谱数据相比较,发现 C<sub>3</sub> 信号由 71.5 移至 79.3 低场处,说明 C<sub>3</sub> 已苷化,其它信号基本一致,又糖部分信号峰符合鼠李吡喃糖 (1 $\rightarrow$ 4)-葡萄糖吡喃糖结构。<sup>1</sup>HNMR (DMSO)  $\delta$ : 0.82 (3H,

s, CH<sub>3</sub>-18), 1.03(3H, s, CH<sub>3</sub>-19), 1.08(3H, d, J=7.0 Hz, CH<sub>3</sub>-21), 0.99(3H, d, J=7.0 Hz, CH<sub>3</sub>-27), 3.90(1 H, m, C<sub>3</sub>-H), 5.18(1 H, br, C<sub>6</sub>-H), 4.39(1 H, td, C<sub>16</sub>-H), 4.12(2 H, dd, C<sub>26</sub>-H), 4.50(1 H, d, J=7.8 Hz, glc 端基 H), 5.38(1 H, d, J=4.5 Hz, 鼠李糖端基 H), 又从该化合物的酸水解液中通过 TLC 检出 glc 及 rha, 由以上理化常数、波谱数据及水解反应, 可鉴定晶 V 为: 亚莫皂苷元-3-O-[ $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷]{yamogenin-3-O-[ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-glucopyranoside]}。

表 1 化合物 V~VII 的 <sup>13</sup>CNMR 数据(CD<sub>3</sub>OD)

C 位	Diosgenin	V	$\Delta$	已知化合物 <sup>[9]</sup>	VI	$\Delta$	VII
1	37.2	38.5	+1.3	37.4	38.6	+1.2	38.6
2	31.6	30.7	-0.9	29.9	30.7	+0.8	30.8
3	71.5	79.3	+7.8	78.5	79.7	+1.2	79.2
4	42.2	39.5	-2.7	39.1	39.7	+0.6	39.5
5	140.8	141.7	+0.9	141.0	141.8	+0.8	141.7
6	121.3	122.4	+0.9	121.4	122.5	+1.1	122.5
7	30.2	32.8	+2.6	32.2	33.2	+1.0	33.2
8	31.4	32.7	+1.3	31.6	32.8	+1.2	32.8
9	50.1	51.7	+0.7	50.3	51.7	+1.4	51.7
10	36.6	38.0	+1.4	36.9	38.0	+1.1	38.0
11	20.9	21.8	+0.9	21.1	22.0	+0.9	22.0
12	40.8	41.4	+0.6	39.8	41.4	+1.6	41.3
13	40.2	40.9	+0.7	40.7	41.4	+0.7	41.8
14	56.5	57.7	+1.2	56.5	57.7	+0.5	57.7
15	31.8	33.2	+1.4	32.2	33.2	+1.0	33.3
16	80.7	82.0	+1.3	80.7	82.4	+1.7	82.3
17	62.1	63.5	+1.4	63.4	65.1	+1.7	65.1
18	16.3	16.8	+0.5	16.3	17.3	+1.0	17.4
19	19.4	19.9	+0.5	19.2	19.9	+0.7	19.9
20	41.6	43.4	+1.8	40.4	41.8	+1.4	42.4
21	14.5	14.8	+0.3	16.0	16.3	+0.3	16.4
22	109.1	111.1	+2.0	110.7	111.8	+1.1	111.9
23	31.4	27.0 <sup>#</sup>	-4.4	36.8	34.3 <sup>#</sup>	-2.5	34.3 <sup>#</sup>
24	28.8	26.8 <sup>#</sup>	-2.0	28.1	29.0	+0.9	28.9
25	30.3	28.5 <sup>#</sup>	-1.8	34.0	31.5 <sup>#</sup>	-2.5	31.2 <sup>#</sup>
26	66.7	66.2 <sup>#</sup>	-0.5	75.1	70.0 <sup>#</sup>	-5.1	69.7 <sup>#</sup>
27	18.1	17.9 <sup>#</sup>	-0.2	17.2	17.9	+0.7	18.1
3-O-glc							
1		106.2			102.5		104.5
2		73.9			75.1		81.1
3		76.5			76.7		77.4
4		79.9			80.9		77.8
5		78.0			76.7		77.7
6		61.9			61.9		62.0
rha							
1		100.4			102.1		102.8
2		72.1			71.6		72.6

续表 1

3	72.4	71.7	73.8
4	73.7	73.7	74.8
5	70.6	70.6	70.9
6	18.0	17.5	17.9
rha			
1			100.4
2			72.5
3			73.6
4			74.6
5			70.6
6			17.6
26-o-glc			
1		104.9	104.9
2		75.9	76.0
3		79.9	79.8
4		74.8	74.1
5		79.6	79.6
6		63.1	62.7

<sup>#</sup> 25-CH<sub>3</sub>处于直立键, 对 F 环产生屏蔽作用, 信号高场位移。

$\Delta$ 与已知物比较差值(ppm)

晶 VI: 白色粉末, mp 186 °C~196 °C(丙酮-甲醇), Ehrlich 试剂呈阳性。理化常数、IR、FAB-MS、<sup>1</sup>HNMR 数据与已知化合物 asparasaponin I 的理化性质及光谱数据对照基本一致<sup>[8]</sup>, 故确定晶 VI 的结构为亚莫皂苷元-3-O-[ $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖]-26-O- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖。

晶 VII: 白色粉末, mp 188 °C~194 °C(丙酮-甲醇), Ehrlich 试剂反应阳性。由理化常数及波谱数据与已知化合物 asparasaponin I 对照基本一致<sup>[9]</sup>, 故确定晶 VII 的结构为: 亚莫皂苷元-3-O-{ $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖-(1 $\rightarrow$ 2)-[ $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖(1 $\rightarrow$ 4)]- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖}-26-O- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷。

#### 参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典(上册). 上海: 上海科技出版社, 1986
- 2 李凤琴, 等. 癌症, 1993, 12(3): 200
- 3 Pant G, et al. Phytochemistry, 1998, 27(10): 3324
- 4 肖崇厚主编. 中药化学. 上海: 上海科技出版社, 1987: 300
- 5 徐文豪. 药学学报, 1987, 22(11): 869
- 6 Agrmal PC, et al. Phytochemistry, 1985, 24(11): 2479
- 7 龚运淮主编. 天然有机化合物的<sup>13</sup>C核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1986: 271
- 8 Kawano K, et al. Agr Biol Chem, 1977, 41(1): 1
- 9 Hiral Y, et al. Chem Pharm Bull, 1982, 30(10): 3476

(1999-01-04 收稿)