

## · 化学成分 ·

## 盾叶薯蓣水溶性成分的研究

徐德平<sup>1</sup>, 胡长鹰<sup>2</sup>, 唐世蓉<sup>3</sup>, 庞自洁<sup>3\*</sup>

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036; 2. 暨南大学 食品科学与工程系, 广东 广州 510520;

3. 江苏省、中科院植物研究所, 江苏 南京 210014)

**摘要:**目的 研究盾叶薯蓣的水溶性化学成分, 寻找活性物质。方法 用系统溶剂提取, 色谱法分离, 光谱法鉴定结构, 如:<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、<sup>135</sup>DEPT、HMQC、HMBC、TOCSY。结果 从盾叶薯蓣的水溶液中分离到一个薯蓣皂苷、一个苯苷类化合物、一个生物碱类化合物。薯蓣皂苷经测定分析, 鉴定为 26-O-(β-D-葡萄糖)-(25R)-furost-5-en-3β, 26-diol-22-OMe-3-O-(α-L-鼠李糖-(1→4)-[β-D-葡萄糖-(1→3)-β-D-葡萄糖-(1→2)]-β-D-葡萄糖)。结论 经文献检索为一新化合物, 命名为盾叶薯蓣皂苷 E(zingierenin E), 另两个化合物在盾叶薯蓣中为首次报道。

关键词: 盾叶薯蓣; 甾体皂苷; 薯蓣皂苷 E

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)01-0006-03

Water-soluble constituents from *Dioscorea zingiberensis*XU De-ping<sup>1</sup>, HU Chang-ying<sup>2</sup>, TANG Shi-rong<sup>3</sup>, PANG Zi-jie<sup>3</sup>

(1. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510520, China; 3. Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014, China)

**Abstract:** **Objective** To study water-soluble constituents of *Dioscorea zingiberensis* in order to seek active components. **Methods** Various chromatographic techniques were used to isolate the constituents. Structures of compounds were elucidated by spectroscopic analyses of <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>135</sup>DEPT, HMQC, HMBC, and TOCSY. **Results** One new steroidal saponin was isolated and identified as 26-O-(β-D-glucopyranosyl)-(25R)-furost-5-en-3β, 26-diol-22-OMe-3-O-(α-L-rhamnopyranosyl-(1→4)-[β-D-glucopyranosyl-(1→3)-β-D-glucopyranosyl-(1→2)]-β-D-glucopyranoside). **Conclusion** The compound is a novel compound named as zingierenin E. The other two compounds are reported for the first time from *D. zingiberensis*.

**Key words:** *Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright; steroidal saponin; zingierenin E

盾叶薯蓣为中国特有的种, 含有薯蓣皂苷元(俗称皂素), 是合成避孕药、甾体激素类药物的重要起始原料, 现在还广泛应用于风湿性关节炎、心脏病、抗肿瘤、止血、抗炎等疾病的治疗<sup>[1]</sup>。目前的研究认为薯蓣皂苷糖链的长短、糖链的多少不同, 其具有的活性也不同<sup>[2]</sup>, 因此对薯蓣中水溶性皂苷的研究更为重要, 这对进一步确定糖苷中糖链与活性的关系起决定性的作用, 但由于分离条件的限制对薯蓣中水溶性成分的研究相对较少, 水溶性成分的构成还不清楚。本研究以新鲜的盾叶薯蓣为原料, 从其正丁醇萃取后的水相中分得一个薯蓣皂苷, 一个苯苷类化合物和一个生物碱类化合物。薯蓣皂苷经光谱法

鉴定为 26-O-(β-D-葡萄糖)-(25R)-furost-5-en-3β, 26-diol-22-OMe-3-O-(α-L-鼠李糖-(1→4)-[β-D-葡萄糖-(1→3)-β-D-葡萄糖-(1→2)]-β-D-葡萄糖)。经文献检索该化合物为一新化合物命名为薯蓣皂苷 E(zingierenin E), 另两个化合物在盾叶薯蓣中为首次报道。

## 1 实验材料

1.1 材料: 盾叶薯蓣 *Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright 由陕西省白河农场提供, 由徐增莱副研究员鉴定为盾叶薯蓣。无水乙醇、丙酮、硫酸、茴香醛、冰醋酸、甲醇、石油醚(30~60℃)、正丁醇皆为 AR 级, 上海化学试剂采购供应站出品; 其他试剂皆为分

析纯;95%工业乙醇市购。GF<sub>254</sub>硅胶板由山东烟台芝罘化工厂生产。大孔吸附树脂 AB-8 由南开大学化工厂生产,MCI,ODS 柱填料为进口分装。

1.2 仪器:核磁共振仪 Buker Acance 500 MHz,中科院上海有机化学研究所。

## 2 实验方法

2.1 薯蓣成分的提取:称取 37 kg 新鲜的盾叶薯蓣,切片后用 70%乙醇(料液比 1:7)回流提取 3 h,然后滤出液体,重复 3 次,滤液合并,减压浓缩至无乙醇为止,将乙醇提取物用石油醚萃取脱脂,直至石油醚层无色时止。将脱脂后的物质用 3 倍体积的醋酸乙酯萃取,反复多次,直到醋酸乙酯相无色时止。将醋酸乙酯提取后的剩余物用水饱和和正丁醇萃取多次,直到正丁醇相无色时止,剩余部分经浓缩至适当体积后作水相。

2.2 水相部分的分离:将上步骤的水相部分上大孔吸附树脂柱(1 500 mm×80 mm,树脂为 AB-8),调节色谱柱体积流量约 20 mL/min,依次用去离子水、不同浓度的乙醇梯度洗脱,500 mL 收集一次,经 TLC 鉴定,Rf 相同的洗脱液合并,分成 A、B、C、D 4 部分,各部分单独收集浓缩。

将 A 部分上 ODS 柱(600 mm×60 mm),先用 1 500 mL 去离子水洗脱,再用不同浓度的乙醇梯度洗脱,每梯度洗脱 500 mL,20 mL 收集一管,经 TLC 鉴定和硫酸茴香醛显色,将 Rf 值和显色相同的洗脱液合并,共得 a、b、c 3 个组分。将 3 个组分浓缩至一定体积后再分别反复上 ODS 和 MCI 柱(450 mm×30 mm),分别用 10%~30%的乙醇梯度洗脱,每梯度洗脱 300 mL,洗脱体积流量 1.0 mL/min,20 mL 收集一管,经 TLC 鉴定纯度。共得 3 个纯化合物 I~III。

2.3 结构鉴定:将所得 3 个化合物用氘代吡啶(pyridine-d<sub>5</sub>)溶解后进行 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、<sup>135</sup>DEPT、HMQC、HMBC、TOCSY 测定分析。

## 3 结果与分析

化合物 I:白色无定形粉末,极易溶于甲醇、乙醇、水。<sup>1</sup>H-NMR δ:7.55(1H,s,H-2),7.51(1H,d,J=8.2 Hz,H-5),7.16(1H,d,J=8.2 Hz,H-4),5.16(1H,d,J=7.9 Hz,H-1'),3.90(3H,s,OCH<sub>3</sub>),3.95~3.51 分别为葡萄糖上的 6 个 H。从 <sup>1</sup>H-NMR 可见该化合物有 3 个苯环 H,其中 2 个 H 为邻位关系,一个葡萄糖端基氢,一个 OCH<sub>3</sub>,说明该化合物为一个苯苷。<sup>13</sup>C-NMR δ:177.0(羰基),150.6(C-4),150.4(C-2),125.5(C-6),117.4(C-1),115.9

(C-5),109.0(C-3),102.7(C-1'),78.8(C-3'),78.2(C-5'),75.9(C-2'),72.0(C-4'),63.1(C-6'),58.5(OCH<sub>3</sub>)。从 <sup>13</sup>C-NMR 谱可知该化合物含有一个苯环,一个羧基和一个葡萄糖,δ 109.3 表明该碳的二个邻位皆有连氧基团存在。经分析可得化合物为 2,4-二羟基-苯甲酸-2-O-葡萄糖苷。该化合物在盾叶薯蓣中首次报道。

化合物 II:浅紫色无定形粉末,溶于甲醇、乙醇,极易溶于水。<sup>1</sup>H-NMR δ:7.19(2H,d,J=8.0 Hz,H-3,5),6.84(2H,d,J=8.0 Hz,H-2,6),3.11(2H,q,J=13.7 Hz,H-7),从 <sup>1</sup>H-NMR 可见该化合物有一个苯环对称二取代结构存在,一个 CH<sub>2</sub> 呈四分峰。<sup>13</sup>C-NMR δ:160.8(C-1),138.4(C-3,5),135.3(C-4),121.7(C-2,6),46.6(C-7),从碳谱可看到该化合物只有 7 个碳,其中苯环上 6 个,而第 7 个碳 δ 值为 46.6,其 H 信号被裂分成四分峰,提示有-NH<sub>2</sub> 的存在,经 GC-MS 确定相对分子质量为 123,进一步确定了-NH<sub>2</sub> 的存在,故确定化合物 II 的结构为对羟基苯甲氨,该化合物在盾叶薯蓣中首次报道。

化合物 III:白色无定形粉末,溶于甲醇、乙醇,极易溶于水。mp 236 °C;[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>-32.0(MeOH,c 0.30);IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup>(cm<sup>-1</sup>):3 400(OH),1 640(C=C),1 360,1 050;ESI-MS m/z:1 225.5[M-H-162],901.6[M-H-162-162]。从 <sup>1</sup>H-NMR 谱可见 2 个单峰甲基 δ:0.98,1.13;3 个双峰甲基 δ 1.08(3H,d,J=6.7 Hz),1.42(3H,d,J=6.7 Hz),1.85(3H,d,J=5.9 Hz),一个 OMe δ 3.87(3H,s),一个双键氢 δ 5.41,5 个端基质子信号 δ:6.30(1H,s),5.25(1H,d,J=7.6 Hz),5.18(1H,d,J=7.6 Hz),5.02(1H,d,J=7.5 Hz),4.91(1H,d,J=7.7 Hz)。从 <sup>13</sup>C-NMR 谱可得化合物共有 58 个碳(表 1),除 30 个糖上碳信号外,母环上有 28 个碳信号,其中 2 个双键碳信号 δ 122.0,141.0,一个 OMe δ 49.8,δ 110.8 有一个季碳信号,表明该化合物为一个甾体皂苷,除 C<sub>26</sub>位化学位移值向低场位移外,其余信号与 diosgenin 基本一致<sup>[3]</sup>,在 diosgenin 中 C<sub>26</sub>为 67 左右,而该化合物 C<sub>26</sub>为 75.4,说明该化合物为 diosgenin 的 F 环开环,并成糖苷。所以该化合物的皂苷元为 zingierenin<sup>[3,4]</sup>。从 <sup>13</sup>C-NMR 中可见到 5 个端基碳信号 δ 106.1,105.1,104.7,101.9,100.1,表明有 5 个糖存在,通过 HMBC 谱分析可知 δ 4.91 的质子与 C-26(δ 75.4)相关,说明 δ 4.91 的端基质子的糖与皂苷元的 C-26 相连<sup>[5,6]</sup>。通过 TOCSY、HMQC 图谱的解析,可对糖链上质子与碳信号进行归属<sup>[6]</sup>。从

HMBC 谱中还可得到  $\delta$  4.02 与  $\delta$  100.1 的端基碳相关,提示糖链与 C-3( $\delta$  78.6)相连,Rha 的 H-1( $\delta$  6.30)与葡萄糖-A 的 C-4( $\delta$  78.7)相关,葡萄糖-B 的 H-1( $\delta$  5.02)与葡萄糖-A 的 C-2( $\delta$  81.6)相关,葡萄糖-C 的 H-1( $\delta$  5.18)和葡萄糖-B 的 C-3( $\delta$  88.5)相关。

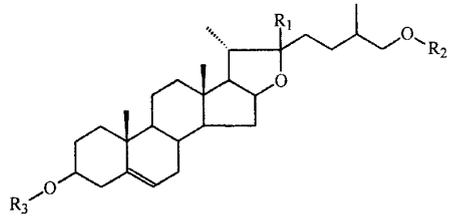
表 1 化合物 III 的  $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz)和 HMQC 数据(吡啶)

Table 1  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz) and HMQC Data for compound III (recorded in pyridine)

C 位	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{135}\text{Dept}$	HMQC	C 位	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{135}\text{Dept}$	HMQC
1	37.7	CH <sub>2</sub>	1.80,1.05	R <sub>2</sub> Glc 1	105.1	CH	4.91
2	32.5	CH <sub>2</sub>	2.10,1.60	2	75.3	CH	
3	78.6	CH	4.02	3	78.6	CH	
4	40.1	CH <sub>2</sub>	1.80,1.60	4	77.7	CH	
5	141.0	—	—	5	69.5	CH	
6	122.0	CH	5.41	6	63.0	CH <sub>2</sub>	
7	32.6	CH <sub>2</sub>	2.1,1.60	Glc-A1	100.1	CH	5.25
8	31.9	CH	1.61	2	81.6	CH	
9	50.5	CH	1.0	3	76.4	CH	
10	37.3	—	—	4	78.7	CH	
11	21.3	CH <sub>2</sub>	1.55	5	77.4	CH	
12	39.1	CH <sub>2</sub>	2.80	6	61.7	CH <sub>2</sub>	
13	41.0	—	—	Glc-B1'	104.7	CH	5.02
14	56.9	CH	1.15	2'	73.8	CH	
15	32.5	CH <sub>2</sub>	1.90	3'	88.5	CH	
16	81.3	CH	5.05	4'	72.7	CH	
17	64.0	CH	2.0	5'	78.3	CH	
18	17.0	CH <sub>3</sub>	0.98	6'	61.9	CH <sub>2</sub>	
19	19.6	CH <sub>3</sub>	1.13	Glc-C1''	106.1	CH	5.18
20	40.8	CH	2.33	2''	74.3	CH	
21	16.6	CH <sub>3</sub>	1.42	3''	78.1	CH	
22	110.8	—	—	4''	71.9	CH	
23	30.3	CH <sub>2</sub>	2.20,1.95	5''	77.7	CH	
24	28.5	CH <sub>2</sub>	2.15,1.75	6''	62.6	CH <sub>2</sub>	
25	31.9	CH	1.60	Rha 1	101.9	CH	6.30
26	75.4	CH <sub>2</sub>	4.30,3.90	2	71.8	CH	
27	17.6	CH <sub>3</sub>	1.08	3	72.9	CH	
				4	75.3	CH	
				5	69.6	CH	
OCH <sub>3</sub>	49.8			6	18.8	CH <sub>3</sub>	1.85

通过以上分析可得化合物 III 为 26-O-( $\beta$ -D-葡萄糖)-(25R)-furost-5-en- $\beta$ 3,26-diol-22-OMe-3-O-( $\alpha$ -L-鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)-[ $\beta$ -D-葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 2)]- $\beta$ -D-葡萄糖}。

经文献检索<sup>[2,5,7-9]</sup>发现皂苷元为 zingierenin 并连有 5 个糖的化合物中,C-22 位上连接的是-OH,而非 OMe,由于本研究中提取分离都使用乙醇,未用甲醇,OMe 并非人为引入,说明该化合物为一新化合物,命名为(zingierenin E),见图 1。



R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>,R<sub>2</sub>=glc,R<sub>3</sub>=rha(1 $\rightarrow$ 4)-[glc(1 $\rightarrow$ 3)-glc(1 $\rightarrow$ 2)]-glc

图 1 化合物 III 的结构式

Fig. 1 Structure of compound III

致谢:本项目由江苏省发改委资助,王林先生提供盾叶薯蓣原料。

References:

- [1] He X J, Wang X L, Liu B, et al. Microbial transformation of methyl protodioscin by cunninghamella elegans [J]. *J Mol Catal B: Enzymatic*, 2005, 35: 33-40.
- [2] Liu C L, Chen Y Y. Isolation and indentification of steroidal saponins from *Dioscorea zingiberensis* Wright [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1984, 26(3): 283-289.
- [3] Hann E, Carl D.  $^{13}\text{C-NMR}$  Spectra of sapogenin [J]. *Tetrahedron Lett*, 1975, 42: 3635-3638.
- [4] Shoji Y, Takamura N, Yukimi S, et al. Steroidal glycosides, indiosides A-E, from *Solanum indicum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(6): 1319-1323.
- [5] Meena W, Rajaraman K, Rangaswam S. New glycosides of diosgenin prazerigenin-A from the rhizomes of *Dioscorea prazeri* [J]. *Indian J Chem*, 1977, 15B: 451-454.
- [6] Shashi B, Niranjana P, Sahu P, et al. Steroidal alkaloids from *Solanum khasianum*. application of  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrascopy to their structure elucidation [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19: 2017-2020.
- [7] Tang S R, Wu Y S, Pan Z J. Isolation and indentification of steroidal saponins from *Dioscorea zingiberensis* [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1983, 25(6): 556-561.
- [8] Tang S R, Jiang Z D. Three new steroidal saponins from the aerial part of *Dioscorea zingiberensis* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1987, 9(2): 233-238.
- [9] Tang S R, Wu Y F, Pan Z J. Studies on the utilization and isolation for steroidal saponins of *Dioscorea zingiberensis* Wright [J]. *Bull Nanjing Bot Garden Mem Sun-Yat Sen* (南京中山植物园通讯), 1981, 25(6): 556-561.

欢 迎 投 稿      欢 迎 订 阅