

说明与分别这两个氢相连的碳连在一起,即 C-3 和 C-4。确定化合物 为 6-羟基-4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-3-羟甲基-7-甲氧基-3,4-二氢(3R,4S)-2-醛基萘。

化合物 :黄色粉末,易溶于甲醇、丙酮。10% 硫酸-甲醇试剂反应显黄色(+)。紫外灯下发蓝色荧光,UV 图谱在 203、288、341 nm 有最大吸收,表明分子中可能有比较大的共轭系统存在。IR^{KBr}_{max} (cm⁻¹): 3 420(-OH), 3 185, 1 646(C=O), 1 401, 1 152, 1 085, 表明分子中有缔合羰基以及羟基。该化合物的¹³C-NMR和¹H-NMR与化合物 非常相似,说明化合物 与化合物 有相同的母核结构。其不同点在¹H-NMR中 7.21(1H,d,J=8.4 Hz)和 6.92(1H,d,J=8.0 Hz)说明苯环含有邻位氢。在 HMBC 谱中, 146.70(C-1)与 7.21 的氢相关,证明了该氢信号为 8 位上的氢。所以邻位氢应为萘环 7,8 位上的 H。另外可知 3.55 的甲氧基与 146.70 的芳基碳相关, 8.87 的羟基氢与 153.89,146.70,115.58 的 3 个碳相关,所以 5 位连有甲氧基,6 位连有羟基;同理, 3.73 的甲氧基与 147.56 的芳基碳相关, 7.50 的羟基氢与 147.56,145.35,114.84 的 3 个碳相关,所以 3 位连有甲氧基,4 位连有羟基。确定化合物 为 6-羟基-

4-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-3-羟甲基-5-甲氧基-3,4-二氢(3R,4S)-2-醛基萘。

化合物 :白色针晶。易溶于甲醇;三氯化铁试剂显黄色,说明可能为酚类化合物。UV 图谱在 207、217、260、290 nm 有最大吸收,表明分子中可能有苯环存在。IR^{KBr}_{max} (cm⁻¹): 3 488(-OH), 3 096, 2 986, 1 682(C=O), 1 598, 1 523, 1 435, 1 300, 1 239, 1 205, 1 114, 1 030, 表明分子中有羰基以及羟基。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆) : 12.50(1H, brs)提示为羧基氢质子;9.84(1H, brs)提示有一个酚羟基质子;7.43(1H, m), 7.45(1H, m), 6.83(1H, d, J=8.4 Hz)可以推断苯环为三取代模式。3.80(3H, s)提示化合物中有一个甲氧基。根据以上数据确定此化合物为 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸。

参考文献:

- [1] Chandramu C, Manohar R D, Krupadanam D G, et al. Isolation, characterization and biological activity of betulinic acid and ursolic acid from *Vitex negundo* L. [J]. *Phytother Res*, 2003, 17(2): 129-134.
- [2] El-hassan A, El-sayed M, Hamed A I, et al. Bioactive constituents of *Leptadenia arborea* [J]. *Fitoterapia*, 2003, 74(1-2): 184-187.
- [3] Lin J, Hao X J, Liang G Y, et al. Chemical constituents from *Michelia sphaerantha* C. Y. W [J]. *Acta Pharm Sin*, 1999, 34(3): 203-206.
- [4] 徐丽萍, 刘建生, 敏 德, 等. 金龙胆草的化学成分研究() [J]. *中国中药杂志*, 1998, 23(5): 293-296.

盾叶薯蓣中甾体皂苷的研究

王 辉¹, 胡长鹰², 庞自洁³, 徐德平^{1*}

(1. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 暨南大学 食品科学与工程系, 广州 暨南 510520; 3. 江苏省中国科学院植物研究所, 江苏 南京 210014)

摘要:目的 研究盾叶薯蓣中甾体皂苷的组成。方法 用溶剂法提取, 色谱法分离盾叶薯蓣中的甾体皂苷, 用核磁共振法鉴定其结构。结果 从盾叶薯蓣的正丁醇萃取相中分离到 8 个甾体皂苷, 经¹H-NMR、¹³C-NMR、¹³⁵DEPT 测定分析, 其结构分别为原薯蓣皂苷元-3-O'-D-吡喃葡萄糖基(1 3)-D-吡喃葡萄糖基(1 4)-[-L-吡喃鼠李糖基(1 2)]-D-吡喃葡萄糖基()、原薯蓣皂苷元-3-O'-D-吡喃葡萄糖基(1 4)-[-L-吡喃鼠李糖基(1 2)]-D-吡喃葡萄糖基()、原薯蓣皂苷元-3-O'-L-吡喃鼠李糖基(1 2)-D-吡喃葡萄糖基()、22-甲氧基-原薯蓣皂苷元-3-O'-D-吡喃葡萄糖基(1 4)-[-L-吡喃鼠李糖基(1 2)]-D-吡喃葡萄糖基()、3-O'-D-吡喃葡萄糖基(1 3)-D-吡喃葡萄糖基(1 4)-[-L-吡喃鼠李糖基(1 2)]-D-吡喃葡萄糖基-薯蓣皂苷元()、3-O'-D-吡喃葡萄糖基(1 4)-[-L-吡喃鼠李糖基(1 2)]-D-吡喃葡萄糖基-薯蓣皂苷元()、3-O'-D-吡喃葡萄糖基(1 4)-D-吡喃葡萄糖基-薯蓣皂苷元()、3-O'-L-吡喃鼠李糖基(1 4)-[-L-吡喃鼠李糖基(1 2)]-D-吡喃葡萄糖基-薯蓣皂苷元()。结论 盾叶薯蓣的正丁醇萃取相部分主要含有两类甾体皂苷, 其苷元分别为原薯蓣皂苷元和薯蓣皂苷元。

关键词:盾叶薯蓣;甾体皂苷;薯蓣皂苷;原薯蓣皂苷

收稿日期:2008-04-28

作者简介:王 辉(1983-)男,在读硕士研究生,研究方向为天然药食科学。

*通讯作者 徐德平 E-mail:xdp1219@sina.com

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)01-0036-04

盾叶薯蓣 *Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright, 是中国特有的薯蓣品种, 是合成避孕药、甾体激素类药物的重要原料, 现在还广泛应用于风湿性关节炎、心脏病、癌症等疾病的治疗^[1]。目前的研究认为皂苷糖链的长短、糖链的多少不同, 其具有的活性也不同, 因此对盾叶薯蓣中甾体皂苷的研究更为重要, 这对进一步确定糖苷中糖链与活性之间的关系起决定性的作用^[2-5]。本实验以新鲜盾叶薯蓣为原料, 研究盾叶薯蓣中正丁醇相的甾体皂苷成分, 从中分离得到 8 个甾体皂苷, 其中原薯蓣皂苷 4 个, 薯蓣皂苷 4 个。

1 实验材料

1.1 材料: 盾叶薯蓣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。GF₂₅₄ 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 gel CHP20P(75~150 μm, Mitsubishi Kasei Co.), ODS(40~80 μm Nacalai Tosoh Inc.) 柱填料为进口分装。

1.2 仪器: 核磁共振仪 Buker Avance 500 MHz, 中国科学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, 滤出液体, 重复 3 次, 合并滤液, 减压浓缩至无乙醇。用石油醚萃取脱脂, 直至石油醚层无色, 脱脂后用三倍体积的醋酸乙酯萃取, 反复多次, 直到醋酸乙酯相无色, 将醋酸乙酯萃取后的剩余物用水饱和正丁醇萃取多次, 直到正丁醇相无色, 浓缩成糖浆状, 得到正丁醇部分。

2.2 正丁醇部分的分离: 将正丁醇部分上大孔吸附树脂柱(80 mm × 1 500 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, R_f 值相同的洗脱液合并, 分成 A、B、C 3 部分, 各部分单独收集浓缩。

将 A 部分上 ODS 柱(60 mm × 600 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 R_f 值和显色相同

的洗脱液合并, 共得 a、b 两个组分。将两个组分浓缩至一定体积后再分别反复上 ODS 和 MCI 柱(30 mm × 450 mm), 分别用 10%~30% 的乙醇梯度洗脱。共得 2 个纯化合物、。

将 B 部分上 ODS 柱(60 mm × 600 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 R_f 值和显色相同的洗脱液合并, 得 c、d 两个组分。将两个组分浓缩至一定体积后再分别反复上 ODS 和 MCI 柱(30 mm × 450 mm), 分别用 40%~50% 的乙醇梯度洗脱。共得 2 个纯化合物、。

将 C 部分上 ODS 柱(60 mm × 600 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 R_f 值和显色相同的洗脱液合并, 共得 e、f、g、h 4 个组分。将四个组分浓缩至一定体积后再分别反复上 ODS 和 MCI 柱(30 mm × 450 mm), 分别用 60%~70% 的乙醇梯度洗脱。共得 4 个纯化合物 ~。

3 结构鉴定

将分离得到的 8 个化合物用氘代吡啶(pyridine-*d*₅) 溶解后进行 ¹H-NMR、¹³C-NMR、¹³⁵DEPT 测定分析。

化合物 : 白色无定形粉末, 溶于甲醇、乙醇, 极易溶于水。通过 ¹H-NMR、¹³C-NMR 谱分析说明该化合物的皂苷元部分为原薯蓣皂苷元^[6-8]。在 ¹³C-NMR 中可见到 5 个端基碳信号 106.0, 105.1, 104.7, 101.9, 100.2, 表明有 5 个糖基存在, 通过 HMQC 和 HMBC 谱分析, 可得化合物 为: 原薯蓣皂苷元-3-*O*-*D*-吡喃葡萄糖基(1-3)-*D*-吡喃葡萄糖基(1-4)-[*-L*-吡喃鼠李糖基(1-2)]-*D*-吡喃葡萄糖基, 与文献报道一致^[5-7]。化合物 的 ¹³C-NMR 数据见表 1。

化合物 : 白色无定形粉末, 溶于甲醇、乙醇, 易溶于水。通过 ¹H-NMR、¹³C-NMR 谱分析说明该化合物的皂苷元部分为原薯蓣皂苷元^[6-8]。在 ¹³C-NMR 中可见到 4 个端基碳信号 105.0, 104.6, 103.1, 100.9, 表明有 4 个糖存在, 与化合物 相比少一个葡萄糖信号。通过以上分析可得化合物 为: 原薯蓣皂苷元-3-*O*-*D*-吡喃葡萄糖基(1-4)-[*-L*-吡喃鼠李糖基(1-2)]-*D*-吡喃葡萄糖基, 与

文献报道一致^[5,6]。化合物 的¹³C-NMR数据见表 1。

化合物 :白色无定形粉末,溶于甲醇、乙醇,极易溶于水。通过¹H-NMR、¹³C-NMR谱分析说明该化合物皂苷元部分也为原薯蓣皂苷元。在¹³C-NMR中可见到 3 个端基碳信号 105.1,102.2,100.5,表明有 3 个糖存在,与化合物 相比少两个葡萄糖信号。通过以上分析得化合物 为原薯蓣皂苷元-3-*O*-*L*-吡喃鼠李糖基(1 2)-*D*-吡喃葡萄糖基,与文献报道一致^[5,6]。化合物 的¹³C-NMR数据见表 1。

化合物 :白色无定形粉末,溶于甲醇、乙醇,易溶于水。通过¹H-NMR、¹³C-NMR谱分析表明该化合物皂苷元主体部分同样为原薯蓣皂苷元,与化合物 相比,仅多一个OCH₃,通过 HMQC、HMBC图谱分析及对比化合物 确定甲氧基连接在 C-22。从¹³C-NMR谱中可见到 4 个端基碳信号,表明有 4 个糖存在,糖链的连接方式与化合物 完全相同。通过以上分析可得化合物 为 22-甲氧基-原薯蓣皂苷元-3-*O*-*D*-吡喃葡萄糖基(1 4)-[*L*-吡喃鼠李糖基(1 2)]-*D*-吡喃葡萄糖基,与文献报道一致^[3-5]。化合物 的¹³C-NMR数据见表 1。

表 1 化合物 ~ 的¹³C-NMR谱数据

Table 1 ¹³C-NMR Data of compounds

碳位	碳位
1 37.3 38.6 37.5 37.6 37.3 37.4 37.3 37.5	Glc 1 100.2 100.9 100.5 100.2 100.1 100.2 100.7 100.4
2 32.0 31.1 30.0 30.3 32.0 31.9 31.8 31.7	2 78.6 78.7 78.0 78.5 78.7 78.1 78.3 74.4
3 78.4 78.7 78.2 78.2 71.7 71.6 78.4 78.5	3 78.1 76.9 77.3 77.9 78.3 78.4 78.6 77.3
4 39.1 39.6 39.7 39.9 40.0 40.4 40.6 40.5	4 81.2 80.0 81.5 81.6 81.3 81.2 81.4 69.6
5 141.0 142.0 141.0 141.0 141.0 141.1 141.0 141.0	5 78.1 77.8 77.8 77.7 78.1 77.4 77.5 78.3
6 122.0 123.4 122.0 121.9 122.0 122.1 122.0 122.0	6 62.6 62.1 62.0 62.2 62.7 62.3 62.4 62.2
7 32.5 33.4 32.5 32.5 32.4 32.5 32.4 32.5	Rha 101.9 103.1 102.2 101.9 102.0 102.0 102.2
8 31.9 32.7 31.9 31.8 31.8 31.9 31.8 31.9	2 72.6 72.6 72.6 72.4 72.6 72.6 72.6
9 50.6 51.4 50.3 50.5 50.5 50.5 50.4 50.3	3 72.9 72.9 72.9 72.7 72.9 72.9 72.9
10 37.5 38.6 37.3 37.4 37.2 37.4 37.3 37.4	4 74.3 74.2 74.3 74.2 74.3 74.3 74.3
11 21.3 22.2 21.3 21.2 21.2 21.3 21.2 21.4	5 69.6 70.9 69.6 69.4 69.6 69.6 69.6
12 40.1 39.9 39.9 39.9 40.0 40.1 40.0 40.2	6 18.8 19.2 18.8 18.9 18.8 18.8 18.8
13 41.0 42.0 41.1 41.0 40.6 40.3 40.0 40.1	Glc 1 104.7 104.6 105.1 105.1 105.0 105.3 106.1
14 56.8 57.5 56.6 56.7 56.7 56.6 56.8 56.6	2 74.3 75.0 75.0 75.3 74.3 74.3 74.5
15 32.0 33.3 32.5 32.3 32.4 32.1 32.4 32.3	3 88.4 78.5 78.3 78.6 88.4 78.3 78.7
16 81.3 81.1 82.2 82.1 81.2 81.3 81.2 81.4	4 69.6 70.4 69.2 69.4 69.6 69.6 69.9
17 64.0 63.9 64.4 64.3 63.0 63.5 63.0 63.4	5 78.1 78.3 77.5 77.4 78.1 78.3 78.4
18 16.6 17.6 17.5 17.3 16.5 16.6 16.4 16.3	6 62.6 62.8 62.3 62.8 62.7 62.2 62.0
19 19.6 20.6 19.7 19.5 19.5 19.7 19.5 19.8	Glc 1 106.0 106.0
20 40.9 41.5 40.7 40.6 41.0 41.3 42.1 42.0	2 75.7 75.7
21 16.6 17.2 16.8 16.4 15.2 15.4 15.1 15.0	3 78.6 78.4
22 110.8 112.6 112.9 112.8 109.4 109.9 109.4 109.8	4 71.9 71.8
23 37.5 37.4 31.1 31.0 30.3 30.8 30.5 30.7	5 78.4 78.4
24 28.5 29.1 28.6 28.3 29.4 29.3 29.2 29.4	6 62.6 62.7
25 34.4 35.1 34.7 34.4 30.7 30.7 30.5 30.9	Glc ₂₆ 1 105.1 105.0 105.3 105.3
26 75.3 76.9 75.5 75.3 67.0 67.0 67.1 67.3	2 75.3 75.5 75.8 75.9
27 17.6 19.2 16.9 16.5 17.4 17.4 17.6 17.8	3 78.7 78.5 78.2 78.4
-OCH ₃ 47.4	4 71.9 72.0 71.9 71.3
	5 78.6 78.4 78.0 78.3
	6 63.0 63.1 63.0 63.1
	Rha 1 103.0
	2 70.6
	3 72.7
	4 72.7
	5 68.7
	6 17.9

化合物 :白色无定形粉末,溶于甲醇、乙醇,不溶于水。通过¹H-NMR、¹³C-NMR分析说明该化合物的皂苷元为薯蓣皂苷元(diosgenin)^[2-5]。从¹³C-NMR谱中可见到 4 个端基碳信号 106.0,

105.0,102.0,100.1,表明有 4 个糖存在,通过 HMBC、HMQC 谱分析可确定糖链的连接方式。通过以上分析可得化合物 为 3-*O*-*D*-吡喃葡萄糖基(1 3)-*D*-吡喃葡萄糖基(1 4)-[*L*-吡喃鼠李糖

基(1-2)-*D*-吡喃葡萄糖基-薯蓣皂苷元,与文献报道一致^[3-5]。化合物的¹³C-NMR数据见表1。

化合物:白色无定形粉末,溶于甲醇、乙醇,难溶于水。通过¹H-NMR、¹³C-NMR分析得该化合物皂苷元为薯蓣皂苷元。¹³C-NMR谱中可见到3个端基碳信号 105.3, 102.0, 100.2,表明有3个糖存在,与化合物相比少一个葡萄糖信号。通过以上分析可得化合物为3-*O*-*D*-吡喃葡萄糖基(1-4)-[*-L*-吡喃鼠李糖基(1-2)]-*D*-吡喃葡萄糖基-薯蓣皂苷元,与文献报道一致^[2-5]。化合物的¹³C-NMR数据见表1。

化合物:白色无定形粉末,溶于甲醇、乙醇,难溶于水。通过¹H-NMR、¹³C-NMR分析该化合物皂苷元部分为薯蓣皂苷元。从¹³C-NMR谱中可见到2个端基碳信号 106.1, 100.7,表明有2个糖存在,与化合物相比少一个葡萄糖信号和一个鼠李糖信号。通过以上分析可得化合物为3-*O*-*D*-吡喃葡萄糖基(1-4)-*D*-吡喃葡萄糖基-薯蓣皂苷元,与文献报道一致^[2-5]。化合物的¹³C-NMR数据见表1。

化合物:白色无定形粉末,可溶于甲醇、乙醇,难溶于水。通过¹H-NMR、¹³C-NMR谱分析说明该化合物的皂苷元部分也为薯蓣皂苷元。在¹³C-NMR中还可见到3个端基碳信号 100.4, 102.2, 103.0,表明有3个糖存在。与化合物相比少两个葡萄糖信号,多了一个鼠李糖信号。从以上

分析可得化合物为3-*O*-*L*-吡喃鼠李糖基(1-4)-[*-L*-吡喃鼠李糖基(1-2)]-*D*-吡喃葡萄糖基-薯蓣皂苷元,与文献报道一致^[7-9]。化合物的¹³C-NMR数据见表1。

致谢:本项目由江苏省发改委和广东省珠海市科技局资助(PC20071044),感谢王林先生提供盾叶薯蓣原料。

参考文献:

- [1] He X J, Wang X H, 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 identification of steroidal saponins from *Dioscorea zingiberensis* Wright [J]. *Acta Bot Sin*, 1984, 26(3): 283-289.
- [3] Tang S R, Wu Y F, Pang Z J. Isolation and identification of steroidal saponins from *Dioscorea zingiberensis* [J]. *Acta Bot Sin*, 1983, 25(6): 556-561.
- [4] 唐世蓉,姜志东. 盾叶薯蓣地上部分的三个新甾体皂苷[J]. 云南植物研究, 1987, 9(2): 233-238.
- [5] 唐世蓉,吴余芬,庞自洁. 盾叶薯蓣甾体皂苷的分离与鉴定[J]. 南京中山植物园论文集, 1981, 136-138.
- [6] Jin J M, Liu X K. A new furostanol pentaglycoside was isolated from the fresh rhizomes of *Dioscorea parviflora* [J]. *Acta Bot Sin*, 2002, 44(10): 1243-1249.
- [7] Geng Y, Tan N H. Isolation and identification of steroid saponins from the fresh rhizomes of *Dioscorea panthaica* [J]. *Acta Bot Sin*, 2004, 2(1): 25-27.
- [8] Hann E, Carl D. ¹³C-NMR Spectra of saponin [J]. *Tetrahedron Lett*, 1975, 42: 3635-3638.
- [9] Shoji Y, Takamura N, Yukimi S, et al. Steroidal glycosides, indiosides A-E, from *Solanum indicum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(6): 1319-1323.

欢迎订阅《中草药》杂志 1996 - 2008 年增刊

为了扩大学术交流,提高新药研究水平,经国家科技部同意,我部从1996年起,每年出版增刊一册。

1996年增刊 特邀了国内知名专家就中药新药研究的方向、法规及如何与国际接轨等热点问题撰文阐述。

1997年增刊 包括紫杉醇的化学成分、提取工艺及组织培养等方面的科研论文,并特邀国内从事紫杉醇研究的知名专家撰写综述文章,充分反映了紫杉醇研究方面的新成果、新进展和新动态。

1998年增刊 以当今国际研究的热点银杏叶为专论重点,包括银杏叶的化学成分、提取工艺、质量控制、药理作用及临床应用等方面,充分反映了国内银杏叶开发研究方面的新成果、新进展和新动态。

1999年增刊 为“庆祝《中草药》杂志创刊30周年”会议论文集,特邀中国工程院院士、国家药品监督管理局药品评审中心及知名专家就中药新药研究热点问题撰写了综述文章。

2000年增刊 以“中药新理论、新剂型、新工艺和新技术”为主要内容。

2001年增刊 特邀了中国工程院院士、专家就加快中药现代化的进程,我国入世后中药产业的发展新对策及西部药用植物资源的保护、开发和利用等撰写综述文章。

2002年增刊 以“中药现代化”和“中药指纹图谱”为主要内容。

2003~2008年增刊 包括中药创新药物开发的思路和方法、中药现代化研究、中药知识产权保护、中药专利的申请及中药走向国际等热点内容。

以上各卷增刊选题广泛、内容新颖、学术水平高、科学性强,欢迎广大读者订阅。以上增刊为我部自办发行,邮局订阅《中草药》不含增刊,但能提供订阅凭证者,购买增刊7折优惠,款到寄刊。

地址:天津市南开区鞍山西道308号

邮编:300193

网址:www.tjpr.com

电话:(022)27474913 23006821

传真:(022)23006821

E-mail:zcyzjb@sina.com