

## 盾叶薯蓣地上部分的三个新甾体皂甙

唐世蓉 姜志东

(江苏省植物研究所, 南京)

**摘要** 从盾叶薯蓣 *Dioscorea zingiberensis* Wright 地上部分分离鉴定了四个甾体皂甙, 经鉴定甙A为约莫皂甙元-3-O-[ $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖基(1→2)]- $\beta$ -D-葡萄吡喃糖甙; 甙B为24 $\alpha$ -羟基约莫皂甙元-3-O-[ $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖基(1→2)]- $\beta$ -D-葡萄吡喃糖甙; 甙C为约莫皂甙元-3-O-[ $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖基(1→2)] [ $\beta$ -D-葡萄吡喃糖基(1→4)]- $\beta$ -D-葡萄吡喃糖基; 甙D为约莫皂甙元-3-O-[ $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖基(1→2)] [ $\beta$ -D-葡萄吡喃糖基(1→3)]- $\beta$ -D-葡萄吡喃糖甙。前三者为新化合物, 分别命名为盾叶皂甙A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> (zingiberoside A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>), 其中盾叶皂甙A<sub>2</sub>的甙元为一新甾体皂甙元, 命名为盾叶皂甙元(zingiberogenin)。

**关键词** 盾叶薯蓣; 甾体皂甙; 盾叶皂甙A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>; 盾叶皂甙元

盾叶薯蓣 (*Dioscorea zingiberensis* Wright) 是我国特有的薯蓣种, 为合成激素药物和避孕药的主要原料之一<sup>[1]</sup>。用盾叶薯蓣根茎提取物为原料研制成功的新药“盾叶冠心宁”, 临床治疗冠心病心绞痛效果较好, 现已投入工业生产。作者曾从该植物根茎部分分离鉴定了四个薯蓣皂甙元的皂甙<sup>[2]</sup>, 从综合利用的观点出发, 本文报道盾叶薯蓣地上部分中四个甾体皂甙的分离鉴定。

从湖北武当山引栽本所的盾叶薯蓣地上部分(1985年8月26日采样), 经提取, 除去叶绿素, 硅胶柱层析及反相柱层析分离得到四个皂甙单体。

**甙A** 红外光谱980, 920>890, 845 cm<sup>-1</sup>及<sup>13</sup>C NMR(见表1)示甙元为约莫皂甙元, 乙酰化物质谱 m/z 273, 561 示其糖部是外侧糖为甲基六碳糖的二糖甙; 酸水解检出约莫皂甙元, 葡萄糖和鼠李糖。<sup>13</sup>C NMR中葡萄糖原2位碳的74.9 ppm信号向低场位移至79.1 ppm, 同时还存在其它位相应的糖甙位移效应, 故推断甙A的结构式为约莫皂甙元-3-O-[ $\alpha$ -L-鼠李吡喃糖基(1→2)]- $\beta$ -D-葡萄吡喃糖甙, 为一新化合物, 命名为盾叶皂甙A<sub>1</sub> (zingiberoside A<sub>1</sub>)。

**甙B** 红外光谱显示与甙A不同的905, 860, 830cm<sup>-1</sup>。<sup>13</sup>C NMR的糖部信号与甙A一致, 说明其糖链与甙A的相同; 甙元部分除F环的信号与甙A的不同外, 其余信号均一致, 说明仅F环的化学环境起了变化; 乙酰化物质谱出现了m/z 197, 455等比甙A的m/z 139, 397多一个乙酰氧(CH<sub>3</sub>COO—)的碎片峰,<sup>13</sup>C NMR出现64.3ppm的低场信号。甙B的酸水解, 除检出葡萄糖和鼠李糖外, 还检出一个R<sub>f</sub>值比约莫皂甙元低的斑点, 这些信息均提示F环上存在一个羟基; 由于C<sub>27</sub>甲基信号没有变化, 羟基只可

能存在于C<sub>23</sub>和C<sub>24</sub>位上,但C<sub>22</sub>位的化学位移也没有变化,故推测羟基可能存在于C<sub>24</sub>位上。如果羟基以β链(e键)形式连接在C<sub>24</sub>位上,则C<sub>27</sub>甲基与之成e链,势必会对C<sub>27</sub>甲基产生影响,但甙B的C<sub>27</sub>甲基14.9ppm与甙A的C<sub>27</sub>甲基信号相比,几乎没有变化,这就排除了这种可能性,再根据一般环己烷羟基取代的位移效应,考虑到构象式的空间距离因素<sup>[3,5]</sup>,对比甙A和甙BF环上各碳原子的<sup>13</sup>C NMR信号: C<sub>24</sub>位由27.3ppm向低场位移至64.2ppm(α效应+36.9ppm), C<sub>23</sub>位由26.1→32.2ppm, C<sub>25</sub>位由26.1→29.8ppm(β效应分别为+6.1ppm和+3.7ppm), C<sub>26</sub>位化学位移由64.8向高场位移至63.8ppm(γ效应-1.0ppm),故推断甙B为24α-羟基约莫皂甙元-3-O-[α-L-鼠李吡喃糖基(1→2)]-β-D-葡萄糖吡喃糖甙,甙B的甙元24α-羟基约莫皂甙元(24-α-OH-yamogenin)为一新甙元,命名为盾叶皂甙元(zingiberogenin),甙B为一新甙,命名为盾叶皂甙A<sub>2</sub>(zingiberoside A<sub>2</sub>)。

**甙C** 红外光谱980, 910>890, 840cm<sup>-1</sup>, 示甙元部分为25s结构, <sup>13</sup>C NMR 99.8, 101.3, 104.7 ppm及乙酰化物质谱m/z 273, 331示其为外侧有二个糖基的三糖支链糖甙。根据其糖部及甙元部分的<sup>13</sup>C NMR数据(见表1),酸水解薄层检出约莫皂甙元、葡萄糖和鼠李糖以及同一生物体内二次代谢产物的相互联系性,推定该甙为约莫皂甙元-3-O-[α-L-鼠李吡喃糖基(1→2)][β-D-葡萄糖吡喃糖基(1→4)]-β-D-葡萄糖吡喃糖甙。此甙为一新甙,命名为盾叶皂甙A<sub>3</sub>(zingiberoside A<sub>3</sub>)。

表1 皂甙A、B、C、D以及约莫皂甙元的<sup>13</sup>C NMR化学位移  
Table 1 <sup>13</sup>C NMR chemical shifts of yamogenin, saponin A, B, C and D  
(in C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)

	yamogenin	saponin	saponin	saponin	saponin
		A	B	C	D
C-1	37.8	37.3	37.4	37.5	37.4
2	32.5	30.0	30.1	30.3	30.3
3	71.2	77.7	77.7	78.0	77.9
4	43.4	38.8	39.0	38.8	38.8
5	142.0	140.4	140.5	140.5	140.3
6	121.0	121.3	121.3	121.4	121.3
7	31.8	31.6	31.6	31.6	31.6
8	32.3	32.1	32.2	32.2	32.1
9	50.5	50.1	50.2	50.3	50.1
10	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0
11	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
12	40.0	39.8	39.8	39.8	39.8
13	40.5	40.1	40.4	40.3	40.3
14	56.8	56.5	56.5	56.5	56.4
15	31.8	31.6	31.6	31.6	31.6
16	81.8	80.9	80.9	80.9	80.8
17	62.8	62.5	62.7	62.6	62.6
18	16.4	16.2	16.2	16.2	16.2

(接上表)

19	19.6	19.3	19.3	19.3	19.3
20	42.5	42.3	41.9	42.4	42.4
21	14.9	14.8	14.8	14.7	14.8
22	109.7	109.4	109.3	109.3	109.3
23	26.2	26.1	32.2	26.2	26.1
24	27.6	27.3	64.2	27.4	27.5
25	26.4	26.1	29.8	26.2	26.3
26	65.1	64.8	63.8	64.9	64.9
27	14.9	14.8	14.9	14.8	14.8
sugar moiety					
glc- 1		100.0	100.1	99.8	99.6
2		79.1	79.3	77.1	78.0
3		77.7	77.7	75.8	87.9
4		71.5	71.7	77.3	69.1
5		77.7	77.9	77.1	75.9
6		62.5	62.6	61.8	61.5
rha- 1		101.6	101.5	101.3	101.3
2		72.1	72.1	71.3	72.0
3		72.4	72.5	72.0	72.5
4		73.7	73.9	73.8	73.7
5		69.1	69.0	69.1	69.0
6		18.5	18.5	18.5	18.5
glc- 1				104.7	104.1
2				74.6	75.1
3				77.3	77.5
4				71.1	71.3
5				78.0	77.9
6				62.0	62.5

甾D的 $^{13}\text{C}$  NMR 甾元部分信号与甾C的基本一致, 糖部 99.6, 101.3, 104.1及 87.9, 78.0ppm信号, 乙酰化物质谱m/z 273, 331, 酸水解的结果与甾C完全一致, 说明该甾具有约莫皂甾元-3-O- $[\alpha\text{-L-鼠李吡喃糖基}(1\rightarrow 2)]$   $[\beta\text{-D-葡萄吡喃糖基}(1\rightarrow 3)]$ - $\beta\text{-D-葡萄吡喃糖甾}$ 的结构, 此甾与刘承来等从叉蕊薯蓣根中分到的叉蕊皂甾IV为同一化合物<sup>[4]</sup>。

从实验结果看, 盾叶薯蓣地上部分主要含以约莫皂甾元为甾元的皂甾, 这与其地下部分主要含以薯蓣皂甾元为甾元的情况不同; 但本研究结果表明盾叶薯蓣地上部分含有可以利用的甾体皂甾, 这为薯蓣资源的综合利用提供了一些线索。盾叶薯蓣地上部分甾体皂甾元的进一步研究, 作者将另文报道。

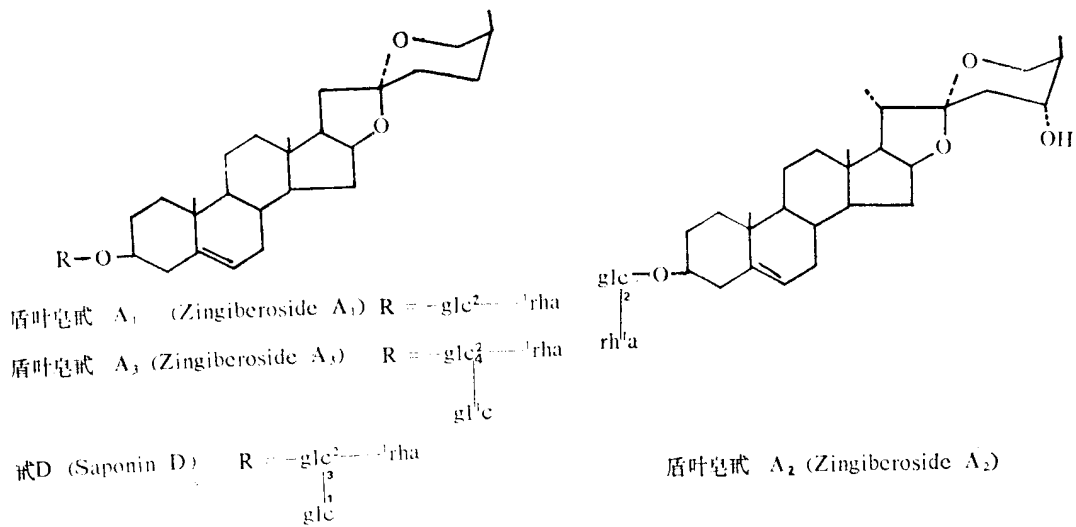


图1 各化合物结构图

Fig. 1 The chemical structure of the four saponins

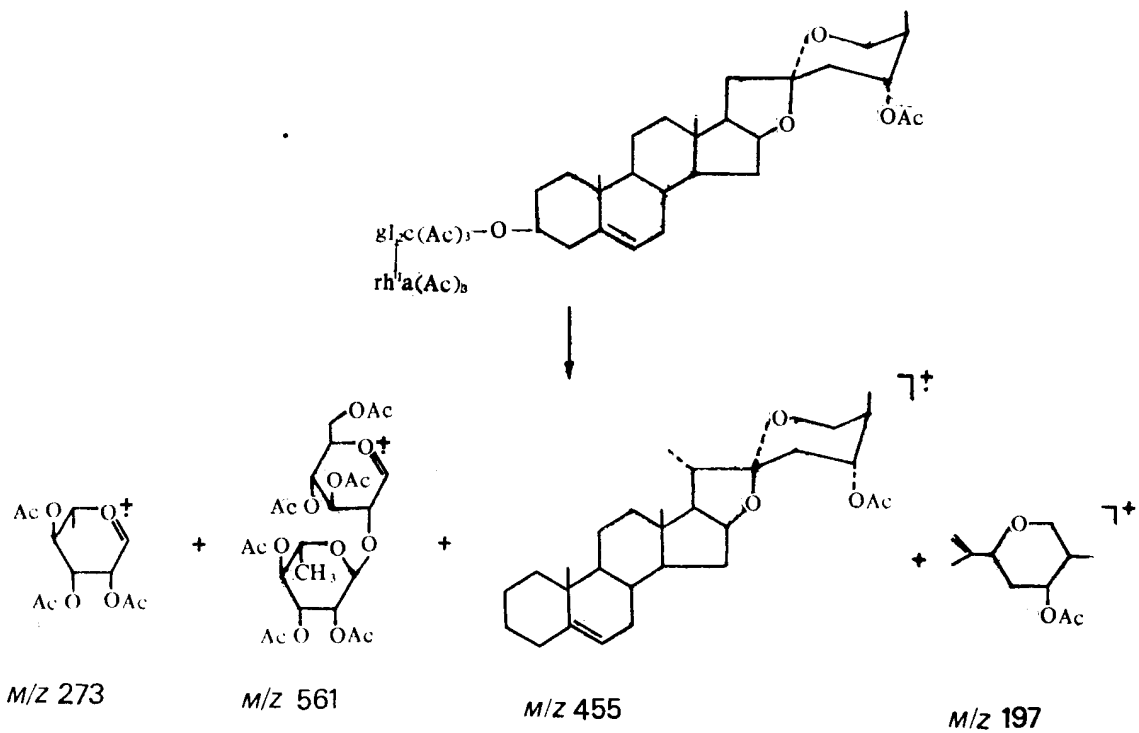


图2 盾叶皂甙A<sub>2</sub>乙酰化物质谱碎片峰归属

Fig. 2 The arrangement of the MS fragments of zingiberoside A<sub>2</sub> acetate

### 实验部分

Kofler显微熔点仪测定熔点，未校正。薄层层析：0.5% CMC硅胶G板；溶剂系统（1）皂甙元和乙酰化物用氯仿：丙酮（85：15）；（2）皂甙用氯仿：甲醇：水（65：35：10）下层，（3）检查酸水解的糖用氯仿：甲醇（6：4）。显色剂均用10%硫酸。柱层析硅胶用青岛海洋化工厂生产的硅胶200—300目。反相柱层析用MCI gel CHP

-209 (日本三菱化工, 75—150 $\mu$ ) 填柱, 用含水甲醇洗脱, 去叶绿素用天津骨胶厂生产的大孔吸附树脂, 含水乙醇洗脱。

### 1. 皂甙的提取分离

盾叶薯蓣地上部分 (1985年8月26日采自本所药栽组苗圃) 约2 kg (鲜重), 加80%乙醇冷浸三次, 醇浸液减压浓缩至无醇味, 加适量水稀释, 用大孔树脂层析柱去除叶绿素杂质, 收集50—75%乙醇洗脱部分, 浓缩至干; 然后干法上柱进行多次硅胶柱层析, 氯仿: 甲醇: 水梯度洗脱, 分得皂甙C及D; 再将其中Rf值较大的部分进行反相柱层析, 含水甲醇洗脱得甙A和B, 分别进行甲醇重结晶, 以除去微量的叶绿素杂质, 则得白色结晶的甙A、B、C和D。

### 2. 皂甙的鉴定

(1) 酸水解 各皂甙约2 mg, 加2 N硫酸 (50%甲醇配制), 水浴加热5小时左右, 放冷, 加水稀释, 乙醚提取物水洗、脱水, 蒸干, 残留物检查甙元, 酸液用碳酸钡中和至中性, 蒸浓, 硅胶薄层检定糖。

(2) 乙酰化物制备 各皂甙约2 mg, 加一定量的吡啶溶解, 再加入等量的乙酸酐混匀, 干燥条件下加热过夜; 放冷后, 硅胶薄层检查, 然后用氮气吹干, 残留物送测质谱。

皂甙A: 元素分析  $C_{39}H_{62}O_{12} \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , 计算值 (%): C, 62.43; H, 8.74, 实验值 (%): C, 62.25; H, 8.58, 白色粉末, Rf值0.75, mp 231—235°C, IR  $\nu_{\frac{KBr}{max}} cm^{-1}$ : 3350, 2900, 1640, 1440, 1360, 1210, 1040, 980, 920 > 890, 845, 乙酰化物质谱 m/z 115, 139, 273, 397, 561;  $^{13}C$  NMR数据见表1; 酸水解薄层检出约莫皂甙元 (可能含少量因酸水解过程产生的薯蓣皂甙元) 和葡萄糖、鼠李糖。

皂甙B: 元素分析  $C_{39}H_{62}O_{13} \cdot 2H_2O$ , 计算值 (%) C, 60.47; H, 8.53; 实验值 (%) C, 60.54; H, 8.51; 白色针晶, Rf值0.67, mp 231—232°C, IR  $\nu_{\frac{KBr}{max}} cm^{-1}$ : 3300, 2900, 1630, 1440, 1360, 1160, 1110, 1030, 905, 860, 830; 乙酰化物质谱: m/z 197, 273, 455, 561; 酸水解薄层检出Rf值比约莫皂甙元低的一个斑点和葡萄糖、鼠李糖。

皂甙C: 元素分析  $C_{45}H_{72}O_{17} \cdot H_2O$ , 计算值 (%): C, 59.86; H, 8.20; 实验值 (%) C, 59.63; H, 8.16; 白色结晶, Rf值0.32, mp 282—289°C, IR  $\nu_{\frac{KBr}{max}} cm^{-1}$ : 3350, 2900, 1620, 1450, 1350, 1210, 1040, 980, 910 > 890, 840; 乙酰化物质谱: m/z 115, 139, 273, 331, 397; 酸水解薄层检出约莫皂甙元和葡萄糖、鼠李糖。

皂甙D: 元素分析  $C_{45}H_{72}O_{17} \cdot 5H_2O$ , 计算值 (%): C, 55.44; H, 8.49; 实验值 (%) C, 55.35; H, 7.69; 白色结晶, Rf值0.28, mp 268—270°C, IR  $\nu_{\frac{KBr}{max}} cm^{-1}$ : 3350, 2900, 1620, 1450, 1350, 1040, 980, 915 > 890, 825; 乙酰化物质谱: m/z 115, 139, 273, 331, 397; 酸水解薄层检出约莫皂甙元和葡萄糖、鼠李糖。

**致谢** 本工作承丁志遵同志提供植物材料并鉴定品种, 江苏省化工所吴美玉同志代测 $^{13}C$  NMR, 昆明植物研究所张壮鑫同志代测质谱、秦润保同志代测元素分析, 本所技术室王翔燕同志代测红外光谱。

## 参 考 文 献

- 1 丁志遵, 唐世蓉, 秦慧贞等. 甾体激素药源植物. 北京: 科学出版社, 1983: 31
- 2 唐世蓉, 吴余芬, 庞自洁. 植物学报 1983; 25: 556—562
- 3 John D Roberts, Frank J Weigert, Jacqueline I Kroschwitz et al. *J Amer Chem Soc* 1970; 92: 1338—1347
- 4 刘承来, 陈延镛, 葛绍彬等. 药学学报 1983; 18: 597—606
- 5 Ajit K Chakravarty, Satyesh C Pakrashi, Jun Uzawa. *Can J Chem* 1981; 59:1328

THREE NEW STEROIDAL SAPONINS FROM THE AERIAL  
PART OF DIOSCOREA ZINGIBERENSIS

Tang Shirong, Jiang Zhidong

*(Jiangsu Institute of Botany, Nanjing)*

**Abstract** From the aerial part of *Dioscorea zingiberensis* Wright, four steroidal saponins had been isolated. By chemical and physical methods, saponin A was identified as yamogenin-3-O- $[\alpha\text{-L-rhamnopyranosyl (1 \rightarrow 2)]-\beta\text{-D-glucopyranoside}$ , saponin B as 24- $\alpha\text{-OH-yamogenin-3-O-}[\alpha\text{-L-rhamnopyranosyl (1 \rightarrow 2)]-\beta\text{-D-glucopyranoside}$ , saponin C as yamogenin-3-O- $[\alpha\text{-L-rhamnopyranosyl (1 \rightarrow 2)]}[\beta\text{-D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 4)]-\beta\text{-D-glucopyranoside}$  and saponin D as yamogenin-3-O- $[\alpha\text{-L-rhamnopyranosyl (1 \rightarrow 2)]}[\beta\text{-D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 3)]-\beta\text{-D-glucopyranoside}$ . The former three saponins are new and named zingiberoside  $A_1$ ,  $A_2$  and  $A_3$  respectively. The sapogenin of zingiberoside  $A_2$  is new and named zingiberogenin whose structure is 24- $\alpha$ -hydroxyl yamogenin.

**Key words** *Dioscorea zingiberensis*; Steroidal saponin; Zingiberoside  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ; Zingiberogenin