

黄独块茎的甾体类成分*

李石生 邓京振 赵守训

(中国药科大学天然药物化学教研室, 南京 210038)

Steroids from tuber of *Dioscorea bulbifera* L. Li Shisheng, Deng Jingzhen, Zhao Shouxun (Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038), *J. Plant Resour. & Environ.* 1999, 8(2): 61~62

From the tubers of *Dioscorea bulbifera* L. six steroids were isolated and identified as diosgenin (1), β -sitosterol (2), stigmasterol (3), daucosterol (4), diosgenin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranoside (prosapogenin A of dioscin, 5) and diosgenin-3-O-[di- α -L-rhamnopyranosyl (1 \rightarrow 2, 1 \rightarrow 3)]- β -D-glucopyranoside (taccoside, 6). The isolation of saponins and sapogenin from *D. bulbifera* will require that the chemotaxonomic definition of steroidal saponins in *Dioscorea* L. will be readdressed.

关键词 黄独; 甾体类; 化学成分; 化学分类

Key words *Dioscorea bulbifera* L.; steroids; chemical constituents; chemotaxonomy

黄独(*Dioscorea bulbifera* L.)又名黄药子、黄药脂等, 药用其块茎。主要用于治疗各种甲状腺疾病和多种癌症。对食道癌、胃癌、直肠癌的近期疗效确切, 对乳腺癌、宫颈癌、膀胱癌、肺癌及肉瘤均有一定疗效^[1]。关于黄独中甾体皂甙类成分的报道颇具争议^[2]。为此, 对黄独块茎醇提物中的甾体类成分进行了研究, 分离得到6个甾体类成分, 其中化合物1、5和6为首次从黄独中分离得到。目前普遍认为, 甾体皂甙只存在于薯蓣属最原始的根状茎组, 黄独在该属中处于较进化位置, 应不含甾体皂甙, 本研究结果对该观点提出了质疑。

1. 实验部分

1.1 材料与仪器

黄独块茎购自南京药材站, 经江苏省·中国科学院植物研究所徐增莱硕士鉴定。熔点用 X₄-显微熔点测定仪(北京光电设备厂), 温度未校正。NMR 用 Bruker DRX-400 核磁共振仪, TMS 内标。IR 用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪。MS 用 VG Auto Spec-3000 质谱仪。TLC 及柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。

1.2 提取分离

黄独块茎 30 kg, 用工业酒精热提 3 次, 回收酒精得浸膏约 3 kg, 取 1 kg 浸膏混悬水中, 先后用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 得到石油醚部位(A)、乙酸乙酯部位(B)和正丁醇部位(C)。对 A、B、C 三部分进行 TLC 检测, 浓硫酸显色为紫红色点的成分主要分布在 A、C 部位。将 A 部分经多次硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯系统梯度洗脱, 硫酸显色, 分离得到化合物(1) 100 mg、(2) 1.20 g 和(3) 20 mg。对于 C 部分, 经多次硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇系统梯度洗脱, 硫酸显色, 分离得到化合物(4) 1.80 g、(5) 500 mg 和(6) 1.60 g。

1.3 结构鉴定

化合物 1 无色针晶, mp 203~204°C (石油醚-乙酸乙酯)。Liebermann-Burchard 反应阳性。¹HNMR (CDCl₃): δ 0.76(3H, s), 0.76(3H, d, J=7.0), 0.94(3H, d, J=7.6), 1.0(3H, s)。¹³CNMR(δ , CDCl₃, 100 MHz): 37.3(C₁), 31.7(C₂), 71.8(C₃), 42.3(C₄), 140.7(C₅), 121.4(C₆), 32.1(C₇), 31.5(C₈), 50.2

* 国家自然科学基金资助项目(39770873)

李石生: 男, 1968 年 4 月生, 博士生, 主要从事天然药物化学研究。

收稿日期: 1998-12-22

(C₉), 36.7(C₁₀), 20.9(C₁₁), 39.8(C₁₂), 40.3(C₁₃), 56.6(C₁₄), 31.9(C₁₅), 80.9(C₁₆), 62.2(C₁₇), 16.3(C₁₈), 19.4(C₁₉), 41.7(C₂₀), 14.5(C₂₁), 109.3(C₂₂), 30.3(C₂₃), 28.7(C₂₄), 30.3(C₂₅), 66.9(C₂₆), 17.1(C₂₇)。其 IR 和¹³CNMR 与薯蓣皂甙元一致。薄层检查及混熔点测定均鉴定为薯蓣皂甙元(diosgenin)。

化合物 2 无色针晶, mp 137~138℃(石油醚-乙酸乙酯)。Liebermann-Burchard 反应阳性。IR 与 β-谷甾醇标准图谱一致, 与 β-谷甾醇对照品共薄层检查及测混熔点, 确证为 β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物 3 无色针晶, mp 166~167℃(石油醚-乙酸乙酯)。Liebermann-Burchard 反应阳性。IR 与豆甾醇标准图谱一致。与豆甾醇对照品共薄层检查及测混熔点, 确证为豆甾醇(stigmasterol)。

化合物 4 白色粉末, mp 283~284℃(氯仿-甲醇), Liebermann-Burchard 反应阳性。IR 与胡萝卜甙标准图谱一致。与胡萝卜甙对照品共薄层检查及测混熔点, 确证为胡萝卜甙(daucosterol)。

化合物 5 无色针晶, mp 266~268℃(甲醇)。Liebermann-Burchard 反应阳性。正离子快原子轰击质谱给出 [M+1]⁺ 离子 723, 分子式 C₃₉H₆₂O₁₂。¹³CNMR(δ, C₅D₅N, 100 MHz): 37.6(C₁), 30.2(C₂), 78.0(C₃), 39.1(C₄), 140.9(C₅), 121.7(C₆), 32.3(C₇), 31.8(C₈), 50.4(C₉), 37.2(C₁₀), 21.1(C₁₁), 39.9(C₁₂), 40.5(C₁₃), 56.7(C₁₄), 32.4(C₁₅), 81.1(C₁₆), 63.0(C₁₇), 16.3(C₁₈), 19.4(C₁₉), 42.0(C₂₀), 15.0(C₂₁), 109.3(C₂₂), 31.9(C₂₃), 29.3(C₂₄), 30.6(C₂₅), 66.9(C₂₆), 17.3(C₂₇), 100.5(C_{1'}), 79.7(C_{2'}), 77.9(C_{3'}), 71.9(C_{4'}), 78.9(C_{5'}), 62.8(C_{6'}), 102.1(C_{1''}), 72.6(C_{2''}), 72.9(C_{3''}), 74.2(C_{4''}), 69.5(C_{5''}), 18.8(C_{6''})。¹HNMR 及¹³CNMR 显示为一甾体皂甙化合物。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3431, 2931, 1454, 1372, 1249, 1174, 1144, 1050, 983, 910<900, 说明该化合物属于 25R 型螺甾烷类母核。酸水解产物中检测出 β-D-葡萄糖和 α-L-鼠李糖及薯蓣皂甙元。波谱数据及理化常数与薯蓣次甙甲一致^[3], 故确证为薯蓣次甙甲(prosapogenin A), 即薯蓣皂甙元-3-O-α-L-吡喃鼠李糖基(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖甙[diosgenin-3-O-α-L-rhamnopyranosyl(1→2)-β-D-glucopyranoside]。

化合物 6 白色粉末, mp 249~251℃(甲醇)。Liebermann-Burchard 反应阳性。正离子快原子轰击质谱给出 [M+1]⁺ 离子 869, 分子式 C₄₅H₇₂O₁₆。¹³C NMR(δ, C₅D₅N, 100 MHz): 37.2(C₁), 30.2(C₂), 78.1(C₃), 38.8(C₄), 140.9(C₅), 121.9(C₆), 32.3(C₇), 31.8(C₈), 50.4(C₉), 37.6(C₁₀), 21.1(C₁₁), 40.0(C₁₂), 40.6(C₁₃), 56.8(C₁₄), 32.4(C₁₅), 81.2(C₁₆), 63.0(C₁₇), 16.4(C₁₈), 19.5(C₁₉), 42.1(C₂₀), 15.1(C₂₁), 109.4(C₂₂), 31.9(C₂₃), 29.4(C₂₄), 30.7(C₂₅), 66.1(C₂₆), 17.4(C₂₇), 100.0(C_{1'}), 78.4(C_{2'}), 87.6(C_{3'}), 70.7(C_{4'}), 78.0(C_{5'}), 62.4(C_{6'}), 102.6(C_{1''}), 72.5(C_{2''}), 72.6(C_{3''}), 73.6(C_{4''}), 69.9(C_{5''}), 18.7(C_{6''}), 103.9(C_{1'''}), 72.6(C_{2'''}), 72.9(C_{3'''}), 73.9(C_{4'''}), 70.1(C_{5'''}), 18.5(C_{6'''})。IR(KBr): 3550~3250, 975, 928<905 cm⁻¹, 说明甙元为 25R 型螺甾烷母核。酸水解产物中检测出 β-D-葡萄糖和 α-L-鼠李糖及薯蓣皂甙元。正离子快原子轰击质谱中 723 [M-rha+1]⁺, 577 [M-2rha+1]⁺, 415 [M-2rha-glc+1]⁺, 结合¹³C NMR 数据, 说明甙元 3 位直接与葡萄糖相接, 葡萄糖 2, 3 位分别与鼠李糖相接。糖链连接顺序与粉背皂甙 A(hypoglucine A)一致^[4]。故此, 鉴定为粉背皂甙 A 的 25R 异构体, 即箭根薯蓣皂甙(taccaoside)。理化常数与文献报道一致^[5]。化学名为薯蓣皂甙元-3-O-[双-α-L-吡喃鼠李糖基(1→2, 1→3)]-β-D-吡喃葡萄糖甙[diosgenin-3-O-[di-α-L-rhamnopyranosyl(1→2, 1→3)]-β-D-glucopyranoside]。

参 考 文 献

- 1 唐迎雪. 黄药子古今临床应用研究. 中国中药杂志, 1995, 20(7): 435~438.
- 2 徐增莱, 丁志遵. 黄药子的研究概况. 中草药, 1998, 29(2): 125~128.
- 3 陈昌祥, 银慧新. 闭鞘姜根茎中的甾体皂甙. 天然产物研究与开发, 1995, 7(4): 18~23.
- 4 唐世蓉, 庞自洁. 粉背薯蓣甾体皂甙的分离鉴定. 植物学报, 1984, 26(4): 419~424.
- 5 Mahato S B, Ganguly A N, Sahu N P. Steroid saponins. Phytochemistry, 1982, 21(5): 959~978.