

闭鞘姜根中的甾体皂甙*

陈昌祥 银慧新**

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室 昆明 650204)

A

摘要 从闭鞘姜 [*Costus speciosus* (Koenig) Smith] 根茎中分离出五个化合物。经波谱解析和化学降解,证明其化学结构分别为胡萝卜甙(A),薯蓣皂甙元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖吡喃糖甙(B),薯蓣皂甙元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)[α -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 4)]- β -D-葡萄糖吡喃糖甙(C),薯蓣皂甙元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)[β -D-葡萄糖吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-葡萄糖吡喃糖甙(D), C_{22} -甲氧基, C_{23} - β -D-葡萄糖吡喃糖基, C_{22} -甲氧基-25(R)-呋甾-5-烯-3 β ,26-二醇-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)[β -D-葡萄糖吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-葡萄糖吡喃糖甙(E)。

关键词 姜科,闭鞘姜,甾体皂甙

根,化学成分

0 前言

闭鞘姜 *Costus speciosus* (Koenig) Smith 系姜科闭鞘姜属的一种植物^[1],亦名樟柳头,水蕉花。我国台湾、福建、江西、广东、广西及云南均有分布。民间常用其根茎作中药,有消炎利尿,散瘀消肿之功效,治水肿、尿路感染及百日咳。外用治皮疹及荨麻疹。70年代以来曾从该种根茎中分离,鉴定了薯蓣皂甙元(diosgenin)和替告皂甙元(tigogenin)^[2,3],及甾体皂甙^[4]。我们研究了云南省景洪产闭鞘姜根茎中的化学成分,从中分离鉴定了五个化合物,本文报告我们的研究结果。

化合物 A: 甲醇中白色无定形粉末状, mp 294—295℃(分解)。其光谱数据和物理常数与胡萝卜甙(daucosterin)^[5]相符。TLC 对照一致,混合 mp 不下降。化合物 A 经酸解得 β -谷甾醇和葡萄糖。以上数据推测 A 的结构为 β -sitosterol- β -D-葡萄糖吡喃糖甙。

化合物 B: 甲醇中无色针状结晶, mp 266—269℃(分解)。FAB-MS 723 ($M+1$) $C_{39}H_{72}O_{12}$ Lieberman 反应呈正反应。IR 提示具有 25D-螺甾烷边链(900>910), ^{13}C NMR (见表 1, 2) 甙元部分的化学位移值与薯蓣皂甙元的化学位移值对比,除 C_3 低场位移 7.06 ppm (71.2—78.26 ppm), C_2 , C_4 分别高场位移 2.19, 4.34 ppm 以外其它碳的化学位移一致,说明 B 的甙元可能是薯蓣皂甙元并且 C_3 位连糖。化合物 B 糖部分的化学位移值存在两个端基碳 δ 100.47, 102.08 ppm 和对应的 δ 62.78 及 18.68 ppm, 指示具有一分子葡萄糖和一分子鼠李糖,且葡萄糖 C_2 位的

收稿日期, 1995年3月9日

* 植物化学开放实验室资助

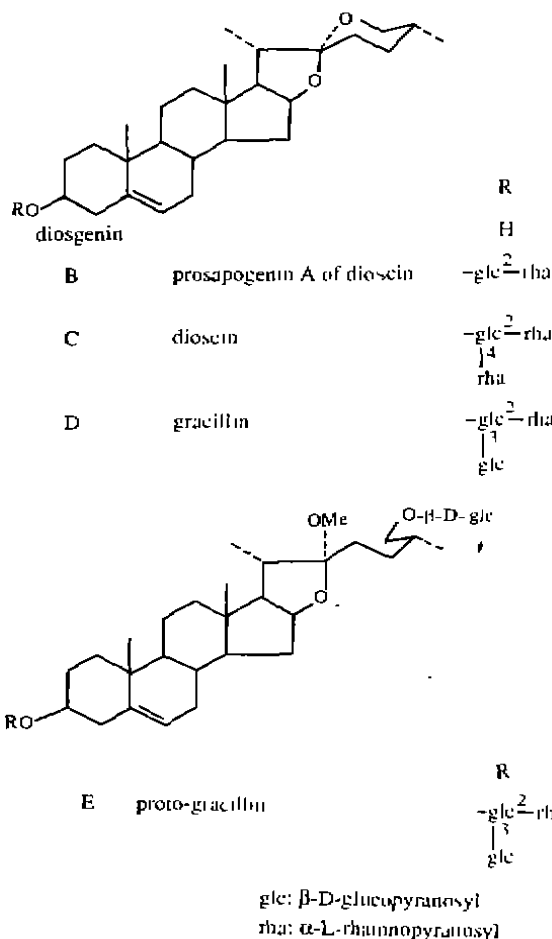
** 云南中医学院毕业生

低场位移和 C_1, C_3 位的高场位提示鼠李糖 C_1 位连接在内侧葡萄糖 C_2 位上。据此推测化合物 B 为薯蓣次甙 A (prosapogenin A of dioscin)^[6], 对比其波谱数据和物理常数基本一致。B 经酸水解得薯蓣皂甙元, 水解母液检查出葡萄糖和鼠李糖其比例 1:1。以上数据证明, 化合物 B 的结构为薯蓣皂甙元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖吡喃糖甙。

化合物 C: 甲醇中无色针状结晶, mp290—292 $^{\circ}$ C (分解)。Lieberman 反应为阳性。对比化合物 B 和 C 的 13 C NMR, 甙元部分的化学位移值完全吻合。C 糖部分的化学位移值比 B 增加 δ 102.98 和对应 δ 18.67 ppm 即增加一分子鼠李糖。而内侧葡萄糖 C_1 低场位移 6.04 ppm (71.95—77.99), C_3, C_5 分别高场位移 5.38 (77.93—72.55) 1.33 ppm (78.26—76.93) 说明该鼠李糖 C_1 连接在内侧葡萄糖 C_4 位上。据此推测 C 为薯蓣皂甙 (dioscin)^[7]。化合物 C 经酸水解得薯蓣皂甙元, 水解液检查出葡萄糖和鼠李糖, 其比例 1:2。对照薯蓣皂甙的光谱数据和物理常数均符合^[8]。证明化合物 C 的结构为薯蓣皂甙元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)[α -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 4)]- β -D-葡萄糖吡喃糖甙。

化合物 D: 甲醇中无色针晶, mp295—297 $^{\circ}$ C (分解)。Lieberman 反应为正反应。D 的 13 C NMR 甙元部分的化学位移值同 B 完全一致。糖部位的化学位移值比 B 增加了 δ 104.55 对应的 62.50 ppm, 表明增加一分子葡萄糖。而内侧葡萄糖 C_3 低场位移 11.6 ppm (77.93—89.53), C_2, C_4 分别高场位移 0.97 ppm (79.67—78.70), 2.33 (71.95—69.62) ppm, 说明该葡萄糖 C_1 连于内侧葡萄糖 C_3 上。化合物 D 经酸水解得薯蓣皂甙元, 水解液检查出葡萄糖和鼠李糖, 比例为 2:1。对照纤细薯蓣皂甙 (gracillin)^[9] 的光谱数据和物理常数相同。且 TLC R_f 值一致。以上数据证实, 化合物 D 的结构为薯蓣皂甙元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)[β -D-葡萄糖吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-葡萄糖吡喃糖甙。

化合物 E: 甲醇中无色针晶, mp244—248 $^{\circ}$ C (分解)。Ehrlich reagent 呈阳性, 提示 F 环为呋甾醇 (furostanol)。E 的 13 C NMR 甙元部分的化学位移值 C_{22} 由 δ 109.3 ppm 向低场位移到 112.75 ppm, C_{17}, C_{21}, C_{25} 分别低场位移, C_{20}, C_{23} 分别高场位移 (见表 1) 进一步说明 F 环为呋甾醇外, C_{22} 还连有甲氧基 δ 47.36 (1 H NMR δ 3.27 ppm—OCH₃)。糖部分的化学位移值表明 E 的 C_3 位连有同 D 相同的糖链外, 还有一葡萄糖连于甙元 C_{28} 位上。据此推测 E 为原纤细皂甙 (pro-



togracyllin)。E 经酸水解得薯蓣皂甙元,水解液含葡萄糖和鼠李糖,比例为3:1。E 酶解得 E_2 , 次甙 E_2 为化合物 D, 酶解液含葡萄糖。以上数据证明, 化合物 E 的结构为 C_{25} - β -D-葡萄糖吡喃糖基 C_{22} -甲氧基, 25(R)-呋甾-5-烯-3 β , 26-二醇-3-O- α -鼠李吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 2)[β -D-葡萄糖吡喃糖基(1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-葡萄糖吡喃糖甙。

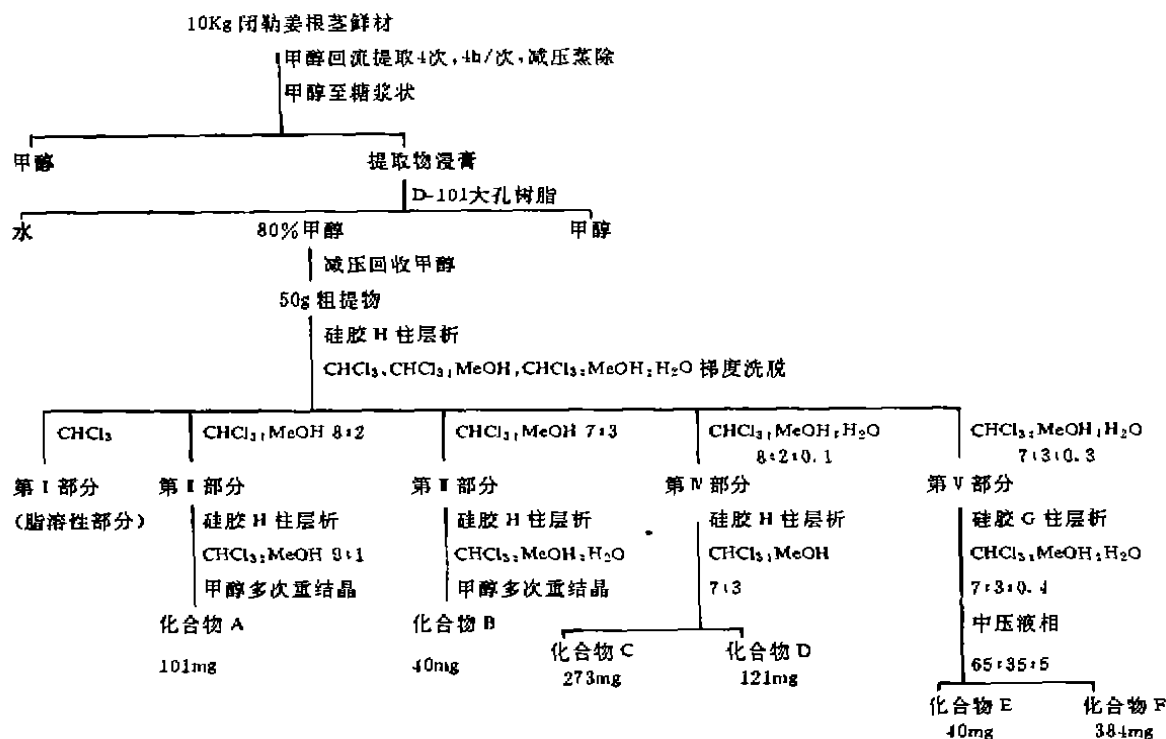


图1 分离流程图

1 实验部分

熔点用显微熔点仪测定, 温度未校正。 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 用 Bruker AM-400 超导核磁共振仪测定以 TMS 为内标, $\text{C}_6\text{D}_6\text{N}$ 为溶剂。IR 使用 Perkin-Elmer 577 分光光度仪测定, KBr 压片。FAB-MS 使用 VG Autospec 3000 质谱仪, EI-MS 使用 Finnegan-4510。硅胶(200—300目)及硅胶 H 均为青岛海洋化工厂生产。硅胶薄层析 Kieselgel 60F₂₅₄ 板(0.2mm, Merck)显色剂 a. 7% 硫酸乙醇液。b. 对二甲氨基苯甲醛的正丁醇液。溶剂系统: ① CHCl_3 —MeOH(8:1V/V), ② 石油醚—乙酸乙酯(a. 6:4 b. 4:6 V/V), ③ CHCl_3 —MeOH— H_2O (a. 8:2:0.1 $\rightarrow$ b. 7:3:0.5V/V), ④ 正丁醇—醋酸—水(4:1:5 V/V 上层)。

从云南省景洪州采集的闭鞘姜鲜根10kg 按流程图1分离纯化得化合物 A—E。

化合物 A: 在 CHCl_3 —MeOH 中为白色无定形粉末, mp294 $^{\circ}\text{C}$ (分解) IR cm^{-1} : 3400(—OH), 1640($\text{C}=\text{C}$), 1461, 1380, 1367, 1165, 1105, 1078, 1025, 972, 961, 925, 891, 840, 800。FD-MS m/e 577($\text{M}+\text{H}$) $^+$ $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_8^+$, 413(M^+ —glc), 163($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$) $^+$ 。 ^{13}C NMR 见表1。TLC 对照, 展开剂①, ③, R_f 值一致。与胡萝卜甙混合 mp300 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

Table 1 ^{13}C NMR chemical shifts of aglycone
in pyridine- d_6 (ppm)

C	Diosgenin	A	B	C	D	E
1	37.8	37.57	37.57	37.59	37.54	37.57
2	32.2	28.32	30.01	30.24	30.13	30.16
3	71.2	78.65	78.26	79.03	78.53	78.66
4	43.4	39.94	39.06	39.07	38.76	38.81
5	142.0	141.04	140.98	140.95	140.89	140.92
6	120.9	121.94	121.76	121.86	121.87	121.91
7	32.5	32.25	32.27	32.30	32.27	32.25
8	31.8	32.17	31.90	31.80	31.89	31.75
9	50.5	51.49	50.39	50.43	50.37	50.40
10	37.0	36.45	37.21	37.59	37.21	37.21
11	21.2	21.53	21.15	21.20	21.14	21.12
12	40.0	30.33	39.93	39.97	39.90	39.85
13	40.5	42.58	40.52	40.56	40.50	40.52
14	56.8	56.94	56.72	56.76	56.70	56.68
15	32.2	24.58	32.37	32.41	32.27	32.40
16	81.1	40.78	81.15	81.19	81.20	81.40
17	62.9	56.38	62.99	63.02	62.95	64.24
18	16.4	12.23	16.36	16.40	16.40	16.33
19	19.6	19.48	19.46	19.48	19.44	19.46
20	42.0	40.06	42.04	42.07	42.07	40.88
21	15.0	19.31	15.04	15.07	15.05	16.33
22	109.2	37.01	102.29	109.34	109.30	112.75
23	31.8	25.73	31.77	30.86	31.75	30.86
24	29.3	46.18	29.32	29.35	29.30	28.27
25	30.6	29.64	30.64	30.68	30.64	34.28
26	66.8	20.03	66.92	66.92	66.90	66.92
27	17.3	21.36	17.34	17.36	17.34	17.22
28		26.61				
29		23.52				

Table 2 ^{13}C NMR chemical shifts of sugar
moieties in pyridine- d_6 (ppm)

3-O-glc	A	B	C	D	E
1	102.66	100.47	100.38	100.08	100.09
2	75.37	79.67	78.27	78.70	78.66
3	78.44	77.93	72.55	89.53	89.53
4	71.84	71.95	77.99	69.62	69.65
5	78.26	78.26	76.93	78.53	78.52
6	62.96	62.78	61.46	62.50	62.50
2rha					
1		102.08	102.08	102.23	102.25
2		72.59	72.78	72.82	72.83
3		72.88	72.89	72.49	74.48
4		74.23	74.19	74.16	74.15
5		69.49	70.51	69.62	69.65
6		18.68	18.52	18.69	18.72
3glc				104.55	104.57
1				74.16	74.15
2				77.87	77.87
3				71.57	71.56
4				77.10	77.14
5				62.50	62.50
6					
4rha 1			102.98		
2			72.55		
3			72.78		
4			73.94		
5			69.55		
6			18.67		
26-O-glc					
1					105.00
2					75.23
3					78.68
4					71.86
5					78.52
6					62.87

化合物 B: 甲醇中无色针状结晶, mp265—269℃ (分解)。FAB-MS. 723 ($M+1$), $\text{C}_{39}\text{H}_{62}\text{O}_{12}$, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3200—3600 (OH), 1630 ($\text{C}=\text{C}$), 1000—1100, 910, 900 ($910 < 900$), 875, 830. ^1H NMR 0.67 (3H, d, $J=5.44\text{Hz}$, $\text{C}_{27}-\text{H}_3$), 0.81 (3H, s $\text{C}_{18}-\text{H}_3$), 1.06 (3H, s $\text{C}_{19}-\text{H}_3$), 1.14 (3H, d, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{C}_{21}-\text{H}_3$), 1.77 (3H, d, $J=6.2\text{Hz}$, rha, C_6-H_3), 4.64 (1H, d, $J=6.5\text{Hz}$, glc, C_1-H), 6.39 (1H, s, rha, C_1-H). ^{13}C NMR 见表1和2。与薯蓣次甙 A 混合 mp266—269℃ (分解)。

化合物 C: 甲醇中无色针状结晶, mp290—295℃(分解)。FAB-MS, 869(M+1), $C_{45}H_{72}O_{16}$, $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$: 3150—3600(OH), 1633(C=C), 1010—1090, 980, 915, 900(900>915), 835, 810。 1H NMR 0.69(3H, d, J=5.10Hz, $C_{27}-H_3$), 0.82(3H, s, $C_{18}-H_3$), 1.04(3H, s, $C_{19}-H_3$), 1.13(3H, d, J=6.9Hz, $C_{21}-H_3$), 1.75(3H, d, J=6.16Hz, rha. C_6-H_3), 1.80(3H, d, J=7.9Hz, rha. C_6-H_3), 4.94(1H, d, J=6.84Hz, glc. C_1-H), 5.84(1H, s, rha. C_1-H), 6.38(1H, s, rha. C_1-H)。 ^{13}C NMR 见表1和2。与薯蓣皂甙的混合 mp291—296℃(分解)。

化合物 D: 甲醇中无色针晶, mp295—297℃(分解)。FAB-MS, 885(M+1), $C_{45}H_{72}O_{17}$, $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$: 3200—3600(OH), 1630(C=C), 1000—1100, 920, 905, (920<905), 867, 835, 810。 1H NMR 0.68(3H, d, J=5.0Hz, $C_{27}-H_3$), 0.81(3H, s, $C_{18}-H_3$), 1.05(3H, s, $C_{19}-H_3$), 1.13(3H, d, J=6.92Hz, $C_{21}-H_3$), 1.75(3H, d, J=6.16Hz, rha. C_6-H_3), 4.94(1H, d, J=6.84Hz, glc. C_1-H), 5.098(1H, d, J=7.04Hz, glc. C_1-H), 6.38(1H, s, rha. C_1-H)。 ^{13}C NMR 见表1和2。与纤细薯蓣皂甙混合 mp294—297℃(分解)。

化合物 E: 甲醇中无色针晶, mp243—247℃(分解)。FAB-MS, 1076(M+1), $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$: 3100—3600(OH), 1630(C=C), 1000—1100。 1H NMR 0.79(3H, s, $C_{18}-H_3$), 0.98(3H, d, J=6.60 $C_{21}-H_3$), 1.04(3H, s, $C_{19}-H_3$), 1.18(3H, d, J=5.62Hz, $C_{27}-H_3$), 1.74(3H, d, J=6.16Hz, rha. C_6-H_3), 3.25(3H, s—OCH₃), 4.83(1H, d, J=7.76Hz, glc. C_1-H), 4.94(1H, d, J=7.04Hz, glc. C_1-H), 5.08(1H, d, J=7.68Hz, glc. C_1-H), 6.36(1H, s, rha. C_1-H)。 ^{13}C NMR 见表1和2。与原纤细皂甙混合 mp244—247℃(分解)。

酸水解化合物 A—E: 分别取化合物 A, B, C, D, E 各20mg, 各加7%盐酸甲醇水液10ml, 置于水浴锅上回流水解4h, 加水5ml 分别减压蒸出甲醇, 冷却过滤得各水解物, 分别溶于CHCl₃中经甲醇重结晶, 得 A₁, B₁, C₁, D₁, E₁。用标准品 TLC 对照, 溶剂系统②a 和 b, A₁与β-谷甾醇 R_f 值一致, B₁, C₁, D₁和 E₁与薯蓣皂甙元 R_f 值一致。

A₁与β-谷甾醇混合 mp300℃以上, B₁, C₁, D₁, E₁分别与薯蓣皂甙元混合测定混合 mp, 均不下降(205℃, 206℃, 206℃, 207℃)

水解液经 Ag₂CO₃中和后 PPC 层析, 溶剂系统④A 含葡萄糖, B 含葡萄糖和鼠李糖(1:1), C 含葡萄糖和鼠李糖(1:2), D 含葡萄糖和鼠李糖(2:1), E 含葡萄糖和鼠李糖(3:1)。

化合物 A 与胡萝卜甙, B 与薯蓣皂甙 A, C 与薯蓣皂甙, D 与纤细皂甙, E 与原纤细皂甙 TLC 对照, 溶剂系统①, ③, 它们分别与对应的标准甙 R_f 值一致。

化合物 E 的酶解: 取化合物 E 30mg 加 β-D-葡萄糖醇(pH=4—5)于40℃酶解1d, 过滤酶解物, 甲醇重结晶得 E₂ 12mg。 ^{13}C NMR 见表1。酶解液检查出葡萄糖。

致谢 光谱数据由本室物理分析仪器组测试, 深表感谢。

参 考 文 献

- 1 吴德邻编. 中国植物志(第十六卷). 第二分册, 1981, 189
- 2 Dasgupta B V B, Pandey. J. Inst. Chem. Calcutta. 1970, 42, 131—134
- 3 陈延镛, 杨永庆. 中草药, 1981, 12, 506
- 4 Sheo B. Singh and Raghunath S. Thakur. Phytochemistry. 1982, 21(4), 911—915
- 5 周 俊, 陈昌祥, 刘润民, 杨崇仁. 植物学报. 1983, 26(6), 568—573

- 6 陈昌祥,张玉童,周 俊. 云南植物研究. 1983,5(1):91—97
- 7 陈昌祥,周 俊. 云南植物研究. 1981,3(1):89—93
- 8 龚运淮,王德祖,陈昌祥. 波谱学杂志. 1983,1(1):113—122
- 9 陈昌祥,周 俊. 云南植物研究. 1984,6(1):111—117

STEROIDAL SAPONINS FROM COSTUS SPECIOSUS

Chen Changxiang, Yin Huixin

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany,
Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract Five compounds were isolated from the rhizome of *costus speciosus*. On the basis of detailed chemical and spectrascopic evidence, their structures were elucidated to be daucosterin (A); diosgenin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside (B); diosgenin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)[α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)]- β -D-glucopyranoside (C); diosgenin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)[β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-glucopyranoside (D); C₂₂-methoxyl, C₂₆- β -D-glucopyranosyl, C₂₂-methoxyl-25(R)-furost-5-ene-3 β , 26-diol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)[β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)]- β -D-glucopyranoside (E) respectively.

Key words Zingiberaceae, *costus speciosus*, steroidal saponins