

化合物 VI: 白色无定形固体, 易溶于氯仿甲醇混合液, 微溶于甲醇, 不溶于氯仿。mp 225~226 °C, $[\alpha]_D^{25} = -47^\circ$, (H₂O), ESI-MS m/z : 252[M+1]⁺。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 8.34 (1H, s, H-8), 8.12 (1H, s, H-2), 7.32 (2H, s, -NH₂), 6.34 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 6.34 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 6.34 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-1'), 4.40 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-3'), 3.88 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4'), 3.61 (1H, dd, $J = 12.0, 3.5$ Hz, H-5a'), 3.52 (1H, dd, $J = 12.0, 3.0$ Hz, H-5b'), 2.72 (1H, m, H-2'a), 2.26 (1H, m, H-2'b)。¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ: 157.61 (s, C-4), 153.86 (d, C-2), 150.40 (s, C-8), 141.02 (d, C-8), 120.77 (s, C-5), 89.49 (d, C-4'), 85.43 (d, C-1'), 72.48 (d, C-3'), 63.41 (t, C-5'), 41.05 (t, C-2')。其光谱数据与化合物 6-氨基嘌呤脱氧核苷的文献值一致, 为同一化合物^[11]。

化合物 VII: 白色无定形固体, 易溶于氯仿甲醇混合液, 微溶于甲醇, 不溶于氯仿。其光谱数据与化合物 6-氨基嘌呤核苷的文献值一致, 为同一化合物^[11]。

References:

- [1] Kobayashi M, Okamoto T, Hyashi K, et al. Marine natural products XXXII. Absolute configurations of C-4 of the manoalide family, biologically active sesterterpenes from the marine sponge *Hyrtios erecta* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(2): 265-270.
- [2] Bourgu K M, Martin M T, Debitus C, et al. 12-epi-Heterone min; new sesterterpenes from the marine sponge *Hyrtios erecta* [J]. *Tetrahedron Lett*, 1994, 35(1): 109-110.
- [3] Iguchi K, Shimada Y, Yamada Y, et al. Hyrtiosial, a new sesterterpenoid with a novel carbon skeleton from the okinawan marine sponge *Hyrtios erectus* [J]. *J Org Chem*, 1992, 57(4): 522-524.
- [4] Cardellina J H. 17Z-Tetracosyl 1-glycerol ether from the sponge *Cinachyra alloclada* and *Ulosa ruelzleri* [J]. *Lipids*, 1983, 6(4): 107-109.
- [5] Alan J J, Winkely M W, Grant D M, et al. Carbon-13: naturally occurring nucleoside [J]. *Proc Nat Acad Sci*, 1970, 65(1): 106-109.
- [6] Ericson L E, Widoff E, Bauhidi Z G. Studies of growth factors for *Streptococcus faecalis* occurring in marine algae [J]. *Acta Chem Scand*, 1953: 794.
- [7] Paul D E, Dunlap R B, Pollard A L, et al. Carbon-13 nuclear magnetic resonance of 5-substituted uracils [J]. *Amer Chem Soc*, 1973, 95(13): 4398-4411.
- [8] Hiyaoaka H, Nishijima S, Mltome H, et al. Three new scalarane sesterterpenoids from the Okinawan sponge *Hyrtios erectus* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(10): 1369-1372.
- [9] Kobayashi J, Murayama T, Ishibashi M, et al. Hyrtiosina A and B, new indol alkaloids from the okinawan marine sponge *Hyrtios erecta* [J]. *Tetrahedron*, 1990, 46(23): 7699-7702.
- [10] Kobayashi M, Aoki S, Gato K, et al. Marine natural products XXXIV. Trisindoline a new antibiotic indole trimer, produced by a bacterium of *Vibrio* sp. separated from the marine sponge *Hyrtioshnone* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(12): 2449-2451.
- [11] Amada P, Chevelot L, Perzanowski H, et al. A dimer of *Puupehnone* [J]. *Helv Chim Acta*, 1983, 66(6): 1672-1675.

栽培菊叶薯蓣中甾体皂苷成分

杨顺丽, 刘锡葵*

(中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

菊叶薯蓣 *Dioscorea composita* Hemsl. 原产于墨西哥, 因其薯蓣皂苷元 (diosgenin) 的含量和生物产量, 是生产合成甾体激素药物原料的重要植物原料之一。Datta 对印度引种的菊叶薯蓣不同部位 diosgenin 的含量进行了详细的分析, 含量最高达到 3.6%^[1]。我国 1978 年自墨西哥引进菊叶薯蓣在西双版纳地区试种, 经过 20 多年的驯化培育, 目前已基本适应生长, 植株生长良好, 地下块茎大, 产量和含量均比较高^[2~4], 证明是一种比较适合热带地区

发展种植的理想薯蓣皂苷元资源。关于菊叶薯蓣甾体皂苷的研究。Espejo 等人曾对产于墨西哥的菊叶薯蓣皂苷成分进行了报道^[3], 然而, 在不同引种生态环境条件下, 其品质和皂苷组成的变化还没有见到报道, 为了了解我国引种栽培菊叶薯蓣过程中的品质变化情况, 对引种栽培在西双版纳的菊叶薯蓣的化学成分进行了研究, 从中分离得到 7 个甾体皂苷, 分别鉴定为: 薯蓣皂苷前皂苷元 A (prosaponin A of dioscin, I)、薯蓣皂苷 (dioscin, II)、穗蓣契素

收稿日期: 2004-03-12

基金项目: 云南自然科学基金资助项目 (YK98002)

作者简介: 杨顺丽 (1976-), 女, 云南人, 中国科学院昆明植物研究所研究生。

* 通讯作者 Tel: (0871) 5215967 E-mail: liuxikui@mail.kib.ac.cn

(asperin, III)、甲基原薯蓣皂苷(methyl protodioscin, IV)、原薯蓣皂苷(protodioscin, V)、甲基穗菝葜皂苷(methyl asperoside, VI)、穗菝葜皂苷(asperoside, VII)。其中化合物 III、VI 和 VII 系首次从菊叶薯蓣中分离得到。化合物 V 与 VII, 可分别由化合物 IV 和 VI 在无水甲醇中回流转化而来, 也可在含水丙酮中转化为 V 和 VII, 化合物 IV 和 VI 可能是在提取分离过程中所产生。

1 材料和仪器

菊叶薯蓣原料于 2002 年 1 月采自云南西双版纳菊叶薯蓣人工种植地(2 年生)。熔点测定仪为 X4 数字显微熔点测定仪(温度计未校正); 红外光谱仪为 Bio-RAD FTS-135 型; 核磁共振仪为 Bruker AV-400、DRX-500 型; 质谱仪为 VG Auto Spec-3000 型; 旋光仪为 SEPA 3000 型; 柱色谱大孔吸附树脂为 Lewapol (Bayer 公司产); 柱色谱用硅胶(200~300 目)为青岛美晶化工有限公司产品, 薄层硅胶板(50 mm×100 mm)为青岛海洋化工厂分厂产品。

2 提取与分离

将菊叶薯蓣干燥块茎切片 890 g, 粉碎, 用甲醇回流提取 5 次, 每次 3 h, 提取液合并减压浓缩至无甲醇, 加 5 倍量水, 静置, 得沉淀 A 部分 110 g, 经反复硅胶柱色谱分离纯化得化合物 I (53 mg), II (16.240 g), III (5.16 g)。水液过大孔吸附树脂柱色谱, 先用水洗脱至流出液无色, 再用甲醇洗脱。甲醇洗脱液减压浓缩得浸膏 B 113 g, 硅胶拌样后干法上硅胶柱色谱(200~300 目, 2 kg), 氯仿-甲醇-水展开后将柱床分为 18 段, 再经反复硅胶和 RP-18 柱色谱分离纯化得化合物 II (1.74 g), III (2.49 g)。A、B 两部分共得 II (17.98 g), III (7.65 g)。B 部分得到 IV 和 V 的混合 C 17 g, VI 和 VII 的混合物 D 15 g, 分别取 C 12.0 g, D 1.0 g 在无水甲醇中于水浴下加热回流 16 h, 得 IV (10.80 g), VI (0.86 g), 分别取 C 5.0 g, D 0.25 g 在含水丙酮中于水浴下加热回流 24 h 得 V (4.21 g), VII (0.15 g)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末。mp 234~236 °C, IR、FAB-MS、¹H-NMR 以及 ¹³C-NMR 数据与文献报道的 prosaponin A of dioscin 一致^[5], 故鉴定 I 为 prosaponin A of dioscin。

化合物 II: 无色针状结晶。mp 289~291 °C, IR、FAB-MS、¹H-NMR 以及 ¹³C-NMR 数据与文献报道的 dioscin 一致^[3], 并与作者的标准品经 TLC 对照

一致, 故鉴定 II 为 dioscin。

化合物 III: 无色针状结晶。mp 226~229 °C, $[\alpha]_D^{28.1} - 95.65^\circ (c, 0.0023, \text{pyridine})$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 425, 2 935, 1 637, 1 453, 1 379, 1 242, 1 131, 1 051, 982, 917, 900, 840, 803 (强度: 900 > 917)。FAB-MS m/z : 1 014[M]⁻, 868[M-146]⁻, 721[M-H-146-146]⁻, 分子式为 C₅₁H₈₂O₂₀。¹H-NMR (pyridine-d₅, 400 MHz) δ : 3.89(1H, m, H-3), 5.31(1H, br d, H-6), 4.51(1H, q-like, H-16), 0.82(3H, s, H-18), 1.04(3H, s, H-19), 1.12(3H, d, $J=6.9$ Hz, H-21), 0.68(3H, d, $J=5.5$ Hz, H-27), 1.75(3H, d, $J=6.2$ Hz, Rha H-6), 1.58(3H, d, $J=6.1$ Hz, Rha' H-6), 1.59(3H, d, $J=5.8$ Hz, Rha'' H-6), 4.95(1H, d, $J=9.9$ Hz, Glc H-1), 6.35(1H, s, Rha H-1), 5.79(1H, s, Rha' H-1), 6.24(1H, s, Rha'' H-1), 以及 ¹³C-NMR 数据与文献报道的 asperin 一致^[6-8], 曾在重楼和美国产 *D. floribunda* Hemsl. 中分离得到, 故鉴定 III 为 asperin。

化合物 IV: 白色粉末。mp 190~192 °C, IR、FAB-MS、¹H-NMR 光谱数据与文献报道的 methyl protodioscin 一致^[9]。取 20 mg IV, 加入 20 mL 含水丙酮于水浴下加热回流 10 h, 取回流液用 TLC 进行鉴定, 同时与 V 对照, 证明反应产物与 V 完全一致, 故鉴定 IV 为 methyl protodioscin。

化合物 V: 白色粉末。mp 200~202 °C, IR、FAB-MS、¹H-NMR 光谱以及 ¹³C-NMR 数据与文献报道的 protodioscin 一致^[10], 与标准品经 TLC 对照一致。取 20 mg V, 加入 20 mL 无水甲醇于水浴下加热回流 6 h, 取回流液用 TLC 进行鉴定, 用 IV 作对照, 证明反应产物与 IV 完全一致, 故鉴定 V 为 protodioscin。

化合物 VI: 白色粉末。mp 196~198 °C, $[\alpha]_D^{22.0} - 92.36^\circ (c, 0.0024, \text{pyridine})$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹) 谱中没有特征的螺甾烷吸收带。FAB-MS m/z : 1 208[M]⁻, 1 062[M-146]⁻, 915[M-H-146-146]⁻, 901[M-H-146-146]⁻, 分子式为 C₅₈H₉₆O₂₆。¹H-NMR (pyridine-d₅, 500 MHz) δ : 3.88(1H, m, H-3), 5.31(1H, br d, H-6), 0.80(3H, s, H-18), 1.03(3H, s, H-19), 1.19(3H, d, $J=6.8$ Hz, H-21), 0.99(3H, d, $J=6.6$ Hz, H-27), 1.77(3H, d, $J=6.1$ Hz, Rha H-6), 1.59(3H, d, $J=6.0$ Hz, Rha' H-6), 1.59(3H, d, $J=6.0$ Hz, Rha'' H-6), 3.26(3H, s, OCH₃-22), 4.85(1H, d, $J=8.0$ Hz, 26-O-Glc H-1), 4.97(1H, d, $J=9.0$ Hz, Glc H-1), 5.85

(1H, s, Rha' H-1), 6.30 (1H, s, Rha'' H-1), 6.42 (1H, s, Rha H-1), 以上数据与文献报道的 methyl asperoside 一致^[9]。取 20 mg VI, 加入 20 mL 含水丙酮于水浴下加热回流 10 h, 取回流液用 TLC 进行鉴定, 同时用 VII 作对照, 反应产物与 VII 显示相同的斑点, 故鉴定 VI 为 methyl asperoside。

化合物 VII: 白色粉末。mp 192~194 °C, IR、FAB-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道的 asperoside 一致^[11]。取 20 mg VII, 加入 20 mL 无水甲醇于水浴下加热回流 6 h, 取回流液用 TLC 进行鉴定, 同时用 VI 作对照, 反应产物与 VI 显示相同的斑点, 故鉴定 VII 为 asperoside。

4 讨论

Espejo 等^[3]曾对产于墨西哥的菊叶薯蓣及其培养细胞中的 diosgenin 和皂苷进行了研究分析, 发现鲜根主要成分是 dioscin (占鲜根总皂苷 70%), 另外还含有大量的呋甾型皂苷, 从其发酵材料中分离到了 trillin、dioscin、prosaponin A of dioscin (占干根总皂苷 50%) 和 prosaponin B of dioscin, 并发现新鲜培养细胞材料中和根茎发酵材料中含有大量的 pennogenin (主要存在于重楼中^[12])。经对种植于我国云南西双版纳地区菊叶薯蓣中甾体皂苷化学成分研究比较, 表明在西双版纳栽培的菊叶薯蓣的根茎干燥材料中螺甾型皂苷和呋甾型皂苷同时并存, 而且主要以 dioscin 为主, asperoside、methyl asperoside、asperin 系首次从该植物中分离得到, 原产地植物中未见报道; 菊叶薯蓣中甾体皂苷的糖链内侧糖均为葡萄糖, 外侧糖几乎全为鼠李糖; 另外没有发现 pennogenin 及其苷类成分存在, 这是由于生态环境的变化引起的, 还是发酵过程中产生的有待进一步

研究。

References:

- [1] Dakta S K, Datta K. Chemodifferentiation of diosgenin in *Dioscorea compasita* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23 (11): 2684-2685.
- [2] Zheng H L. Introduction and cultivation of *Dioscorea compasita* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1987, 18(9): 31.
- [3] Espejo O, Liavot J C, Jung H. *et al.* Spirostanic diosgenin precursors from *Dioscorea compasita* Tubers [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(2): 413-416.
- [4] Zheng H L. Study on the growth and development of *Dioscorea compasita* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1990, 12(9): 75-79.
- [5] Jin J M. Steroidal constituents of *Polygonatum cyrtoneema* Hua [A]. *Dissertation of Doctor Degree of Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences* (中国科学院昆明植物研究所博士学位论文) [D]. Kunming: Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, 2000.
- [6] Nohara T, Yabuta H, and Suenobu M, *et al.* Diosgenin saponins from *Parris polyphylla* Sm [J]. *Chem Pharm Bull*, 1973, 21(6): 1240-1247.
- [7] Hoyer G A, Berlin S A, Sucrow W, *et al.* Diosgenin saponins from *Dioscorea floribunda* [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14: 539-542.
- [8] Xu X M, Zhong C C. The Chemical constituents of Paris (*Paris polyphylla* var. *chinensis*) I. Isolation an structural determination of saponin A, B, D [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1988, 19(5): 2-6, 9.
- [9] Hirai Y, Sanada S, Ida Y, *et al.* Studies on the constituents of plants. I. The constituents of *Trachycarpus fortunei* (Hook.) H. Wendl. (1) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32 (1): 295-301.
- [10] Hu K, Dong A J, Yao X S, *et al.* A furostanol glycoside from rhizomes of *Dioscorea colletii* var. *hypoglauca* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(7): 1339-1342.
- [11] Tshesche R, Harz A, Petricic J. Steroidsaponine mit mehr als einer zuckerketten, VIII. glycosid aus *Smilax aspera* L. [J]. *Chem Ber*, 1974, 107(1): 53-61.
- [12] Cheng C X, Zhou J. *The Chemical Constituents of Paris L.* (重楼属植物的化学成分) [M]. Beijing: Science Press, 1998.

杜衡挥发油的化学成分研究

张 峰, 徐 青, 付绍平, 肖红斌, 梁鑫淼*

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116012)

杜衡 *Asarum forbesii* Maxim. 为马兜铃科细辛属植物, 又名马细辛, 为多年生草本植物, 产于江苏、浙江、安徽、湖南及江西等地, 本品全草入药, 具有散

风逐寒、消痰引水、活血平喘、定痛等作用^[1]。经过相关文献检索, 发现关于杜衡挥发油的活性及化学组成的研究较少。凌树森等发现了挥发油的降脂作用

收稿日期: 2004-03-16

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(简称“973”项目)(G1999054406)

作者简介: 张 峰(1974—), 男, 山东枣庄人, 中国科学院大连化学物理研究所 2002 级博士研究生, 研究方向为各种分析方法在天然药物中的应用。 Tel: (0411)83701020 E-mail: fengzhangchem@yahoo.com

* 通讯作者 Fax: (0411)83685634