

穿龙薯芋中两种水难溶性甙体皂甙的结构研究

方一苇 赵家俊 贺玉珍

(中国科学院化学研究所 北京)

李伯刚 徐成基*

(中国科学院成都生物研究所)

中国科学院成都生物研究所等单位用四川汶川, 茂汶产的穿龙薯芋根茎为原料, 研制成治疗冠心病, 抗动脉粥样硬化的药——“穿龙冠心宁”, 经鉴定有一定疗效⁽¹⁾。我们从“穿龙冠心宁”的原料穿龙薯芋(*Dioscorea nipponica* Makino)中提取出两种水难溶组分⁽²⁾, 其一为无色针状晶体, 熔点 275.5~280°C(分解), $[\alpha]_D^{21} - 118^\circ$ (C=0.39 吡啶), 易溶于吡啶, 氯仿-甲醇(3:1)混合液和热甲醇, 稍溶于氯仿, 微溶于乙醇, 不溶于水, 命名为 Da; 其二亦为无色针状晶体, 熔点 293~295°C(分解), $[\alpha]_D^{21} - 81^\circ$ (C=0.31 吡啶), 易溶于吡啶, 热正丁醇-乙醇-水(3:1:1)混合液, 可溶于甲醇, 微溶于乙醇, 不溶于水, 命名为 Db。Da、Db 与水溶性成分共存时, 则具有较大的水溶性。

Da、Db 的结构测定

Da、Db 的红外光谱极为相似, Da 的红外光谱见图 1。图中出现强度较大的 3480, 1045 cm^{-1} 吸收峰, 推测 Da、Db 可能是甙类化合物。将 Da、Db 酸解, 分离出水溶性的糖和水不溶的甙元。两个甙元用 95% 乙醇重结晶, 得无色针状结晶, 熔点均为 208~210°C, 二者

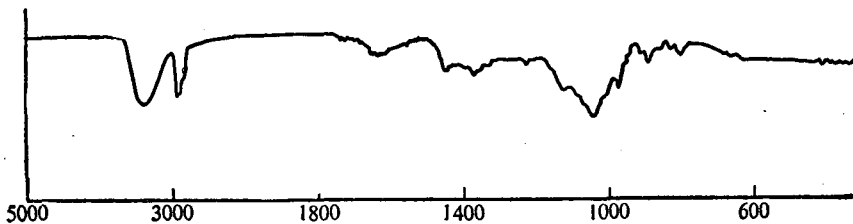


图 1 Da 的红外光谱

的红外光谱和质谱也完全相同, 高分辨质谱表明其分子量 414 的元素组成是 $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_3$ 。质谱与标准品谱图一致, 说明这两个甙元应为薯芋皂甙元。

Da, Db 水解后的溶液部分, 用 Ag_2CO_3 中和至 pH 7, 滤去 AgCl 沉淀, 在水浴中减压浓缩, 在不同条件下进行薄层色谱分析, 其结果列于表 1。

本文于 1981 年 5 月 14 日收到。

* 贾成禹、庠水泽、葛绍彬等同志参加部分分离工作。

表 1 Da Db 糖组分薄层层析的 R_f 值

条 件 ¹⁾		I		II	
糖 组 分	Da	0.41	0.67	0.12	0.45
	Db	0.41	0.67	0.12	0.44
D-半乳糖		0.42			
D-葡萄糖		0.41		0.10	
L-鼠李糖			0.67		0.44
D-木 糖					0.37

¹⁾ I: 0.03M 硼酸, CMC (0.5%) 硅胶 (GF 254) 板, 110°C, 活化一小时。

展开剂 异丁醇—乙酸乙酯—异丙醇—醋酸—水 (7:20:12:7:6), 磷钼酸喷雾显色。

II 0.3 M 磷酸二氢钠, CMC (0.5%), 硅胶 (GF 254) 板, 室温放置。展开剂 氯仿—甲醇—水 (16:9:2)。磷钼酸乙醇溶液喷雾后 110°C 烘烤 5~10 分钟。

从以上实验结果可以看到 Da, Db 中均可能含有 D-葡萄糖和 L-鼠李糖。但 D-半乳糖和 D-葡萄糖的 R_f 值相差很少。故我们又采用高压液相色谱对 Da, Db 水解后的含糖部分进行了测定, 保留值列于表 2。

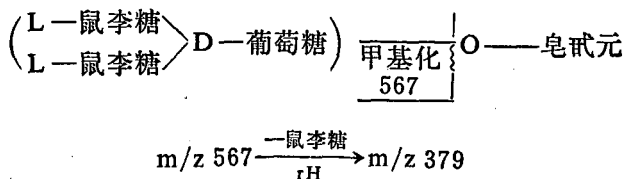
表 2 糖部分样品的 HPLC 保留值

样 品	标 准 样 品			Da		Db	
	L-鼠李糖	D-葡萄糖	D-半乳糖	1° 峰	2° 峰	1° 峰	2° 峰
保留值	3'39"	6'0"	6'18"	3'38"	6'3"	3'39"	5'59"

实验条件: YWG-NH₂ (10 u), 乙腈—水 80:20, 流速 1.1 ml/min, 柱压 31 kg/cm², 250mm × φ₄mm 示差折光检测器 S = 16

用已知浓度的标准样品做出峰高和单糖绝对含量标准曲线, 求得 Da, Db 绝对含量并换算为克分子数。以上结果表明 Da, Db 中均含有 D-葡萄糖和 L-鼠李糖, 在 Da 中 D-葡萄糖和 L-鼠李糖的克分子数比是 1:2, 而在 Db 中 D-葡萄糖和 L-鼠李糖的克分子数比是 2:1。以上分析结果与 Da, Db 场解析质谱所得的标准分子量 Da = 869 ± 1; Db = 884 ± 1 相吻合。结合二者的熔点, 旋光等数据, 初步推断 Da 是薯芋皂甙, Db 是纤细皂甙^(3~5)。

为了进一步确证其结构, 我们又将 Da, Db 进行甲基化⁽⁶⁾和乙酰化, 用薄层色谱制备出经 IR 测试无羟基吸收峰的纯样品。Da 甲基化物为无色粉末, 熔点 100~107°C, Db 的乙酰化物为无色针状晶体, 熔点 200~201°C, $[\alpha]_D^{25} = -74^\circ (C = 0.47 \cdot CHCl_3)$ 。Da 甲基化物的低分辨质谱图见图 2, 最大质荷比数为 m/z 980, 即其分子量, 并做了高分辨质谱。Da 甲基化物质谱上出现基峰 m/z 189 (C₉H₁₇O₄) 和强度较大的 m/z 157 (C₈H₁₃O₃), 125 (C₇H₉O₂), 111 (C₆H₇O₂), 101 (C₅H₉O₂), 88 (C₄H₈O₂) 离子, 但不存在 m/z 219 的峰, 说明端基的糖应是鼠李糖而不是葡萄糖。另外, 质谱图上出现明显的 m/z 567, 379 离子; 而不存在 m/z 393, 363, 331 离子, 说明三个糖分子是采取下列并联的形式, 而不是串联的:



Db 乙酰化的低分辨质谱图与文献⁽⁷⁾上所发表的一致,最大质荷比数 m/z 1262 为其分子离子。

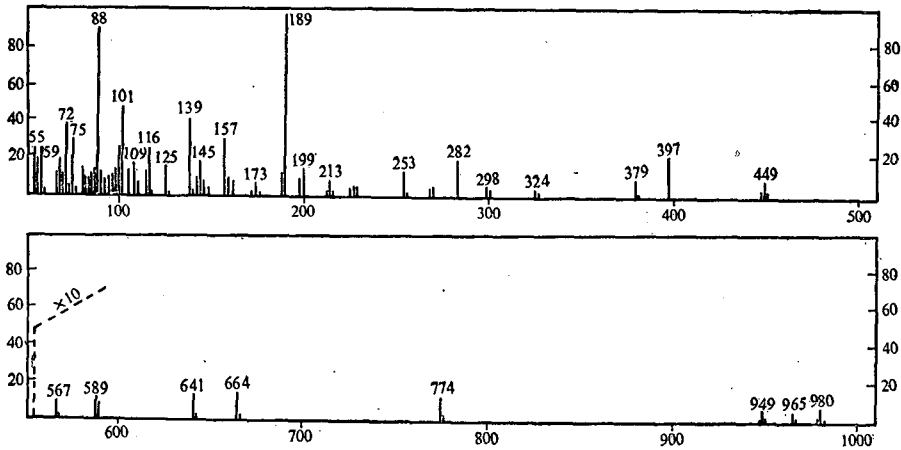
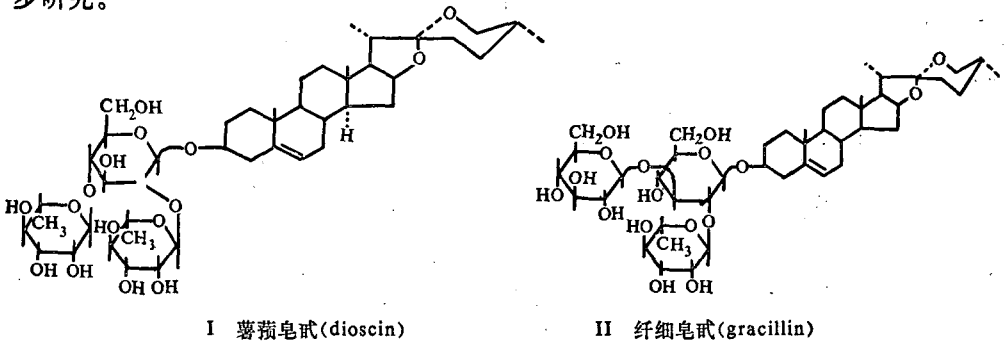


图 2 Da 甲基化物的低分辨质谱图

从以上测定结果证明 Da 是薯芋皂甙, Db 是纤 细皂甙, 它们的结构式为 I 和 II, 都是“穿龙冠心宁”的药用成分。为了弄清这两种皂甙是否原生甙, 我们做了些穿龙薯芋原料在不同处理条件下的薄层对照实验, 结果表明提取过程中的酶解作用不明显。灭酶处理是将原料先 100°C 恒温 2.5 小时, 再放入沸腾的 70% 的乙醇中提取。原料储藏过程的酶解问题尚有待进一步研究。



致谢 本工作承沙逸仙主任的热情指导, 谨致谢意。

关键词 穿龙冠心宁; 穿龙薯芋; 薯芋皂甙; 纤 细皂甙

参 考 文 献

1. 四川生物研究所, 成都五·七制药厂: 穿龙冠心宁研究鉴定资料, 1976
2. 徐成基等: 穿龙薯芋皂甙成分分离及有关药理的研究, 待发表
3. 林启寿: 中草药成分化学, 413 页, 科学出版社, 1977
4. Tsukamoto T, et al: Saponins of Japanese Dioscoreaceae. V. on the structure of Dioscin. (1). *Chem Pharm Bull* 4:35, 1956
5. Tsukamoto T, et al: Saponins of Japanese Dioscoreaceae. VI. The structure of gracillin. (1). *Ibid* 4:104, 1956
6. Hakomori S: A rapid permethylation of glycolipid, and polysaccharide catalyzed by methylsulfinyl carbanion in dimethyl sulfoxide. *J Biochem* 55:205, 1964
7. Komori T, et al: Mass spectra of spirostanol and furostanol glycosides. *Biomedical Mass Spectrometry* 2: 65, 1975

ELUCIDATION OF THE CHEMICAL STRUCTURES
OF TWO STEROID SAPONINS OF
DIOSCOREA NIPPONICA MAKINO

FANG Yi-wei, ZHAO Jia-jun and HO Yu-zhen

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing)

LI Bo-gang and XU Cheng-ji

(Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT

A Chinese medicine, "Chuanlong Guanxin Ning", made from *Dioscorea nipponica* Makino, has been used to treat coronary arteriosclerosis. Two sparingly soluble steroid saponins were isolated and purified by means of column chromatography and recrystallization. IR, MS, TLC, HPLC and tests of their physicochemical constants showed that one of them is Dioscin and the other Gracillin.

Key words Chuanlong Guanxin Ning; *Dioscorea nipponica* Makino; Dioscin; Gracillin; Mass spectrometry

致 读 者

为了使读者尽快了解科研动态,本刊拟增设科研简讯,刊登较为重大的科研成果,字数约300~500字,根据简讯内容适合全文发表的,仍可在本刊发表全文。欢迎读者投稿。(来稿请附全文)