

文章编号:1673-1689(2008)04-0034-04

黄精中甾体皂苷的分离与结构鉴定

唐翩翩, 徐德平*

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 从黄精的乙醇提取物的正丁醇萃取相中分离到 3 个甾体皂苷, 经 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{135}\text{DEPT}$ 测定分析, 鉴定出这 3 个化合物分别是薯蓣皂苷元-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-吡喃葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 4)-[α -L-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-吡喃葡萄糖苷, 薯蓣皂苷元-3-O- α -L-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 2)-[α -L-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 4)]- β -D-吡喃葡萄糖苷, 薯蓣皂苷元-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 4)-[α -L-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-吡喃葡萄糖苷。其中皂苷 I 和 III 在黄精中为首次报道。

关键词: 黄精; 甾体皂苷; 薯蓣皂苷

中图分类号: Q 54

文献标识码: A

Isolation and Structure Determination of Steroidal Saponin from *Rhizoma polygonati*

TANG Pian-pian, XU De-ping*

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Three steroidal saponins were isolated from N. butanol extracts of *Rhizoma polygonati*. Their chemical structure were elucidated by means of $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{135}\text{DEPT}$ spectroscopic analyses. They are 3-O- β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)- β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)-[α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-glucopyranosyl-diosgenin, 3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)-[α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-glucopyranosyl-diosgenin, 3-O- β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)-[α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-glucopyranosyl-diosgenin. Compounds I and III are reported for the first time from *Rhizoma polygonati*.

Key words: *Rhizoma polygonati*; steroidal saponin; diosgenin

黄精为常用中药,在我国已有 2000 多年的用药历史,临床上主要用于治疗结核病、糖尿病、心血管疾病、慢性肝炎等。《中华人民共和国药典》中规定:以百合科植物黄精(*P. sibiricum* Red.)、多花黄精(*P. cyrtoneura* Hua)和滇黄精(*P. kingianum*

Coll. et Hemsl)的干燥根茎入药^[1-2]。卫生部 2002 年 51 号文件公布黄精为药食两用资源。黄精产区的人们常常食用蒸熟的鲜黄精,或将黄精制粉掺入主食食用^[3]。黄精作为一种保健价值很高的药食两用资源,有相当高的应用价值。

收稿日期:2007-09-20.

基金项目:国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAD27B03).

作者简介:唐翩翩(1982-),女,河南周口人,食品科学与工程硕士研究生.

* 通讯作者:徐德平(1962-),男,安徽宣城人,工学博士,副教授,主要从事天然药食方面的研究. Email: xdp1219@sina.com

黄精含有多糖、皂苷、萜醌类、生物碱、木脂素等多种功能性成分。中科院昆明物所对点花黄精(*P. punctatum*)、滇黄精(*P. kingianum* Coll. et Hemsl)成分研究表明:黄精中的皂苷,主要以薯蓣皂苷为主^[4]。薯蓣皂苷具有防治心血管疾病、降低血脂的功能^[5]。作者在黄精(*P. sibiricum* Red.)防治心血管的活性成分中分离到3个苷元,均为薯蓣皂苷元的甾体皂苷,其中皂苷Ⅰ和Ⅲ在黄精中为首次报道。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂 黄精(*P. sibiricum* Redoute)购于西安药材市场。无水乙醇、丙酮、硫酸、茴香醛、冰醋酸、甲醇、石油醚(30~60℃)、正丁醇皆为分析纯级,上海化学试剂采购供应站出品;GF₂₅₄硅胶板由山东烟台芝罘化工厂生产。大孔吸附树脂AB-8由南开大学化工厂生产;Sephadex LH-20、ODS柱填料为进口分装。

1.1.2 仪器 旋转蒸发器 RE52CS,上海亚荣生化仪器厂制造;循环水多用真空泵(SHB-Ⅲ),郑州长城科贸有限公司产品;中药粉碎机 DJ04;上海淀久中药机械公司产品;核磁共振仪 Buker Avance 500MHz;中科院上海有机化学研究所制造。

1.2 实验方法

1.2.1 黄精皂苷的提取 称取25 kg黄精,粉碎过20目,按1:20(kg/L)料液比、用体积分数80%的乙醇回流提取3次,过滤,合并滤液,减压蒸馏至无乙醇。将乙醇提取物用石油醚萃取脱脂,直至石油醚层无色。将脱脂后的物质用正丁醇萃取多次,直到正丁醇相无色。合并正丁醇相,蒸发至无正丁醇,得正丁醇提取物。

1.2.2 正丁醇提取物的粗分 将提取物加适量水稀释后过大孔吸附树脂柱(80 mm×1500 mm,树脂为型号为AB-8),调节层析柱流速约10 mL/min,依次用去离子水和体积分数20%、40%、50%、70%、95%的乙醇-水梯度洗脱,500 mL收集一次,共收集60瓶,经TLC鉴定, R_f 相同的洗脱液合并,分别标记为A、B、C、D和E,各部分单独收集浓缩。

1.2.3 黄精皂苷的分离 将其中的B部分加适量的水稀释,上Sephadex LH-20(60 mm×600 mm)柱,流速3 mL/min,上样结束后加入1 500 mL去离子水洗脱,再分别用不同浓度的乙醇-水梯度洗脱,每梯度洗脱500 mL,洗脱流速3 mL/min,20 mL收集一管,经TLC鉴定和硫酸茴香醛显色,将

R_f 值和显色相同的洗脱液合并,共得到4个组分。

将4个组分浓缩至一定体积后再分别反复上ODS柱(30 mm×450 mm),分别用体积分数30%~60%的乙醇-水梯度洗脱,每梯度洗脱300 mL,洗脱流速1.0 mL/min,20 mL收集一管,经TLC鉴定纯度,共得3个纯化合物Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ。

1.2.4 结构鉴定 将所得4个化合物用氘代吡啶(pyridine- d_5)溶解后进行¹H-NMR、¹³C-NMR、¹³⁵Dept测定分析。

2 结果与分析

2.1 化合物Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ纯度

经TLC分析和硫酸茴香醛显色,3个化合物在TLC皆为单一斑点,表明3个化合物的纯度符合核磁鉴定对纯度的要求。

2.2 化合物Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ的结构鉴定

2.2.1 化合物Ⅰ的结构鉴定 化合物Ⅰ为白色无定形粉末,可溶于甲醇、乙醇和水。从¹H-NMR中可见2个单峰甲基 δ 0.92, 1.13;3个双峰甲基 δ 0.79 (3H, d, $J=2.3$ Hz), 1.17 (3H, d, $J=8.1$ Hz), 1.23 (3H, d, $J=6.5$ Hz);4个糖端基质子的信号 δ 4.83 (1H, d, $J=5.7$ Hz), 5.31 (1H, d, $J=5.0$ Hz), 5.37 (1H, d, $J=3.1$ Hz), 6.29 (1H, s)。

从¹³C-NMR谱可得化合物Ⅰ共有51个碳,除24个糖上碳信号外,母环上有27个碳信号,其中二个双键碳信号 δ 122.0、141.0,在 δ 109.4处有一个季碳信号,表明该化合物为一个甾体皂苷,其信号与diosgenin基本一致,数据与文献[6]一致,故该化合物的皂苷元为薯蓣皂苷元。

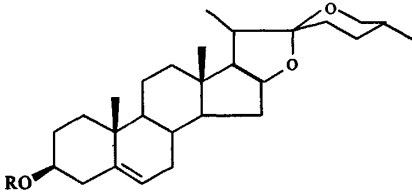
在¹³C-NMR中还可见到4个端基碳信号 δ 106.0、104.7、101.9、100.2,表明有4个糖存在。分析得3个糖为葡萄糖,一个糖为鼠李糖。端基信号为 δ 100.2的Glc与苷元的C-3相连。端基信号为 δ 101.9的鼠李糖与'Glc'的2位相连。端基信号为 δ 104.6的葡萄糖与'Glc'的C-4相连。端基信号为 δ 106.0的葡萄糖C-1位与'Glc'的3位相连。经过以上分析并参照文献[7~9]得化合物Ⅰ为:3-O- β -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)-[α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-glucopyranosyl-diosgenin。该化合物在黄精中为首次报道。

2.2.2 化合物Ⅱ的结构鉴定 化合物Ⅱ为白色无定型粉末,易溶于吡啶,可溶于甲醇、乙醇,难溶于水。从¹H-NMR中可见2个单峰甲基 δ 0.92, 1.14;4个双峰甲基 δ 0.79 (3H, d, $J=4.6$ Hz), 1.17 (3H,

$d, J = 7.2 \text{ Hz}$), $1.67 (3\text{H}, d, J = 4.2 \text{ Hz})$, $1.84 (3\text{H}, d, J = 5.9 \text{ Hz})$; 3 个糖端基质子的信号 $\delta 5.04 (3\text{H}, d, J = 5.1 \text{ Hz})$, $5.93 (1\text{H}, s)$, $6.36 (1\text{H}, s)$ 。

从 ^{13}C -NMR 谱可得化合物共有 45 个碳, 除 18 个糖上碳信号外, 母环上有 27 个碳信号, 其中 2 个双键碳信号 $\delta 121.9, 141.0$, 在 $\delta 109.4$ 处有一个季碳信号, 这表明该化合物是一个甾体皂苷, 其信号与 diosgenin 基本一致, 数据与文献[10]报道一致, 所以该化合物的皂苷元也为薯蓣皂苷元。

在 ^{13}C -NMR 中还可见到 4 个端基碳信号 $\delta 100.4, 102.2, 103.0$, 表明有 3 个糖存在。经分析得两个糖为鼠李糖, 一个糖为葡萄糖。端基信号为 $\delta 100.4$ 的糖为葡萄糖的 C-1 与苷元的 C-3 相连。端基信号为 $\delta 102.2$ 的鼠李糖与 Glc 的 C-2 相连。端基信号为 $\delta 103.0$ 的鼠李糖与 Glc 的 C-4 相连。综合以上分析并查阅文献[7-10]得化合物 II 为: $3\text{-O-}\alpha\text{-L-rhamnopyranosyl} (1 \rightarrow 4)\text{-}[\alpha\text{-L-rhamnopyranosyl} (1 \rightarrow 2)]\text{-}\beta\text{-D-glucopyranosyl-diosgenin}$ 。结构式见图 1, 其余各碳的化学位移值及归属见表 1。



I R = $\beta\text{-D-Glc}[(2 \rightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-L-Rha}]\text{-(4} \rightarrow 1)\text{-}\beta\text{-D-Glc-(3} \rightarrow 1)\text{-}\beta\text{-D-Glc}$
II R = $\beta\text{-D-Glc}[(4 \rightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-L-Rha}]\text{-(2} \rightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-L-Rha}$
III R = $\beta\text{-D-Glc}[(2 \rightarrow 1)\text{-}\alpha\text{-L-Rha}]\text{-(4} \rightarrow 1)\text{-}\beta\text{-D-Glc}$

图 1 化合物 I-III 的结构式

Fig. 1 The structure of compound I-III

表 1 化合物 I-III 的 ^{13}C -NMR(125MHz)数据

Tab. 1 ^{13}C -NMR(125MHz) spectroscopic data of compound

I-III

苷元上的碳	I	II	III	糖	I	II	III
1	37.7	37.7	37.6	Glc1	100.2	100.4	100.2
2	30.3	30.3	30.3	2	81.6	81.3	81.2
3	78.8	78.8	78.6	3	76.4	77.0	76.3
4	39.1	39.1	39.1	4	78.7	78.8	78.6
5	140.9	140.9	140.9	5	77.5	78.0	77.5
6	122.0	121.9	121.9	6	61.9	61.5	62.0
7	32.4	32.4	32.4	Rha1	101.9	102.2	101.9

续表 1

苷元上的碳	I	II	III	糖	I	II	III
8	32.0	32.0	32.0	2	72.6	72.6	72.6
9	50.5	50.5	50.4	3	72.9	72.9	72.9
10	37.3	37.3	37.3	4	74.2	74.3	74.3
11	21.3	21.3	21.2	5	69.6	69.7	69.6
12	40.0	40.0	40.0	6	18.8	18.6	18.8
13	40.4	40.6	40.6	Glc'1	104.6		105.3
14	56.8	56.8	56.8	2	73.9		74.3
15	32.5	32.5	32.4	3	88.3		77.9
16	81.3	81.3	81.2	4	69.5		71.4
17	63.1	63.1	63.0	5	78.1		77.9
18	16.5	16.5	16.4	6	61.7		62.1
19	19.6	19.6	19.5	Glc''		Rha'	
20	42.1	42.1	42.1	1	106.0	103.0	
21	15.2	15.2	15.1	2	74.2	72.7	
22	109.4	109.4	109.4	3	77.7	72.9	
23	32.4	32.2	32.3	4	71.9	74.0	
24	29.4	29.4	29.4	5	77.7	70.6	
25	30.7	30.7	30.7	6	62.6	18.8	
26	67.0	67.0	67.0				
27	17.5	17.5	17.4				

2.2.3 化合物 III 的结构鉴定 化合物 III 为白色无定型粉末, 溶于甲醇、乙醇, 不溶于水。从 ^1H -NMR 中可见 2 个单峰甲基 $0.91, 1.13$; 3 个单峰甲基 $\delta 0.78 (3\text{H}, d, J = 3.7 \text{ Hz})$, $1.22 (3\text{H}, d, J = 6.5 \text{ Hz})$, $1.84 (3\text{H}, d, J = 5.8 \text{ Hz})$; 一个双键氢 $\delta 5.38$; 3 个糖端基质子信号 $\delta 6.36, 5.4 (1\text{H}, s)$, $4.87 (3\text{H}, d, J = 6.7 \text{ Hz})$, $5.21 (3\text{H}, d, J = 8.6 \text{ Hz})$ 。

从 ^{13}C -NMR 谱可得化合物共有 45 个碳, 除 18 个糖上碳信号外, 母环上有 27 个碳信号, 其中一个双键碳信号 $\delta 121.9, 140.9$, 在 $\delta 109.4$ 处有一个季碳信号, 则该化合物是一个甾体皂苷, 其信号与 diosgenin 基本一致, 数据与文献[5]报道的一致。故该化合物的皂苷元同为薯蓣皂苷元。

在 ^{13}C -NMR 中还可见到 4 个端基碳信号 $\delta 100.2, 101.9, 105.3$, 表明有 3 个糖存在。经分析得两个糖为葡萄糖, 一个糖为鼠李糖。端基信号 $\delta 100.2$ 的葡萄糖与苷元的 C-3 相连, 而端基信号 $\delta 105.3$ 的葡萄糖与 Glc 的 C-4 相连。端基信号为 $\delta 101.9$ 的鼠李糖与 Glc 的 C-2 相连。经以上分析

并查阅文献[8—11]得化合物Ⅲ为:3-O- β -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 4)-[α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-glucopyranosyl-diosgenin。该化合物在黄精中为首次报道。

3 结 语

从黄精乙醇提取物的正丁醇萃取相中分离得到3个甾体皂苷,分别为薯蓣皂苷元-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-吡喃葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 4)-[α -L-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 2)]- β -D-吡喃葡萄糖基,薯蓣皂苷

元-3-O- α -L-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 2)-[α -L-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 4)]- β -D-吡喃葡萄糖基,薯蓣皂苷元-3-O- α -L-吡喃鼠李糖基(1 $\rightarrow$ 2)-[β -D-吡喃葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 4)]- β -D-吡喃葡萄糖基。其中皂苷Ⅰ和Ⅲ在黄精中为首次报道。

3个甾体皂苷的皂苷元均为薯蓣皂苷元,表明黄精也可作为薯蓣皂苷的提取材料。

从黄精中提取出具有防治心血管疾病和降血脂功能的薯蓣皂苷也为此类黄精保健食品和药品的开发提供理论依据。

参考文献(References):

- [1] 中国药典委员会. 中华人民共和国药典(2000版)[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 64—252.
- [2] Chen H B, Feng R Z, Guo Y. Toxicity studies of *Rhizoma polygonati odorati*. [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2001, 74: 221—224.
- [3] 周繇. 长白山区黄精属植物的种质资源开发利用[J]. 中国野生植物资源, 2002, 21(2): 34—35.
ZHOU Yao. The polygonatum plant resources in changbai mountains and their exploitation[J]. *Chinese Wild Plant Resources*, 2002, 21(2): 34—35. (in Chinese)
- [4] Kun H S, Jae C H, Sam S K. Steroidal saponins from the rhizomes of *Polygonatum ibiricu*[J]. *Journal of Natural Products*, 1990, 53(2): 333—335.
- [5] 王晓鹏. 薯蓣皂苷生物活性研究新进展[J]. 国外医学中医中药分册, 2004, 26(3): 138—141.
Wang Xiao-peng. The recent progress in study of the dioscin biological activities[J]. *Foreign Medical Sciences TCM Section*, 2004, 26(3): 138—141. (in Chinese)
- [6] Tang S R, Jiang Z D. Three new steroidal saponins from the aerial part of *Dioscorea zingiberensis*[J]. *Acta Botanica Yunnanica*, 1987, 9(2): 233—238.
- [7] Tang S R, Jiang Z D, Pan Z J. Isolation and indentification of steroidal saponins from *Dioscorea zingiberensis*[J]. *Acta Botanica Sinica*, 1983, 25(6): 556—561.
- [8] 徐德平, 胡长鹰, 唐世蓉, 等. 盾叶薯蓣水溶性成分的研究[J]. 中草药, 2007, 38(1): 6—8.
XU De-ping, HU Chang-ying, TANG Shi-rong, et al. Water-soluble constituents from *Dioscorea zingiberensi*[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drug*, 2007, 38(1): 6—8. (in Chinese)
- [9] 陈昌祥, 银慧新. 闭鞘姜根中的甾体皂苷[J]. 天然产物研究与开发, 1995, 7(4): 22—27.
CHEN Chang-xiang, YIN Hui-xin. Steroidal saponins from *costus speciosus*[J]. *Natural Product Research and Development*, 1995, 7(4): 22—27. (in Chinese)
- [10] 谭大维, 康利平, 吕宁. 绵萆薢中甾体皂苷的分离鉴定[J]. 中药材, 2006, 29(11): 1176—1179.
TAN Da-wei, KANG Li-ping, LV Ning. Study on steroidal saponins of *Dioscorea septemloba* thunb[J]. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, 2006, 29(11): 1176—1179. (in Chinese)
- [11] 钱士辉, 袁丽红, 杨念云. 盾叶薯蓣中甾体类化合物的分离与结构鉴定[J]. 中药材, 2006, 29(11): 1174—1176.
QIAN Shi-hui, YUAN Li-hong, YANG Nian-yun. Study on steroidal compounds from *Dioscorea zingiberensis*[J]. *Journal of Chinese Medicinal Materials*, 2006, 29(11): 1174—1176. (in Chinese)

(责任编辑:李春丽)