

·综述·

浙江产薯蓣属草薷组药材的化学成分综述

浙江省药品检验所中药室 赵维良

浙江医科大学药学系 吴镜清

草薷组植物隶薯蓣科薯蓣属,在我国有悠久的药用历史。古代主要用于利湿去浊,祛风通痹,现经科学研究,发现并证实了许多药理作用与临床疗效。更重要的是该组植物药材含甾体皂甙元(主要为薯蓣皂甙元),它是半合成甾体激素类药物(肾上腺皮质激素,男、女性激素,蛋白同化激素)的主要原料。甾体激素类药物临床应用日益广泛,而且目前的计划生育用药多为各种甾体激素药物制剂,所以,近年来对该组植物药材化学成分的研究颇多,如其中所含成分的提取分离、结构检测及含量测定等。

浙江产薯蓣属草薷组植物计有7种及1变种^[1],即:粉草薷 *Dioscorea collettii* Hook. f. var. *hypoglauca* (Palibin) Pei et C. T. Ting、福草薷 *D. futschauensis* Uline ex R. Knuth、白草薷 *D. gracillima* Miq.、龙草薷 *D. nipponica* Makino、绵草薷* *D. spongiosa* J. Q. Xi, M. Mizuno et W. L. Zhao、细草薷 *D. tenuipes* Franch. et Savat.、山草薷 *D. tokoro* Makino、盾叶草薷 *D. zingiberensis* C. H. Wright。

据统计,到一九八五年六月止,从浙江产的该组药材中分离得到甾体皂甙和甾体皂甙元各达20多种。

草薷组植物中甾体成分常单独以螺旋甾醇及其立体异构体异螺旋甾醇的形式存在,

其中以单羟基的薯蓣皂甙元 *diosgenin* 分布最广,含量亦高,几乎该组所有植物根茎都含此成分;此外尚有二羟基皂甙元^[2,3](如山草薷根茎中的约诺皂甙元 *yonogenin*)、三羟基皂甙元^[4,5](如山草薷、细草薷根茎中的山草薷皂甙元 *tokorogenin*)、四羟基皂甙元^[6,7](如细草薷根茎所含的细草薷皂甙元 *tenuipegenin*)等。有些甾体皂甙元的结构较特殊,其甙元中的羟基与有机酸结合而成酯,也有环上具甲氧基者,如绵草薷与福草薷根茎中存在薯蓣皂甙元棕榈酸酯 *diosgenin-palmitate*^[8,9],细草薷根茎中含有3-甲氧基一地奥惕皂甙元-4-醋酸酯 *3-methoxalyl-diotigenin-4-acetate*^[6]。另外尚有甙元上无取代基者^[6,8],如绵草薷、白草薷等植物根茎的提取液含 $\Delta^{3,6}$ -脱氧替告皂甙元 $\Delta^{3,6}$ -*deoxytigogenin*,据推测,此系提取过程中的次级产物。草薷组植物根茎中还含F环开裂的甾体皂甙元^[10],如从山草薷的组织培养液中分离得原山草薷皂甙元 *prototokorogenin*、原约诺皂甙元 *protoyonogenin* 等。

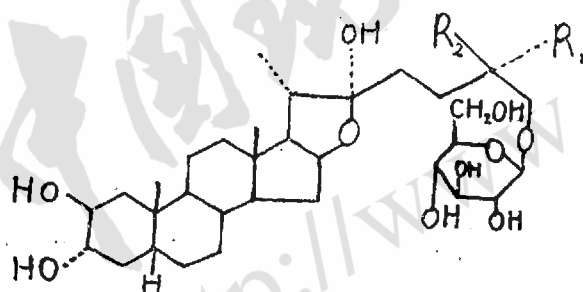
该组植物中的甾体化合物也有以甙的形式存在者。一般在一个羟基上接一串糖,如白草薷、龙草薷、福草薷等植物根茎中所存在的薯蓣皂甙 *dioscin* 及纤细薯蓣皂甙 *gracillin*^[9,11,12],也有甙元为F环开裂,于26位羟基接一葡萄糖、3位羟基也接一串糖

* 过去曾鉴定为 *Dioscorea septemloba* Thuab,

的双糖链皂甙^[2,13,14],如细草薷根茎中的原纤细薯蓣皂甙 protogracillin、盾叶草薷根茎中的原盾叶薯蓣皂甙 protozingiberensis-saponin 等。

值得一提的是该组植物中的甾体化合物除存在于地下茎以外,地上部分亦有分布;山草薷和细草薷的地上部分约存在多种游离的甾体皂甙元和少量与糖结合的甾体皂甙。

山草薷雌雄株的地上部分均存在约诺皂甙元及山草薷皂甙元,其中花及叶的含量较高,茎中含量较低^[3];薯蓣皂甙元在山草薷个别植株的叶和花中含量甚高,但在一般植株中却无分布^[10]。除此之外,山草薷雌、雄花还分别存在衣盖皂甙元 igagenin 和考盖皂甙元 kogagenin^[17,18]。山草薷的地上部分尚含F环开裂的原约诺皂甙元 protoyonogenin (I) 和原新约诺皂甙元 protoneoyonogenin (II)^[10]。其地上部分的甾体成分既有皂甙也有皂甙元,叶片中皂甙元的量比皂甙多,茎中则皂甙元少于皂甙,叶柄中二者几乎相等^[10]。



I, $R_1 = H, R_2 = Me$ (25R)

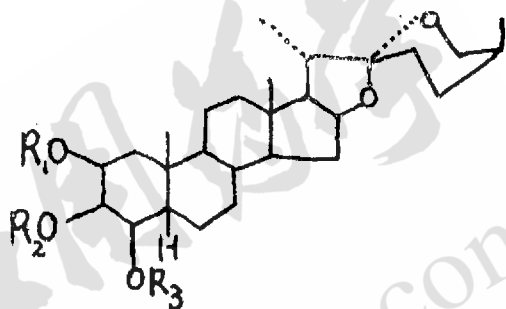
II, $R_1 = Me, R_2 = H$ (25S)

细草薷地上部分所存在的甾体化合物种类较多,有一般类型的甾体皂甙元^[20],如从细草薷新鲜地上部分获得的地奥惕皂甙元 diotigenin、新山草薷皂甙元 neotokorogenin 等;也有与有机酸结合成酯者^[7,21,22],如地奥惕皂甙元-2-和-4-醋酸酯 diotigenin-2-and-4-acetate (III、IV)、地奥惕皂甙元-2、4-二醋酸酯 diotigenin-2,4-diacetate

(V) 等;另外尚有F环开裂的甾体皂甙^[21,23]如4 β -乙酰氧基-22-甲氧基-5 β -呋喃甾烷-2 β 、3 α 、26-三羟基-26-O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 4 β -acetoxy-22-methoxy-5 β -furostane-2 β , 3 α , 26-triol-26-O- β -D-glucopyranoside (VI) 等。

浙江产草薷组植物所含甾体皂甙元、甾体皂甙及其结构特点参见表1、2、3。

该组植物除含甾体皂甙及其皂甙元外尚含其它类型的化合物。不过它们在该组植物中

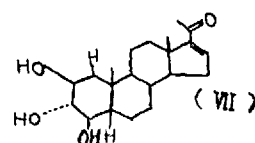
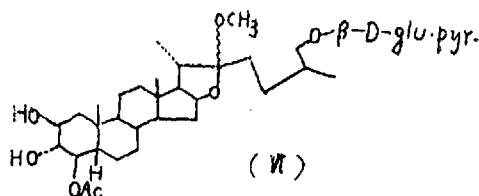


III, $R_1 = Ac, R_2 = R_3 = H$

IV, $R_2 = Ac, R_1 = R_3 = H$

V, $R_1 = R_2 = Ac, R_3 = H$

分布不甚广,含量亦有限。它们主要是植物甾醇类,如绵草薷和盾叶草薷^[8,13]根茎均含 β -谷甾醇 β -sitosterol。细草薷地上部分除含 β -谷甾醇外,尚含孕甾烷类衍生物^[23,24]如2 β 、3 α 、4 β -三羟基-5 β -孕甾-16-烯-20-酮 2 β 、3 α 、4 β -trihydroxy-5 β -pregn-16-en-20-one (VII)。



三萜类成分在草薷组植物中有少量分

布, 据报道^[7]在细草薹的地上部分含一五环三萜类化合物蒲公英赛醇 taroxerol。

有机酸类除了与皂甙元的羟基结合成酯外, 还有以游离状态存在者。绵草薹^[8]根茎含棕榈酸 palmitic acid, 龙草薹^[26]根茎存在对一羟苄基酒石酸 piscidic acid。

生物碱亦有少量存在, 如从龙草薹^[26]的根茎中分离得一咪唑衍生物——尿囊素 allantoin。

糖类成分几乎遍布草薹组植物, 如葡萄糖、鼠李糖、阿拉伯糖, 淀粉粒在该组植物

的根茎中大量存在, 粘液质的分布也很普遍。

草酸钙在该组植物中也有广泛分布。

由上可知: 薯蓣属草薹组植物药材的主要成分为甾体皂甙及其甙元。此外尚含其多种类型的化合物, 其中有些具有良好的药理作用: 对羟苄基酒石酸, 对慢性支气管炎的止咳作用良好, 尚能抗变态反应。 β -谷甾醇在临床上用作降血脂药。再者, 该组某些植物地上部分亦含甾体皂甙元。所以, 对该组植物可考虑综合利用, 使其整个植株的各种有用成分都能物尽其用。

表 1 浙江产草薹组植物所含甾体皂甙元一览表

类	Planis	Dioscorea collettii var. hypoglauca	Dioscorea futschau- ensis	Dioscorea gracillima	Dioscorea nipponica	Dioscorea spongiosa	Dioscorea tenuipes	Dioscorea tokoro	Dioscorea zingibere- nsis
型	Sapogenins								
	$\Delta^{2,5}$ -deoxytigogenin		+	+	+	+		+	
特	diotigenin-2-acetate						+		
殊	diotigenin-2,4-diacetate						+		
类	diotigenin-4-acetate						+		
型	3-methoxalyl-diotigenin -4-acetate						+		
	diosgenin-palmitate		+			+			+
单	diosgenin	+	+	+	+	+	+	+	+
基	yamogenin	+				+	+	+	
	epi-smilagenin								+
双	yonogenin						+	+	
基	neoyonogenin						+		
	tokorogenin						+	+	
多	neoiokrogenin						+		
	igagenin							+	
羟	diotigenin						+		
	isodiotigenin							+	
基	tenuipegenin						+		
	isotenuipegenin							+	
	kogagenin							+	
	19-hydroxyyonogenin							+	
F	protoyonogenin							+	
环	protoneoyonogenin							+	
开	prototokorogenin							+	

十, 表示存在于地下茎; 十*, 表示存在于地上部分; 十**, 表示存在于组织培养液; 空白表示未见报道。

表2 甾体皂甙元特性一览表

类型	皂甙元	分子式	取代基	A/B	C25	熔点 (℃)	旋光 [α] _D
特殊类型	Δ ^{3,5} -deoxytigogenin	C ₂₇ H ₄₂ O ₂		Δ5	R	164~5	-178
	diotigenin-2,4-diacetate	C ₃₁ H ₄₈ O ₇	3α-OH, 2β, 4β-(ACO) ₂	顺	S	211~2	-41.2
	diotigenin-2-acetate	C ₂₉ H ₄₆ O ₆	3α, 4β-(OH) ₂ , 2β-ACO	顺	S	214~5	-48.6
	diotigenin-4-acetate	C ₂₉ H ₄₆ O ₆	2β, 3α-(OH) ₂ , 4β-ACO	顺	S	221~2	-10.0
	3-methoxalyl-diotigenin-4-acetate	C ₃₀ H ₄₈ O ₆	2β-OH, 3α-methoxalyl 4β-ACO	顺	S	217~8	-55.0
单羟基基	diosgenin-palmitate	C ₄₃ H ₇₂ O ₄	3β-OCO(CH ₂) ₁₄ CH ₃	Δ5	R	78~79	-78.0
	diosgenin	C ₂₇ H ₄₂ O ₃	3β-OH	Δ5	R	204~7	-129.3
	yamogenin	C ₂₇ H ₄₂ O ₃	3β-OH	Δ5	S	200~201	-123
	epi-smilagenin	C ₂₇ H ₄₄ O ₃	3α-OH	顺	R	220~2	-43.8
双羟基基	yonogenin	C ₂₇ H ₄₄ O ₄	2β, 3α-(OH) ₂	顺	R	240~3	-45
	neoyononin	C ₂₇ H ₄₄ O ₄	2β, 3α-(OH) ₂	顺	S	198~9	-63.7
多羟基基	tokorogenin	C ₂₇ H ₄₄ O ₅	1β, 2α, 3α-(OH) ₃	顺	R	266~8	-49.6
	neotokorogenin	C ₂₇ H ₄₄ O ₅	1β, 2α, 3α-(OH) ₃	顺	S	244~5	-41.7
	diotigenin	C ₂₇ H ₄₄ O ₅	2β, 3α, 4β-(OH) ₃	顺	S	280~1	-59.8
	isodiotigenin	C ₂₇ H ₄₄ O ₅	2β, 3α, 4β-(OH) ₃	顺	R	212.5~35	-26.9
	tenuipegenin	C ₂₇ H ₄₄ O ₆	四羟基	顺	S	299~300	-51.5
	isotenuipegenin	C ₂₇ H ₄₄ O ₆	四羟基	顺	R	307~9	-39.5
基	igagenin	C ₂₇ H ₄₄ O ₅	2β, 3α, 27α-(OH) ₃	顺	R	253	-43.6
	kogagenin	C ₂₇ H ₄₄ O ₆	1β, 2β, 3α, 5β-(OH) ₄	顺	R	319~322	-27
	19-hydroxyyonogenin	C ₂₇ H ₄₄ O ₅	2β, 3α, 19-(OH) ₃	顺	R	249~250	-15.5
	protoyonogenin	C ₃₃ H ₅₆ O ₁₀ 5/2H ₂ O	2β, 3α-(OH) ₂	顺	R	128~131	-17.8
F环开裂	protoneoyonogenin	C ₃₃ H ₅₆ O ₁₀ 5/2H ₂ O	2β, 3α-(OH) ₂	顺	S	(二者混合物)	(二者混合物)

甾体皂甙元基本骨架(螺旋甾烷)

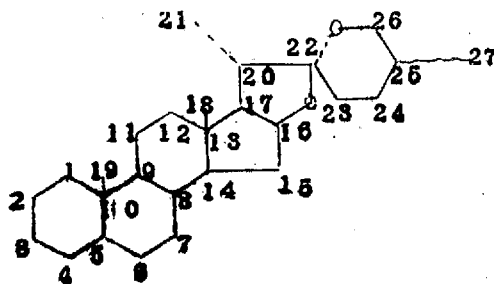


表3 浙江产草薹组植物所含甾体皂甙一览表

saponins	plants	Dioscorea collettii var. hypoglauca	Dioscorea futschauensis	Dioscorea gracillima	Dioscorea nipponica	Dioscorea spongiosa	Dioscorea tenuipes	Dioscorea tokoro	Dioscorea zingiberensis
dioscin			+ [9]	+ [28]	+ [11, 28]		+ [28]	+ [27]	
gracillin			+ [9]	+ [12, 33]	+ [11]			+ [2]	+ [14, 29]
trillin			+ [9]		+ [26]				+ [29]
zingiberenin A									+ [14]
diosgenin hexagluco-side				+ [15]					
diosgenin digluco-side									+ [29]
hypoglauca A		+ [30]							
yononin								+ [2]	
tokoronin								+ [2]	
tokoronin-1-glucose								+ [2]	
1- β -hydroxydiotigenin							+ [30]		
-1- α -L-arabinoside									
zingiberenin B									+ [14]
protodioscin				+ [18]			+ [2]		
protogracillin				+ [2]			+ [2]		+ [18]
protozingiberenis-saponin									+ [13]
protozingiberenin A									+ [14]
Protozingiberenin B									+ [14]
methyl protogracillin				+ [18]					
prothypoglauca A									+ [14]
prototokoronin								+ [10]	

+, 表示存在于地下茎, +*, 表示存在于地上部分, 空白表示未见报道。

参 考 文 献

- [1] 奚镜清, 中药通报, 1982, 7(3):11,
- [2] 中国医学科学院药物研究所等: 中药志(第一册)第2版, 北京, 人民卫生出版社, 1982, 298
- [3] 江苏新医学院: 中药大辞典(下册), 第1版, 上海, 上海人民出版社, 1977, 1726, 2001
- [4] 川崎敏男等, 药学杂志, 1963, 83(8):757~760
- [5] 江苏新医学院: 中药大辞典(下册), 第1版, 上海, 上海人民出版社, 1977, 2003,
- [6] 杨明河, 中草药, 1981, 12(8):44~48
- [7] 清泽修等, 药学杂志, 1975, 95(1):94~101
- [8] 姜伟等, 植物学报, 1983, 25(4):352~355
- [9] 刘承来等, 中草药, 1984, 15(9):10~12
- [10] Astsuke Uemori et al: Phytochem., 1983,

- 22(1):203~206,
- [11] 方一苇等, 药学报, 1982, 17(5):388~391
- [12] 唐世蓉等, 植物学报, 1984, 26(6):630~633
- [13] 刘承来等, 植物学报, 1985, 27(1):68~74
- [14] 唐世蓉等, 植物学报, 1983, 25(6):556~561
- [15] Toshio Kawasaki et al: Chem. Pharm. Bull., 1974, 22(9):2164~2175
- [16] Akira Akahori et al: Chem. Pharm. Bull., 1977, 25(9):2172~2180
- [17] 赤堀昭, 医学中央杂志, 1965, 203(6):706
- [18] C. A., 1969, 70:17535w
- [19] 赤堀昭, 医学中央杂志, 1963, 184(4):521
- [20] Kiyosawa, S. et al: Phytochem., 1982, 21(12):2913~2915
- [21] 清泽修等, 药学杂志, 1975, 95(1):102~107
- [22] 清泽修等, 药学杂志, 1975, 95(4):424~429

- [23] Kiyosawa, S. et al: Tetrahedron Lett., 1977; (52):4599~4602
- [24] Kiyosawa, S. et al: Chem. Pharm. Bull., 1977; 25(1):163~165
- [25] 何宝俊等: 药学学报, 1980; 15(12):764~765
- [26] 沙世炎等: 中草药有效成分分析法(上册), 第1版, 北京, 人民卫生出版社, 1982; 176
- [27] 刘寿山: 中药研究文献摘要(1820~1961), 第1版, 北京, 科学出版社, 1975; 655~656
- [28] 塚本赳夫等: 药学杂志, 1954; 74(9):984~987
- [29] 刘承来等: 植物学报, 1984; 26(3):283~289
- [30] 唐世蓉等: 植物学报, 1984; 26(4):419~424