

文章编号: 1006-2858(2008)04-0279-03

中药知母中的一个新皂苷

张玉晶¹, 宋少江¹, 马志强², 张立平¹, 梁 啸¹

(1. 沈阳药科大学 中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 哈尔滨制药集团 中药二厂, 黑龙江 哈尔滨 150078)

摘要: 目的 对中药知母进行化学成分的分析研究。方法 通过硅胶柱色谱和高效液相色谱等手段分离, 利用理化性质和光谱方法鉴定。结果 得到1个化合物, 鉴定为(5 β , 25 R)-26-O- β -D-吡喃葡萄糖基-呋甙-22-甲氧基-3 β , 26-二羟基-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃半乳糖苷。结论 该化合物为未见文献报道的新化合物, 命名为知母皂苷B (timosaponin B)。

关键词: 知母; 知母皂苷B; 波谱分析; 结构鉴定

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A

中药知母为百合科植物知母(*Anemarrhena asphodeloides* Bge.)的干燥根茎。主要功能为清热泻火、滋阴清肺、生津润燥等^[1]。作者对中药知母的体积分数为70%的乙醇提取物中的化学成分进行了初步研究, 从中分离得到1个新化合物, 通过化学和波谱方法确定其结构为(5 β , 25 R)-26-O- β -D-吡喃葡萄糖基-呋甙-22-甲氧基-3 β , 26-二羟基-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃半乳糖苷, 其化学结构见图1。

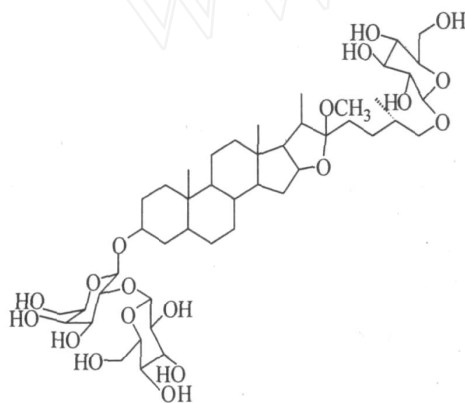


Fig. 1 Structure of compound 1

1 仪器与材料

Bruker ARX-300 核磁共振光谱仪(瑞士 Bruker 公司)。

薄层色谱硅胶、柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂), ODS(10~30 μ m, 美国 Merck 公司), 分离纯化试剂(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂)。

所用药材产地为河北省, 由沈阳药科大学中药学院孙启时教授鉴定为百合科植物知母(*Anemarrhena asphodeloides* Bge.)。

2 提取分离

知母药材(5 kg), 经体积分数为70%的乙醇溶液回流提取2次后回收得粗提物, 将粗提物悬浮于水中, 分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取后, 正丁醇萃取层通过反复硅胶柱, ODS 柱色谱及 HPLC 分离得到化合物1。

3 结构鉴定

化合物1: 白色粉末, Molish 和 Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS: m/z 933 $[M-H]^-$, 推测分子式为: $C_{46}H_{78}O_{19}$ 。¹H-NMR (300 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.78 (3H, s)、0.95 (3H, s)、0.99 (3H, d, $J = 7.2$ Hz)、1.19 (3H, d, $J = 6.9$ Hz) 为4个甲基信号; δ 3.26 (3H, s) 提示结构中有1个甲氧基。¹³C-NMR (75 MHz, pyridine- d_5) 中, 有 δ 47.3 和 δ 112.3 2个碳信号。此外, ¹H-NMR谱中还可以看到, 3个糖端基质子信号 δ : 4.81 (d, $J = 7.8$ Hz)、4.92 (d, $J = 7.6$ Hz)、5.28 (d, $J = 7.6$ Hz), 说明化合物1连有3个糖。以上数据说明化合物1为一呋甙皂苷, 且22位有1个甲氧基。比较化合物1和知母皂苷B的¹³C-NMR数据发现, 这2个化合物¹³C-NMR数据基本一致, 说明化合物1和知母皂

收稿日期: 2007-05-10

作者简介: 张玉晶(1980-), 女(汉族), 黑龙江哈尔滨人, 硕士研究生; 宋少江(1970-), 男(汉族), 辽宁沈阳人, 教授, 博士, 主要从事天然产物化学成分及质量标准研究, Tel. 024-3986510, E-mail songsj99@yahoo.com.cn。

苷B 有相似的苷元和糖链。糖与苷元及糖与糖之间的连接位置可通过 HMBC 谱得到确认。糖端基质子信号 $\delta 4.92(\text{gal-H}^1)$ 与苷元的C-3 信号 $\delta 75.2$ 之间存在远程相关,端基质子信号 $\delta 5.28(\text{gal-H}^1)$ 和半乳糖C-2' 信号 $\delta 81.6$ 间存在远程相关, $\delta 4.81(\text{gal-H}^1)$ 与苷元C-26 信号 $\delta 74.9$ 之间相关,说明 1 个 $\text{glc}-(1 \rightarrow 2)-\text{gal}$ 连接在苷元的 3 位,另 1 个葡萄糖基与苷元 26 位相连,根据端基质子的偶合常数判断,这 3 个糖端基皆为 β 构型。进一步说明化合物 1 与知母皂苷B 的糖链完全一致。

但是,知母皂苷B 苷元的C-25 位构型为 S,知母皂苷B 的 HMBC 谱中,与C-27($\delta 17.6$)甲

基相关的C-26 的 2 个 H 信号分别出现在 $\delta 3.47(26\text{-Ha})$ 和 $4.07(26\text{-Hb})$, $\Delta_{ab} = 0.60$,而在化合物 1 的C-26 的 2 个 H 信号分别出现在 $\delta 3.58(26\text{-Ha})$ 、 $3.95(26\text{-Hb})$, $\Delta_{ab} = 0.37$,根据文献[2]的规律($\Delta_{ab} > 0.59$,则C-25 为 S 型;若 $\Delta_{ab} < 0.48$,则C-25 为 R 型),C-25 位构型为 R^[3-5]。综上所述,推断化合物 1 的结构(见图 1)为 $(5\beta, 25R)-26\text{-O}-\beta\text{-D}\text{-吡喃葡萄糖基}-\text{呋甙}-22\text{-甲氧基}-3\beta, 26\text{-二羟基}-3\text{-O}-\beta\text{-D}\text{-吡喃葡萄糖基}-(1 \rightarrow 2)-\beta\text{-D}\text{-吡喃半乳糖苷}$,为已知化合物知母皂苷B 的C-25 位对应异构体,该化合物为未见文献报道的新化合物($^{13}\text{C-NMR}$ 归属见表 1, HMBC 见表 2)。

Table 1 $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$ and HMBC data of compound 1

No.	$^{13}\text{C-NMR}$		$^1\text{H-NMR}$	HMBC
	Compound 1	Timosaponin B		
1	30.7	31.0		
2	26.8	27.0		
3	75.2	75.5		
4	30.7	31.0		
5	36.7	37.0		
6	26.7	27.0		
7	26.7	26.8		
8	35.2	35.5		
9	40.0	40.2		
10	35.0	35.3		
11	20.8	21.1		
12	39.9	40.2		
13	41.0	41.3		
14	56.1	56.4		
15	31.9	32.2		
16	81.2	81.5		
17	64.2	64.5		
18	16.1	16.4	0.78(3H,s)	
19	23.7	24.0	0.95(3H,s)	
20	40.3	40.5		
21	16.2	16.5	1.19(3H,d,J = 6.9 Hz)	
22	112.3	112.7		3.26(3H,S)
23	30.7	31.0		
24	27.9	28.2		
25	33.9	34.5	1.88	
26	74.9	75.3	3.58	0.95(3H,s)
			3.95	
27	16.8	17.6	0.99(3H,d,J = 7.2 Hz)	1.88
			3.26(3H,S)	3.58
				3.95
OCH ₃	47.0	47.4		
Gal				
1	102.3	102.6	4.92(d,J = 7.6 Hz)	
2	81.6	81.9		5.28(d,J = 7.6 Hz)
3	76.7	77.0		
4	69.6	69.9		
5	76.3	76.6		
6	61.9	62.2		

(to be continued)

Continued Table 2				
No.	¹³ C-NMR		¹ H-NMR	HMBC
	Compound 1	Timosaponin B		
Glc				
1	105.9	106.2	5.28(d, J = 7.6 Hz)	
2	74.9	75.3		
3	77.8	78.0		
4	71.5	71.8		
5	78.3	78.6		
6	62.6	62.9		
26-glc				
1	104.7	105.1	4.81(d, J = 7.8 Hz)	
2	74.9	75.0		
3	78.4	78.7		
4	71.5	71.8		
5	78.2	78.4		
6	62.5	62.8		

Table 2 ¹ H NMR data of compound 1 and timosaponin B					
Compound	25- H	26- Ha	26- Hb	Δab	27- H
Compound 1	1.88	3.58	3.95	0.37	0.99
Timosaponin B	1.90	3.47	4.07	0.60	1.01

参考文献:

[1] 中国药科大学. 中药辞海:第二卷[M]. 北京:中国医药科技出版社,1995:849 - 851.

[2] 马百平,董俊兴,王秉,等. 知母中呋甾皂甙的研究[J]. 药学学报,1996,31(4):271 - 277.

[3] AGRAWAL P K. Assigning stereodiversity of the 27-Me group of furostane-type steroidal saponins via NMR chemical shifts[J]. Steroids,2005,70(2005):715 - 724.

[4] ALEXANDRE S,ALBERTO P,PAOLA M,et al. Furostanol saponins from Yucca gloriosa L. rhizomes[J]. Biochemical Systematics and Ecology,2006,34:809 - 814.

[5] ZHANG Jie,MA Bai-ping,KANG Li-ping,et al. Furostanol Saponins from the Fresh Rhizomes of Polygonatum kingianum[J]. Chem Pharm Bull,2006,54(7):931 - 935.

A new furostanol saponin from Anemarrhena asphodeloides Bge.

ZHANG Yu-jing¹, SONG Shao-jiang¹, MA Zhi-qiang², ZHANG Li-ping¹, LIANG Xiao¹
(1. School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China;2. No.2 Herbal Factory, Harbin Phamarceuticals Group, Haerbin 150078, China)

Abstract : Objective To study the constituents of the extract from the rhizome of *Anemarrhena asphodeloides* Bge. **Methods** A chemical constituent was isolated by silica gel and HPLC. Physico-chemical properties and spectroscopic analysis were employed for the structural identification. **Results** Compound 1 was obtained and its structure was identified as (5β,25 R)-26- O-β-D-glucopyranosyl-furostanol-22-methoxyl-3β,26-diol-3- O-β-D-glucopyranosyl(1 →2)-β-D-galacopyranoside. **Conclusions** Compound 1 is a new saponin which has not been reported before ,named timosaponin B (1).

Key words : *Anemarrhena asphodeloides* Bge. ; timosaponin B ; NMR; structural identification