

知母中的两种新呋甾皂苷

康利平¹, 马百平^{1*}, 史天军², 张洁², 熊呈琦¹

(1. 军事医学科学院 放射与辐射医学研究所, 北京 100850; 2. 河南中医学院, 河南 郑州 450008)

摘要: 目的 研究知母根茎的化学成分。方法 采用水煎提取、大孔吸附树脂 SP825 柱色谱、反相 C₁₈ 柱色谱等进行分离, 并通过化学手段和光谱分析 (FAB-MS, ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹H-¹H COSY) 鉴定其化学结构。结果 从知母根茎中分离得到 6 种甾体皂苷, 分别鉴定为: (25S)-26-O-β-D-吡喃葡萄糖基-22-羟基-5β-呋甾-2β, 3β, 26-三醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-D-吡喃半乳糖苷 (知母皂苷 N, **1**), 知母皂苷 E₁ (**2**), (25S)-26-O-β-D-吡喃葡萄糖基-22-甲氧基-5β-呋甾-2β, 3β, 26-三醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-D-吡喃半乳糖苷 (知母皂苷 O, **3**), 知母皂苷 E₂ (**4**), (25R)-26-O-β-D-吡喃葡萄糖基-22-羟基-5α-呋甾-2α, 3β, 26-三醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)-[β-D-吡喃木糖基-(1→3)]-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→4)-β-D-吡喃半乳糖苷 (purupeagitosid, **5**), marcogenin-3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→2)-β-D-galactopyranoside (**6**)。结论 化合物 **1** 和 **3** 为新化合物, 命名为知母皂苷 N 和知母皂苷 O, 化合物 **5** 为首次从知母中分离得到。

关键词: 知母; 呋甾皂苷; 知母皂苷 N; 知母皂苷 O

中图分类号: R284.1; R284.2 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2006)06-0527-06

Two new furostanol saponins from the rhizomes of *Anemarrhena asphodeloides*

KANG Li-ping¹, MA Bai-ping^{1*}, SHI Tian-jun², ZHANG Jie², XIONG Cheng-qi¹

(1. Institute of Radiation Medicine, Academy of Military Medical Sciences, Beijing 100850, China;

2. Henan College of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: **Aim** To investigate the chemical constituents of the rhizomes of *Anemarrhena asphodeloides* Bunge. **Methods** The compounds were separated by means of solvent extraction, chromatography on absorbent resin SP825 and silica gel C₁₈ repeatedly, and their structures were elucidated on the basis of chemical methods and spectral analyses (FAB-MS, ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹H-¹H COSY). **Results** Six steroidal saponins were isolated from the rhizomes of *Anemarrhena asphodeloides* Bunge. They were identified as (25S)-26-O-β-D-glucopyranosyl-22-hydroxy-5β-furostane-2β, 3β, 26-triol-3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→2)-β-D-galactopyranoside (timosaponin N, **1**), timosaponin E₁ (**2**), (25S)-26-O-β-D-glucopyranosyl-22-methoxy-5β-furostane-2β, 3β, 26-triol-3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→2)-β-D-galactopyranoside (timosaponin O, **3**), timosaponin E₂ (**4**), (25R)-26-O-β-D-glucopyranosyl-22-hydroxy-5α-furostane-2α, 3β, 26-triol-3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→2)-[β-D-xylpyranosyl-(1→3)]-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-β-D-galactopyranoside (purupeagitosid, **5**) and marcogenin-3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→2)-β-D-galactopyranoside (**6**). **Conclusion** Compound **1** and compound **3** are new compounds, and compound **5** was isolated from the rhizomes of *Anemarrhena asphodeloides* Bunge for the first time.

Key words: *Anemarrhena asphodeloides* Bunge; furostanol saponins; timosaponin N; timosaponin O

中药知母为百合科知母属多年生草本植物知母 *Anemarrhena asphodeloides* Bunge 的根茎, 主产于河北、内蒙古、山西及东北等地, 中医用作苦寒清热药,

收稿日期: 2005-09-29.

* 通讯作者 Tel: 86-10-66932247, Fax: 86-10-66930265,

E-mail: ma_bp@sohu.com

有清热泻火、滋阴润燥的功效,主要治疗外感热病、高热烦渴、肺热燥咳、骨蒸潮热、内热消渴和肠燥便秘等。知母作为一种常用中药,国内外学者对其药理活性研究较多,主要有抗菌抗病毒、退热、降血糖、镇静、抑制血小板聚集、抗肿瘤以及辐射防护等作用。作者^[1,2]曾对其化学成分进行了报道,近期又从中分离得到6种甾体皂苷类化合物,即(25S)-26-O-β-D-吡喃葡萄糖基-22-羟基-5β-呋甾-2β,3β,26-三醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-D-吡喃半乳糖苷(知母皂苷 N, **1**),知母皂苷 E₁ (**2**), (25S)-26-O-β-D-吡喃葡萄糖基-22-甲氧基-5β-呋甾-2β,3β,26-三醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-D-吡喃半乳糖苷(知母皂苷 O, **3**),知母皂苷 E₂ (**4**), (25R)-26-O-β-D-吡喃葡萄糖基-22-羟基-5α-呋甾-2α,3β,26-三醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)-[β-D-吡喃木糖基-(1→3)]-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→4)-β-D-吡喃半乳糖苷(purpureagitosid, **5**)和 marcogenin-3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→2)-β-D-galactopyranoside (**6**)。其中化合物**1**和**3**是新的呋甾皂苷类化合物,化合物**5**是首次从知母中分离得到。见图1。

化合物**1** 白色粉末, Liebermann-Burchard反应和 Molish反应均呈阳性,与 Ehrlich试剂反应显红色,表明化合物**1**为呋甾皂苷。正离子 FAB-MS

m/z 959.5 [M + Na]⁺, 919.5 [M + H - H₂O]⁺, 757.5 [M + H - H₂O - 162]⁺, 595.4 [M + H - H₂O - 162 - 162]⁺, 433.4 [M + H - H₂O - 162 - 162 - 162]⁺, 可以推测化合物**1**连3个六碳糖基, 415.5 [433.4 - H₂O]⁺, 提示化合物**1**除C-3, C-22, C-26位外可能另有一羟基。结合¹H NMR和¹³C NMR推测其分子式为C₄₅H₇₆O₂₀。 ¹H NMR (C₅D₅N) δ: 0.84 (3H, s, 18-CH₃), 0.95 (3H, s, 19-CH₃), 1.02 (3H, d, J = 6.6 Hz, 27-CH₃), 1.29 (3H, d, J = 7.0 Hz, 21-CH₃)为苷元4个甲基质子的信号; δ: 4.80 (1H, d, J = 7.7 Hz), 4.98 (1H, d, J = 7.7 Hz), 5.27 (1H, d, J = 7.7 Hz)为3个六碳糖端基质子的信号。¹³C NMR中 δ: 103.5, 106.3, 105.2分别为3个六碳糖的端基碳的信号, δ 110.7是连有羟基的C-22的特征信号。以上数据与文献中薤白苷^[3]基本一致,但通过¹H NMR, ¹H-¹H COSY, HSQC归属化合物**1**的26位氢化学位移值分别为 δ: 3.48 (1H, dd, J = 7.0, 9.3 Hz, 26-Ha), 4.07 (1H, m, 26-Hb), 其差值 Δab = 0.59 > 0.57, 根据 Agrawal PK 总结的呋甾型甾体皂苷25位R, S异构体的规律^[4,5], 可知该化合物的25位为S构型。在HMBC谱中, δ 0.84 (H-18) 分别与 δ 64.0 (C-17), 56.3 (C-14), 41.2 (C-13),

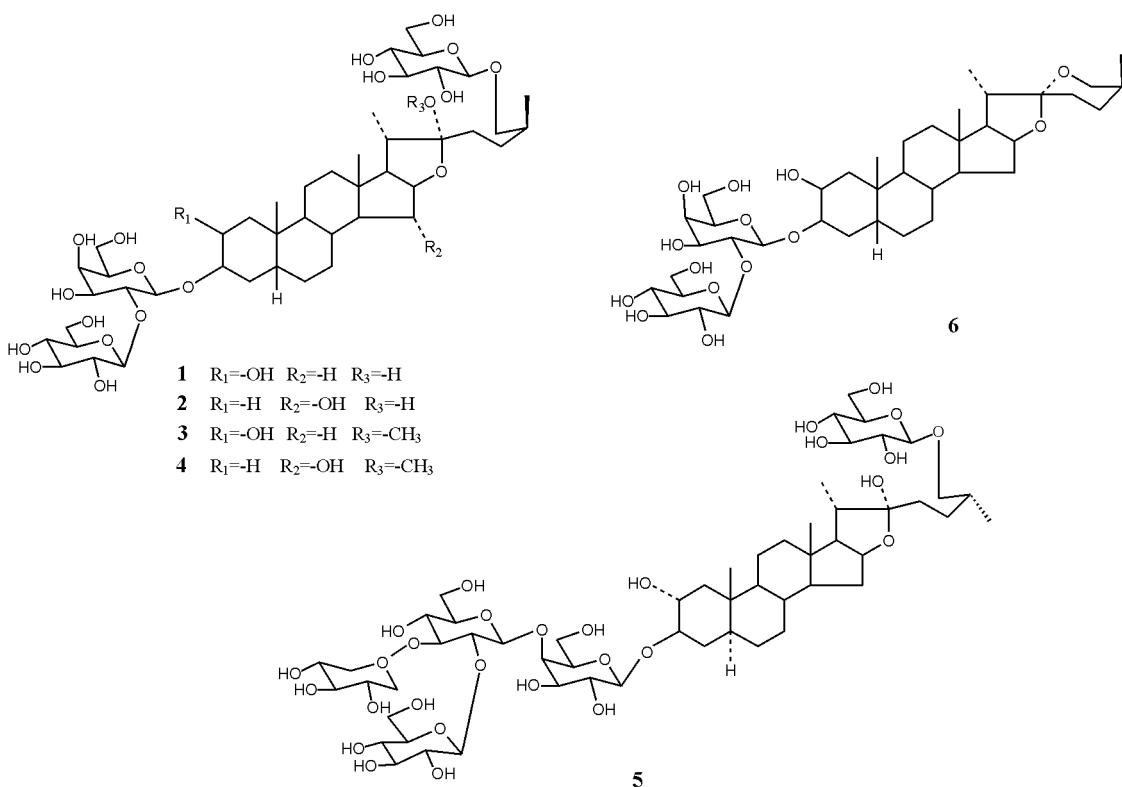


Figure 1 Structures of compounds 1 - 6

40.6(C-12)相关, δ 0.95(H-19)分别与 δ 37.1(C-10), 40.7(C-9), 36.6(C-5), 40.4(C-1)相关, δ 1.02(H-27)分别与 δ 75.4(C-26), 28.4(C-24), 34.5(C-25)相关, δ 1.29(H-21)分别与 δ 64.0(C-17), 41.5(C-20), 110.7(C-22)相关, 糖的端基氢 δ 4.80(H'' -1), 4.98(H' -1), 5.27(H'' -1)分别与 δ 75.4(C-26), 82.1(C-3), 81.9(C' -2)相关。因此确认化合物 1 的结构为: (25S)-26-O- β -D-吡喃葡萄糖基-22-羟基-5 β -呋甙-2 β , 3 β , 26-三醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)- β -D-吡喃半乳糖苷。经系统查阅文献, 化合物 1 为一新化合物, 命名为知母皂苷 N。

化合物 3 白色粉末, Liebmann-Burchard 反应和 Molish 反应均呈阳性, 与 Ehrlich 试剂反应显红色, 表明化合物 3 是呋甙皂苷。正离子 FAB-MS m/z 973.4[$M + Na$] $^+$, 919.4[$M + H - CH_3OH$] $^+$, 757.5[$M + H - CH_3OH - 162$] $^+$, 595.3[$M + H - CH_3OH - 162 - 162$] $^+$, 433.2[$M + H - CH_3OH - 162 - 162 - 162$] $^+$, 415.2[$M + H - CH_3OH - 162 - 162 - 162 - H_2O$] $^+$; 可以推测化合物连 3 个六碳糖基, 除 C-3, C-22, C-26 位外另有一羟基。结合 1H NMR 和 ^{13}C NMR 推测其分子式为 $C_{46}H_{78}O_{20}$ 。 1H NMR(C_5D_5N) δ : 0.77(3H, s, 18- CH_3), 0.95(3H, s, 19- CH_3), 1.04(3H, d, $J = 6.8$ Hz, 27- CH_3), 1.30(3H, d, $J = 7.0$ Hz, 21- CH_3) 分别为苷元 4 个甲基质子的信号, δ 3.25 为苷元 22 位甲氧基的质子信号, δ 4.84(1H, d, $J = 7.7$ Hz), 4.98(1H, d, $J = 7.7$ Hz), 5.27(1H, d, $J = 7.7$ Hz) 分别为 3 个六碳糖端基质子的信号; ^{13}C NMR 中 δ : 103.4, 106.2, 105.1 分别为 3 个六碳糖的端基碳的信号, δ 112.7 是 C-22 羟基被甲基化的特征信号, δ 47.4 为 C-22 甲氧基的特征信号。以上数据与文献中薤白苷 $K^{[3]}$ 的数据基本一致, 但通过 1H NMR, 1H - 1H COSY, HSQC 等归属化合物 3 的 26 位氢化学位移值分别为: δ 3.51(1H, dd, $J = 6.8, 9.4$ Hz, 26-Ha), δ 4.09(1H, m, 26-Hb), 其差值 $\Delta_{ab} = 0.58 > 0.57$, 根据文献^[4,5]知该化合物的 25 位为 S 构型。在 HMBC 谱中, δ 0.77(H-18)分别与 δ 64.5(C-17), 56.3(C-14), 41.3(C-13), 40.6(C-12)相关, δ 0.95(H-19)分别与 δ 37.1(C-10), 40.6(C-9), 36.6(C-5), 40.1(C-1) 相关, δ 1.04(H-27)分别与 δ 75.2(C-26), 28.2(C-24), 34.5(C-25)相关, δ 1.30(H-21)分别与 δ 64.5(C-17), 41.4(C-20), 112.7(C-22)相关, 糖的端基氢 δ 4.80(H'' -1), 4.98(H' -1), 5.27(H'' -1)分别与 δ 75.2(C-26), 81.9(C-3), 81.8(C' -2)相关。因此确认化

合物 3 的结构为: (25S)-26-O- β -D-吡喃葡萄糖基-22-甲氧基-5 β -呋甙-2 β , 3 β , 26-三醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)- β -D-吡喃半乳糖苷。经系统文献查阅, 化合物 3 为一新化合物, 命名为知母皂苷 O。

化合物 5 白色无定形粉末, Liebmann-Burchard 反应和 Molish 反应均呈阳性, Ehrlich 试剂呈阳性反应, 说明此化合物是呋喃型甙体皂苷。正离子 FAB-MS m/z 1253.4[$M + Na$] $^+$, 1213.4[$M + H - H_2O$] $^+$, 1081.4[$M + H - H_2O - 132$] $^+$, 919.4[$M + H - H_2O - 132 - 162$] $^+$, 757.3[$M + H - H_2O - 132 - 162 - 162$] $^+$, 595.3[$M + H - H_2O - 132 - 162 - 162 - 162$] $^+$, 433.3[$M + H - H_2O - 132 - 162 - 162 - 162 - 162$] $^+$, 415.3[$M + H - 2H_2O - 132 - 162 - 162 - 162 - 162$] $^+$, 说明化合物 5 中含有 5 个糖, 其中 1 个为五碳糖, 4 个为六碳糖, 从苷元的碎片峰值及碳谱数据可知, 除 C-3, C-22, C-26 外还有一羟基。结合 1H NMR 和 ^{13}C NMR 推测其分子式为 $C_{56}H_{94}O_{29}$ 。 1H NMR(C_5D_5N) δ : 0.69(3H, s, 18- CH_3), 0.85(3H, s, 19- CH_3), 0.97(3H, d, $J = 6.6$ Hz, 27- CH_3), 1.31(3H, d, $J = 7.0$ Hz, 21- CH_3) 是甙体母核的 4 个甲基质子的特征信号, 低场区 δ : 4.80(1H, d, $J = 7.7$ Hz), 4.91(1H, d, $J = 7.9$ Hz), 5.21(1H, d, $J = 7.9$ Hz), 5.24(1H, d, $J = 7.9$ Hz), 5.58(1H, d, $J = 7.9$ Hz) 是 5 个糖的端基质子信号。 ^{13}C NMR 显示化合物 5 为 5 α -呋甙皂苷 [δ : 44.7(C-5), 13.4(C-19)]。 δ : 103.3, 104.7, 104.8, 105.0, 105.0 为 5 个糖的端基碳的化学位移值, δ 110.6 是连有羟基的 C-22 位特征信号, 其碳谱数据与文献中的碳谱数据相对照, 发现前 16 位碳的数据与已知的 F-gitonin 和知母皂苷 $F^{[1]}$ 基本一致, 而 17~27 位碳的数据和已知的知母皂苷 $I^{[6]}$ 基本一致, 所以推测其结构中 A, B, C 环与 F-gitonin 和知母皂苷 F 的结构相同, 而 E 环及以外的结构和知母皂苷 I 的结构相同, 通过 1H - 1H COSY 等归属化合物 5 的 26 位氢化学位移值分别为: δ 3.61(1H, dd, $J = 6.8, 9.4$ Hz, 26-Ha), δ 3.94(1H, m, 26-Hb), 其差值 $\Delta_{ab} = 0.33 < 0.57$, 根据文献^[4]可知该化合物的 25 位为 R 构型。故确定化合物 5 的结构为: (25R)-26-O- β -D-吡喃葡萄糖基-22-羟基-5 α -呋甙-2 α , 3 β , 26-三醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 2)- β -D-吡喃木糖基-(1 \rightarrow 3)- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)- β -D-吡喃半乳糖苷, 与文献报道的从 *Digitalis purpurea* L. 中分离的 *purpureagitosid*^[7] 相同。 ^{13}C NMR 数据见表 1。

实验部分

高效液相色谱仪为 Waters 2695 Alliance Separations Module, Empower Pro 工作站; 色谱柱: Apollo C₁₈柱 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm), Phenomenex C₁₈柱 (250 mm × 10 mm, 8 μm); 检测器: Alltech ELSD 2000, 温度: 100 °C, 气流量: 2.4 L · min⁻¹。质谱为 Micromass ZabSpec 高分辨磁质谱仪。核磁共振谱为 Varian^{UNITY} INOVA 600 超导核磁共振谱仪, 氘代吡啶为溶剂。柱色谱大孔吸附树脂为 SP825 (日本三菱公司生产); 开放 C₁₈柱色谱填料为 ODS-A (12 nm, 50 μm, 日本 YMC 公司生产); 薄层色谱用硅胶板 GF₂₅₄ (青岛海洋化工厂生产); 展开剂系统: 氯仿-甲醇-水 (65: 35: 10) 下层; 薄层显色: Ehrlich 试剂 (对二甲氨基苯甲醛乙醇溶液), 10% 硫酸乙醇溶液。

知母药材采集于河北省安国市西王齐村, 经北京中医药大学黄建梅副教授鉴定为 *Anemarrhena asphodeloides* Bunge。

1 提取分离

知母根茎饮片 3 kg, 水煎煮 3 次, 合并滤液, 减压浓缩, 浓缩液经正丁醇萃取, 正丁醇层减压浓缩得总皂苷 (315 g)。总皂苷用 20% 乙醇溶解, 经 SP825 大孔吸附树脂柱色谱, 依次用 25%, 50%, 80% 乙醇梯度洗脱, 收集 50% 乙醇和 80% 乙醇洗脱部分, 浓缩干燥, 得 SI (70 g) 和 SII (110 g)。取 SI (10 g) 进一步进行 SP825 大孔吸附树脂柱色谱, 乙醇-水梯度洗脱, 其中 35% 和 40% 乙醇洗脱部分分别浓缩干燥, 得 SI-1 (2.3 g) 和 SI-2 (1.5 g)。SI-2 (1.3 g) 经 C₁₈柱色谱, 甲醇-水梯度洗脱, 50% 甲醇洗脱部分弃去, 53% 甲醇洗脱部分得化合物 1 (42 mg) 和 2 (29 mg); 55% 甲醇洗脱部分浓缩, 经半制备高效液相色谱 (甲醇-水 9: 11) 制备, 得化合物 3 (25 mg) 和化合物 4 (21 mg)。SI-1 (1.0 g) 以 35% 甲醇溶解, 进行 C₁₈柱色谱, 甲醇-水梯度洗脱, 其中 50% 甲醇洗脱部分浓缩, 冷冻干燥得化合物 5 (81 mg)。SII (10 g) 经 SP825 大孔吸附树脂柱色谱以 55%, 65%, 75% 和 90% 乙醇洗脱, 收集 75% 部分浓缩后经 C₁₈柱色谱, 80% 和 85% 甲醇-水梯度洗脱, 收集 85% 甲醇的第 10 ~ 13 份, 浓缩冰干得化合物 6 (305 mg)。

2 结构鉴定

化合物 1 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均呈阳性, Ehrlich 试剂呈阳性反应。分子式 C₄₅H₇₆O₂₀, FAB-MS (positive-mode) *m/z* 959.5 [M + Na]⁺, 919.5 [M + H - H₂O]⁺, 757.5 [M + H - H₂O - 162]⁺, 595.4 [M + H -

H₂O - 162 - 162]⁺, 433.4 [M + H - H₂O - 162 - 162 - 162]⁺, 415.5 [M + H - H₂O × 2 - 162 - 162 - 162]⁺; ¹H NMR (C₅D₅N) δ: 0.84 (3H, s, 18-CH₃), 0.95 (3H, s, 19-CH₃), 1.02 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, 27-CH₃), 1.29 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, 21-CH₃), 3.48 (1H, dd, *J* = 7.0, 9.3 Hz, 26-Ha), 4.07 (1H, m, 26-Hb), 4.80 (1H, d, *J* = 7.7 Hz), 4.98 (1H, d, *J* = 7.7 Hz), 5.27 (1H, d, *J* = 7.7 Hz); ¹³C NMR 数据见表 1。

化合物 2 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均呈阳性, Ehrlich 试剂呈阳性反应。分子式 C₄₅H₇₆O₂₀, FAB-MS (positive-mode) *m/z* 959.4 [M + Na]⁺, 919.4 [M + H - H₂O]⁺, 757.3 [M + H - H₂O - 162]⁺, 595.2 [M + H - H₂O - 162 - 162]⁺, 433.2 [M + H - H₂O - 162 - 162 - 162]⁺, 415.2 [M + H - H₂O × 2 - 162 - 162 - 162]⁺; ¹H NMR (C₅D₅N) δ: 0.95 (3H, s, 18-CH₃), 1.02 (1H, d, *J* = 5.9 Hz, 27-CH₃), 1.03 (3H, s, 19-CH₃), 1.31 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, 21-CH₃), 3.48 (1H, dd, *J* = 6.8, 9.2 Hz, 26-Ha), 4.08 (1H, m, 26-Hb), 4.81 (1H, d, *J* = 7.7 Hz), 4.89 (1H, d, *J* = 7.5 Hz), 5.27 (1H, d, *J* = 7.7 Hz); ¹³C NMR 数据见表 1。以上数据与文献中知母皂苷 E₁^[8] 一致。

化合物 3 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均呈阳性, Ehrlich 试剂呈阳性反应。分子式 C₄₆H₇₈O₂₀, FAB-MS (positive-mode) *m/z* 973.4 [M + Na]⁺, 919.4 [M + H - CH₃OH]⁺, 757.5 [M + H - CH₃OH - 162]⁺, 595.3 [M + H - CH₃OH - 162 - 162]⁺, 433.2 [M + H - CH₃OH - 162 - 162 - 162]⁺, 415.2 [M + H - CH₃OH - 162 - 162 - 162 - H₂O]⁺; ¹H NMR (C₅D₅N) δ: 0.77 (3H, s, 18-CH₃), 0.95 (3H, s, 19-CH₃), 1.04 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 27-CH₃), 1.30 (3H, d, *J* = 6.96 Hz, 21-CH₃), 3.25 (3H, s, 22-OCH₃), 3.51 (1H, dd, *J* = 6.8, 9.4 Hz, 26-Ha), 4.09 (1H, m, 26-Hb), 4.84 (1H, d, *J* = 7.7 Hz), 4.98 (1H, d, *J* = 7.7 Hz), 5.27 (1H, d, *J* = 7.7 Hz); ¹³C NMR 数据见表 1。

化合物 4 白色无定形粉末, Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均呈阳性, Ehrlich 试剂呈阳性反应。分子式 C₄₆H₇₈O₂₀, FAB-MS (positive-mode) *m/z* 973.4 [M + Na]⁺, 919.4 [M + H - CH₃OH]⁺, 757.3 [M + H - CH₃OH - 162]⁺, 595.3 [M + H - CH₃OH - 162 - 162]⁺, 433.3 [M + H - CH₃OH - 162 - 162 - 162]⁺, 415.3 [M + H - CH₃OH -

162 - 162 - 162 - H₂O]⁺; ¹H NMR (C₅D₅N) δ: 0.88 (3H, s, 18-CH₃), 1.02(3H, s, 19-CH₃), 1.04(3H, d, J = 6.8 Hz, 27-CH₃), 1.16(3H, d, J = 7.0 Hz, 21-CH₃), 3.20(3H, s, 22-OCH₃), 3.51(1H, dd, J = 7.4, 9.0 Hz, 26-Ha), 4.08(1H, m, 26-Hb), 4.84(1H, d, J = 7.7 Hz), 4.89(1H, d, J = 7.7 Hz), 5.27(1H, d, J = 7.9 Hz); ¹³C NMR数据见表 1。以上数据与文献中知母皂苷 E₂^[8]一致。

化合物 5 白色无定形粉末, Lieberman-Burchard反应和 Molish反应均呈阳性, Ehrlich试剂呈阳性反应。分子式 C₃₆H₉₄O₂₉, FAB-MS (positive-mode) *m/z* 1 253.4 [M + Na]⁺, 1 213.4 [M + H - H₂O]⁺, 1 081.4 [M + H - H₂O - 132]⁺, 919.4 [M + H - H₂O - 132 - 162]⁺, 757.3 [M + H - H₂O - 132 - 162 - 162]⁺, 595.3 [M + H - H₂O - 132 - 162 - 162 - 162]⁺, 433.3 [M + H - H₂O - 132 - 162 - 162 - 162 - 162]⁺, 415.3 [M + H - H₂O × 2 - 132 - 162 - 162 - 162 - 162]⁺; ¹H NMR (C₅D₅N) δ: 0.69(3H, s,

18-CH₃), 0.85(3H, s, 19-CH₃), 0.97(3H, d, J = 6.6 Hz, 27-CH₃), 1.31(3H, d, J = 7.0 Hz, 21-CH₃), 3.61(1H, dd, J = 6.0, 9.5 Hz, 26-Ha), 3.95(1H, m, 26-Hb), 4.80(1H, d, J = 7.7 Hz), 4.91(1H, d, J = 7.9 Hz), 5.21(1H, d, J = 7.9 Hz), 5.24(1H, d, J = 7.9 Hz), 5.58(1H, d, J = 7.9 Hz); ¹³C NMR数据见表 1。

化合物 6 白色无定形粉末, Lieberman-Burchard反应和 Molish反应均呈阳性, Ehrlich试剂呈阴性反应。分子式 C₃₉H₆₄O₁₄, FAB-MS (positive-mode) *m/z* 779.2 [M + Na]⁺, 757.3 [M + H]⁺, 595.2 [M + H - 162]⁺, 433.2 [M + H - 162 - 162]⁺, 415.3 [M + H - 162 - 162 - H₂O]⁺; ¹H NMR (C₅D₅N) δ: 0.78(3H, s, 18-CH₃), 0.94(3H, s, 19-CH₃), 1.06(3H, d, J = 6.6 Hz, 27-CH₃), 1.13(3H, d, J = 7.0 Hz, 21-CH₃), 4.98(1H, d, J = 7.7 Hz), 5.27(1H, d, J = 7.7 Hz); ¹³C NMR数据见表 1。以上数据与文献中 marcogenin-3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→2)-β-D-galactopyranoside^[9]一致。

Table 1 ¹³C NMR chemical shifts of compounds 1 - 6 (δ in pyridine-d₅)

Position	1	2	3	4	5	6	Position	1	2	3	4	5	6
1	40.4	31.2	40.1	31.0	45.6	40.6	Gal ¹ -1	103.5	102.5	103.4	102.5	103.3	103.4
2	67.3	27.2	67.2	27.2	70.8	67.2	2	81.9	81.9	81.8	81.9	72.6	82.0
3	82.1	75.5	81.9	75.5	84.3	81.9	3	75.2	75.3	75.3	75.0	75.1	77.0
4	32.0	31.0	31.9	31.1	34.1	31.9	4	69.8	69.9	69.8	69.9	79.4	69.8
5	36.6	37.1	36.6	37.1	44.7	36.6	5	77.0	76.6	77.0	76.6	75.8	76.9
6	26.3	27.0	26.3	27.0	28.1	26.8	6	62.0	62.2	62.0	62.2	60.6	62.0
7	26.8	26.8	26.8	26.8	32.3	26.4	Glc ² -1	106.3	106.2	106.2	106.2	104.8	106.3
8	34.8	36.4	34.8	34.6	34.6	36.4	2	77.0	76.9	77.0	76.9	81.1	75.2
9	40.7	40.5	40.6	40.4	54.4	41.4	3	78.1	78.0	78.1	78.1	87.0	78.0
10	37.1	35.5	37.1	35.4	36.9	37.1	4	71.7	71.8	71.8	71.8	70.4	71.7
11	21.4	21.2	21.3	21.1	21.4	21.4	5	78.5	78.5	78.5	78.5	78.2	78.5
12	40.6	41.2	40.6	41.9	40.1	40.2	6	62.9	62.8	62.9	62.9	62.8	62.9
13	41.2	41.3	41.2	41.3	41.1	40.9	Glc ³ -1					104.8	
14	56.3	60.9	56.3	61.0	56.3	56.3	2					75.5	
15	32.4	79.1	32.1	78.7	32.4	32.1	3					78.5	
16	81.2	91.8	81.5	91.8	81.3	81.3	4					71.4	
17	64.0	61.5	64.5	62.0	63.9	63.0	5					78.7	
18	18.7	18.1	16.5	17.8	16.8	16.6	6					63.0	
19	23.9	24.2	23.9	24.2	13.4	23.9	Xyl ⁴ -1					105.0	
20	41.5	40.9	41.4	40.7	40.7	42.5	2					76.1	
21	16.5	16.5	16.4	16.5	16.4	14.9	3					77.6	
22	110.7	110.4	112.7	112.4	110.6	109.7	4					70.4	
23	37.1	37.1	31.0	31.2	37.2	26.3	5					67.3	
24	28.4	28.4	28.2	28.3	28.4	26.2	Glc ⁵ -1	105.2	105.2	105.1	105.1	105.0	
25	34.5	34.5	34.5	34.5	34.3	27.6	2	75.2	75.2	75.0	75.2	75.2	
26	75.4	75.3	75.2	75.3	75.3	65.2	3	78.6	78.7	78.7	78.7	78.6	
27	17.5	17.5	17.5	17.6	17.5	16.3	4	71.7	71.8	71.8	71.8	71.7	
OCH ₃			47.7	47.4			5	78.5	78.4	78.5	78.4	78.5	
							6	62.9	62.8	62.9	62.9	62.9	

References

- [1] Ma BP, Wang BJ, Dong JX, et al. New spirostanol glycosides from *Anemarrhena asphodeloides* Bunge [J]. *Planta Med*, 1997, 63: 376 - 379.
- [2] Ma BP, Dong JX, Wang BJ, et al. Study on the furostanol saponins from *Anemarrhena asphodeloides* Bunge [J]. *Acta Pharm Sin* (*药 学 学 报*), 1996, 31: 271 - 277.
- [3] Peng JP, Yao XS, Okada Y, et al. The structure of macrostemonoside J, K, L [J]. *Chin J Med Chem* (*中 国 药 物 化 学 杂 志*), 1994, 29: 526 - 531.
- [4] Agrawal PK. Spectral assignments and reference data [J]. *Magn Reson Chem*, 2004, 42: 990 - 993.
- [5] Agrawal PK. Assigning stereodiversity of the 27-Me group of furostane-type steroidal via NMR chemical shifts [J]. *Steroids*, 2005, 70: 715 - 724.
- [6] Meng ZY, Xu SX. Steroidal saponins from *Anemarrhena asphodeloides* Bunge [J]. *Chin J Med Chem* (*中 国 药 物 化 学 杂 志*), 1999, 34: 451 - 453.
- [7] Tschesche R, Javellana AM, Wulff G. Steroidal saponins with more than one sugar chain IX. Purpureagitonin, ein bisdesmosidisches 22-hydroxyfurostanol-glycoside aus den blättern von *Digitalis purpurea* L [J]. *Chem Ber*, 1974, 107: 2828 - 2834.
- [8] Meng ZY, Xu SX. New steroidal saponins from *Anemarrhena asphodeloides* Bunge [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (*沈 阳 药 科 大 学 学 报*), 1998, 15: 254 - 256.
- [9] Seiji N, Shinichiro K, Takao L, et al. Saponins of *Anemarrhena rhizoma* [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1991, 111: 306 - 310.