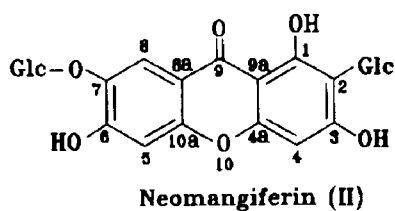


## 西陵知母中新芒果甙的分离与结构鉴定

洪永福 韩公羽 郭学敏

(第二军医大学药学院中西药研究室, 上海 200433)

知母(*Anemarrhena asphodeloides* Bge.)为常用中药,以根茎入药。文献<sup>[1]</sup>记载,我国河北易县西陵出产的为最佳品,以“西陵知母”著称。知母性味苦寒,具滋阴降火,润燥滑肠的功效,用于治疗烦热消渴,骨蒸劳热,肺热咳嗽,大便燥结,小便不利等症。知母化学成分研究表明,其根茎中含有皂甙、芒果甙、烟酸、胆硷、低聚糖、多糖、粘液质、木质素、鞣质、脂肪油和 $\beta$ -谷甾醇等多种化学成分<sup>[2~9]</sup>。有关知母中的吡酮甙类,以前曾报道地上部分含芒果甙和异芒果甙,而根茎中仅含芒果甙。本文报道从西陵采集新鲜的知母根茎中分离得到两种吡酮甙,即芒果甙(I)和7-O- $\beta$ -D-葡萄糖基芒果甙(7-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-mangiferin, II),后者为一新化合物,命名为新芒果甙(neo-mangiferin, II)。



新芒果甙(neomangiferin, II)为淡黄色粉末, mp 230°C(分解)。元素分析  $C_{25}H_{28}O_{16}$ , 计算值%: C 51.37, H 4.83; 实验值%: C 51.86, H 4.73。与  $FeCl_3$  试剂反应呈红棕色,与盐酸镁粉反应呈橙色。薄层层析与纸层析其  $R_f$  值均小于芒果甙和异芒果甙,表明为知母根茎中一新的吡酮甙化合物。UV $\lambda_{max}^{EtOH}$  nm: 242, 260, 318, 368, 表现为吡酮骨架的特征吸收; IR (KBr) $cm^{-1}$ : 3360(-OH), 2925, 1645, 1615(共

轭羰基), 1475, 1370。II 用 2%  $H_2SO_4$  水解后,水解物经薄层层析与红外光谱鉴定为芒果甙,水解液经鉴定含葡萄糖,表明其结构中含有 O-甙键葡萄糖甙。元素分析表明,II 中含有两分子葡萄糖,其中一分子葡萄糖以 C-甙键结合,不被稀酸水解,另一分子葡萄糖以 O-甙键结合,可被酸水解下来。<sup>1</sup>HNMR (DMSO)  $\delta$  ppm: 4.52(1H, d, J=7.0 ppm)和 4.63(1H, d, J=9.8 ppm)为两个葡萄糖端基质子,且均为  $\beta$ -甙键形式存在。另有 6.46(1H, s), 6.95(1H, s)和 7.75(1H, s)三个芳香质子的信号。为进一步确认 O-甙键葡萄糖基连接的位置,通过与芒果甙比较,对  $SrCl_2$  试剂反应,芒果甙呈阳性,有黑色沉淀产生,而 II 则呈阴性反应,表明芒果甙分子中有邻二酚羟基,而 II 中无邻二酚羟基,II 用酸水解后,水解物对  $SrCl_2$  试剂呈阳性反应,表明 II 中葡萄糖接在羟基上,水解后在  $C_6$  或  $C_7$  上的羟基形成邻二酚羟基而使  $SrCl_2$  试剂呈阳性。<sup>13</sup>CNMR 表明(表 1) II 中 O-甙键葡萄糖基是连接在  $C_7$  上。比较芒果甙与 II 结构特征,在芒果甙分子中,当  $C_6$  和  $C_7$  均与-OH 连接时,形成邻二酚羟基, $C_6$  和  $C_7$  的碳谱分别为  $\delta$  153.6 和 143.7,而 7-OH 成甙时, $C_6$ -OH 所处化学环境与 3-OH 吡酮相似,此时  $C_6$  为  $\delta$  164.4,而  $C_7$  因为  $C_6$ -OH 以及成甙等双重因素影响, $\delta$  值为 145.9。 $C_{10a}$  此时所处化学环境与  $C_{4a}$  相似, $\delta$  值为 154.8,与文献报道相符<sup>[10~12]</sup>。其 DEPT 谱亦表明 II 中各碳信号的归属。经以上化学实验及波谱鉴定,II 被推定为 7-O- $\beta$ -D-葡萄糖基芒果甙(7-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-mangiferin),为一新化合物,命名为新芒果甙(neo-mangiferin)。

**Tab 1**  $^{13}\text{C}$ NMR chemical shifts of compounds I and II(DMSO)

C	$\delta$ [ppm]	II	C	$\delta$ [ppm]	II
1	161.6	161.8	Glc		
2	107.3	107.3	C'-1	73.0	73.2
3	163.6	163.8	C'-2	70.5	70.6
4	93.9	93.3	C'-3	78.8	79.1
4a	156.1	156.0	C'-4	70.3	70.2
5	102.5	103.9	C'-5	81.3	81.4
6	153.6	164.4	C'-6	61.4	61.4
7	143.7	145.9	Glc		
8	108.1	112.4	C''-1		103.1
8a	111.7	106.0	C''-2		73.4
9	179.0	178.1	C''-3		76.5
9a	101.2	100.7	C''-4		69.5
10a	150.7	154.8	C''-5		77.2
			C''-6		60.7

## 实验部分

熔点用日本 Yanaco 显微熔点测定仪测定(温度未校正);紫外光谱用岛津 UV-300 型紫外仪测定;红外光谱用日立 270-50 型红外仪测定(KBr 压片);核磁共振谱用 Bruker-Spectrospin AC-300P 核磁共振仪测定;薄层层析与柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂产品,聚酰胺为解放军 83305 部队 701 厂产品。

### 1 提取分离

采集新鲜西陵知母根茎(河北省易县西陵) 8 kg,切碎,95% EtOH 回流提取,提取液回收至无 EtOH 味,放置,过滤,滤液用热戊醇萃取,分步浓缩,得 I 粗品及总甙混合物(结果另报),混合物经硅胶柱层析,可分离得皂甙及 I。合并 I 再进一步纯化,得 I 纯品(240 mg)。戊醇萃取过的水溶液,浓缩除去戊醇,加 H<sub>2</sub>O 稀释,通过聚酰胺柱,先用 H<sub>2</sub>O 洗,再用不同浓度 EtOH 洗脱,于 60% EtOH 洗脱部分中得 II,纯化后得淡黄色粉状物 II(367 mg)。

### 2 鉴定

芒果甙(mangiferin, I) 淡黄色针晶, mp 260°C(dec.), 与 FeCl<sub>3</sub> 试剂反应呈污绿色,对 HCl-Mg 反应呈橙红色,经硅胶 CMC 薄层层析与纸层析鉴定,其 R<sub>f</sub> 值与芒果甙一致。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm: 240, 258, 316, 366。具 酮结构

特征吸收,与芒果甙一致, IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3380, 3180(肩峰, OH), 2940, 2900, 1650, 1622(共轭羰基), 1591, 1567, 1525(肩峰), 1493(芳环), 1465, 1410, 1360, 1320, 1300, 1255, 1200, 1160, 1140, 1100, 1080, 1050, 1040, 1000, 980, 890, 880, 850, 830, 820, 800, 755, 745, 与芒果甙红外光谱重叠。<sup>1</sup>H NMR(DMSO)  $\delta$ : 3.4~5.1(多重峰), 4.68(1H, d, J = 11), 6.46(1H, s), 6.95(1H, s), 7.50(1H, s) 为三个芳香质子信号, 10.6(3H, 宽峰), 13.9(1H, s)。与芒果甙氢谱数据一致。

新芒果甙(II) 淡黄色粉状物, mp 230°C(dec.)。元素分析 C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>16</sub>, 计算值%: C 51.37, H 4.83; 实验值%: C 51.86, H 4.73。FeCl<sub>3</sub> 反应呈红棕色, HCl-Mg 反应呈橙色。硅胶 CMC 薄层层析, *n*-BuOH-HOAc-H<sub>2</sub>O (4:1:5, 上层) 展开, 及 Whatman No. 1 纸层析, 展开剂同上, 与芒果甙和异芒果甙比较, II 的 R<sub>f</sub> 值均小于二者, 显示更强的极性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  nm: 242, 260, 318, 368。IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3360(-OH), 2925, 1645, 1615(共轭羰基), 1475, 1370, 1300, 1190, 1080, 1040, 1020。<sup>1</sup>H NMR(DMSO)  $\delta$ : 3.4~4.75(多重峰), 4.52(1H, d, J = 7), 4.63(1H, d, J = 9.8), 6.46(1H, s), 6.95(1H, s), 7.50(1H, s), 14.35(宽峰)。<sup>13</sup>C NMR 数据见表 1。

II 稀酸水解: II 100 mg, 加 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水解 2 h, 水解物 TLC 与纸层析, 均为单一斑点, R<sub>f</sub> 值与芒果甙相同。水解物经重结晶纯化, 得淡黄色针晶, mp 260°C(dec.), 红外光谱与芒果甙一致。水解液经纸层析, Whatman No. 1 纸层析, *n*-BuOH-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N-H<sub>2</sub>O(6:4:3) 展开, 苯胺-邻苯二甲酸显色, 与葡萄糖标准品对照, 结果一致。II 水解前与 SrCl<sub>2</sub> 试剂反应前呈阴性, 水解后与 SrCl<sub>2</sub> 反应产生黑色沉淀, 与芒果甙一致。根据以上分析, II 鉴定为 7-O- $\beta$ -D-葡萄糖基芒果甙(7-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl-mangiferin)。

致谢 原植物样品由本院生药教研室乔传卓教授鉴定, 元素分析、紫外光谱、红外光谱和核磁共振谱由本院精密仪器室和上海医工院代测。

关键词 知母; 芒果甙; 新芒果甙

### 参 考 文 献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册. 上海: 人民卫生出版社, 1975:1367
- 2 川崎敏男, 山内辰郎, 板倉宣子, 他. 知母のサポコソについて(第一報). 薬学雑誌, 1963, **83**: 892
- 3 吴照华. 几种国产植物中甙体皂素成分的研究(II). 药理学报, 1960, **8**:66
- 4 洪永福, 韩公羽, 江贞仪. 知母中一亲脂性成分——廿五烷酸乙烯酯的分离与鉴定. 第二军医大学学报, 1988, **9**:140
- 5 森田直賢, 清水嶺夫, 福田昌子. 薬用資源の研究(第 24 報), 知母成分 chimonin のについて. 薬学雑誌, 1965, **85**:374
- 6 洪永福, 韩公羽, 周卓轮, 等. 不同采集期知母根茎中芒果甙含量变化的初步研究. 中草药, 1985, **16**:175
- 7 郭冬, 李书, 池群, 等. 知母中一个新甙的分离和结构鉴定. 药理学报, 1991, **26**:619
- 8 南雲靖二, 岸信一郎, 井上隆夫, 他. 知母のサポニソ成分について. 薬学雑誌, 1991, **111**:306
- 9 Takahashi M, Konno C, Hikino H. Isolation and hypoglycemic activity of anemarrans A, B, C and D, glycans of *Anemarrhena asphodeloides* Rhizomes. *Planta Med*, 1985, **51**:100
- 10 Sakamoto I, Tanaka T, Tanaka O, et al. Xanthone glucosides of *Swertia japonica* Makino and a related plant: structure of a new glucoside, isowertianolin and structure revision of swertianolin and norswertianolin. *Chem Pharm Bull*, 1982, **30**:4088
- 11 Fujita M, Inoue T. Studies on the constituents of *Iris florentina* L. II. C-glucosides of xanthenes and flavones from the leaves. *Chem Pharm Bull*, 1982, **30**: 2342
- 12 Frahm AW, Chaudhuri. <sup>13</sup>CNMR spectroscopy of substituted xanthenes-II. <sup>13</sup>CNMR spectral study of polyhydroxy xanthenes. *Tetrahedron*, 1979, **35**:2035

## ISOLATION AND STRUCTURE DETERMINATION OF XANTHONE GLYCOSIDES OF *ANEMARRHENA ASPHODELOIDES*

YF Hong, GY Han and XM Guo

(Research Laboratory of Natural and Synthetic Drugs, College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433)

**ABSTRACT** Xilingzhimu, the rhizomes of *Anemarrhena asphodeloides* Bunge (Liliaceae), has been prescribed as antipyretic, anti-inflammatory, diuretic and hypoglycemic agents in Chinese traditional medicine. In this paper, two xanthone glycosides I and II, were isolated from Xilingzhimu by conventional method. The structures of I and II were identified on the basis of chemical reactions and UV, IR, <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR and DEPT. Compound I was identified as mangiferin and II is a new compound, named neomangiferin. Its structure is 7-O-β-D-glucopyranosyl-mangiferin.

**KEY WORDS** *Anemarrhena asphodeloides*; Mangiferin; Neomangiferin