3 406 (OH), 1 655 (C=O), 1 612, 1 572, 1 506 (C₆H₅); FAB-MS *m/z* 579 (M⁺ H), 433 (M⁺ H-146); ¹H NMR (500 MHz, DM SO-d₆, TMS) δ 0.48 (3H, d, 6.0 Hz, Rha 6-C₆H₅), 4.77 (1H, d, 10.0 Hz, Glu1-H), 4.99 (1H, s, Rha 1-H), 6.27 (1H, s, 6-H), 6.81 (1H, s, 3-H), 6.91 (2H, d, 9.0 Hz, 3', 5'-H), 8.06 (2H, d, 9.0 Hz, 2', 6'-H), 10.39 (1H, s, 4'-OH), 10.90 (1H, s, 7-OH), 13.16 (1H, s, 5-OH)。其他 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱化学位移详见表 1

I 酸水解: 将化合物 I 用 6% 盐酸沸水浴水解 45 min, 取出放冷后通过已处理好的聚酰胺柱 (聚酰胺 80~120 目, 柱 Φ=2 cm, h=6 cm), 先用水 50 mL 洗脱, 洗脱液另器收集, 再用甲醇 50 mL 洗脱, 收集甲醇洗脱液, 分别蒸干。甲醇洗脱液部分点于聚酰胺薄膜上, 36% 醋酸展开, 除显示与牡荆素 R_f 值相同的一个斑点外, 在化合物 I 和牡荆素之间且紧靠牡荆素处还有一黄色斑点, 可能为水解时发生了 Wessly-Moser 分子重排而生成的异牡荆素^[4], 水洗脱液部分点于硅胶 G 薄层板上, 用醋酸乙酯-甲醇-醋酸-水 (12:3:3:2) 展开, 显示与 L 鼠李糖 R_f 值相同的一个斑点。

化合物 II: 黄色针状结晶 (EtOH), mp 237°C~239°C。与 Mg-HCl 试剂呈阳性反应, 与 Molish 试剂呈阳性反应。UV, FABMS ¹H ¹³C NMR 数据与文献^[5]报道的金丝桃苷的波谱数据基本一致。

II 酸水解: 化合物 II 经 2 mol/L HCl 水解, 乙酸乙酯提取得黄色结晶, mp 305°C~307°C, 薄层层析 R_f 值与槲皮素一致, 证明苷元为槲皮素。薄层层析鉴别水解液中的糖为 D-半乳糖。化合物 II 纸上锆-枸橼酸-盐酸反应黄色再现, 显示其为黄酮醇-3-苷^[6]。因此推断化合物 II 为金丝桃苷。

化合物 III: 无色针状结晶, mp 148°C~150°C。其 MS 数据与文献^[7]报道的枸橼酸的波谱数据基本一致。薄层层析与已知的枸橼酸样品对照 R_f 值一致, 混合熔点不下降, 因此推断化合物 III 为枸橼酸。

化合物 IV: 黄色结晶 (EtOH), mp 235°C~236°C, 与 Mg-HCl 试剂呈阳性反应。UV, IR, MS ¹H ¹³C NMR 数据与文献^[9]报道的牡荆素的波谱数据基本一致。

IV 酸水解: 化合物 IV 经 2 mol/L HCl 水解 6 h, 无苷元产生, 薄层层析亦未检出糖。根据理化反应和波谱数据, 推断化合物 IV 为牡荆素, 即 5, 7, 4'-三羟基黄酮-8-Cβ-D 葡萄糖苷。

化合物 V: 黄色针状结晶 (EtOH), mp 306°C~307°C, 与 Mg-HCl 试剂呈阳性反应。理化性质及光谱数据与文献^[5,9]报道的槲皮素的波谱数据基本一致。与已知槲皮素的混合熔点不下降, 其薄层层析显示与槲皮素 R_f 值相同的一个斑点。根据理化性质和波谱数据推断化合物 V 为槲皮素, 即 3, 5, 7, 3', 4'-五羟基黄酮。

化合物 VI: 白色针状结晶 (EtOH), mp 277°C~278°C。理化性质及光谱数据与文献^[10]报道的熊果酸的基本一致。与已知熊果酸的混合熔点不下降, 其薄层层析显示与熊果酸 R_f 值相同的一个斑点, 故推断化合物 VI 为熊果酸。

致谢: 本实验得到中国军事医学科学院李军林博士的支持和帮助。

参考文献:

- [1] 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室. 黄酮体化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [2] 徐礼棠, 沙世炎. 中草药有效成分分析法 (下册) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1984.
- [3] 姚新生. 天然药物化学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000.
- [4] 陈德昌. 碳谱及其在中草药化学中的应用 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1991.
- [5] 丁香苞, 姜岩青, 仲英, 等. 山楂叶化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1990, 15: 295-297.
- [6] 王兆全, 王先荣. 红旱莲有效成分的研究 [J]. 药学学报, 1980, 15: 365-367.
- [7] 谢玉如, 戴伦凯, 郭梦如, 等. 山里红的成分分析及国产山楂属植物果实的比较 [J]. 植物学报, 1981, 23: 383-388.
- [8] 董英杰, 张乃先, 张明磊, 等. 大果山楂叶黄酮成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 1996, 13(1): 31-33.
- [9] Teanette G G. Atlas of Spectra Data and Physical Constants for Organic Compounds. 2nd. 1975 s 284, f 140.
- [10] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 (第七分册, 核磁共振波谱分析) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.

亲脂性葡聚糖凝胶 LH-20

本品以葡聚糖凝胶 G-25 为基质, 经羟丙基化后所得, 集凝胶过滤、分配色谱和吸附层析于一体, 适合用有机溶剂分离的亲脂性小分子化合物纯化, 能将结构性能非常相近的有机物得以分离, 尤其适合中草药中具有生理活性有效成分的分离, 如多酚类黄酮、胆固醇、脂肪酸、激素、维生素等。多年来我院从事葡聚糖凝胶系列产品生产, 产品性能达到国外同类产品水平。欢迎大家来电来函, 我们将提供性能稳定的合格产品。

目前我们还生产葡聚糖、琼脂糖类离子交换剂等产品。

单位: 上海医药工业研究院

地址: 上海市北京西路 1320 号 电话: (021) 62479808 转 475 分机 传真: (021) 62791715 转徐伟收

网站 <http://www.biosepcn.com> E-mail webmaster@biosepcn.com 邮编: 200040 联系人: 王芝祥 徐伟