

O-β-D-葡萄糖醛酸-(1→4)-α-L-鼠李糖甙。

表 2 I 和 II 糖部分的¹³C-NMR 光谱数据
(75MHz, CD₃OD, ppm)

C 位	I	C 位	II
3-gluA		3-glu	
1	106.7	1	103.9
2	75.2	2	73.8
3	77.6	3	75.1
4	78.9	4	71.1
5	75.9	5	76.1
6	176.2	6	60.9
-rha			
1	103.1		
2	71.2		
3	72.5		
4	73.9		
5	71.2		
6	17.9		

化合物 II: 白色片状结晶, mp201~205℃。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3370, 2970, 1732, 1640, 1040。¹H-NMR(CD₃OD)δppm: 5.75(1H, d, J=7.8Hz, 葡萄糖 C₁-H), 0.82(3H, s), 1.94

(3H, s), 5.5(1H, s, C₆-H), 3.6(3H, s, -OCH₃)。EI-MS m/z(%): 371(M⁺-葡萄糖, 46), FAB-MS m/z: 589(M+K)⁺。¹³C-NMR 数据见表 1, 2。

II 的薄层酸水解: 同 I 相同方法。甙元与 I 的 R_f 值一致, 糖为葡萄糖(R_f0.19)。

根据以上数据鉴定 II 为 Δ⁵-胆酸甲酯-3-O-β-D-葡萄糖甙。

致谢: 本院仪器室杨根金, 王勇代测 UV, IR, ¹H 和 ¹³C-NMR, 中科院上海有机所代测质谱。

参 考 文 献

- 1 南京药学院编著. 中草药学. 南京: 江苏人民出版社, 1980. 570
- 2 张卫东, 等. 中草药, 1995, 26(3): 125
- 3 龚运淮编著. 天然有机化合物的¹³C 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1985. 263
- 4 Pyoji Kasai, et al. Tetrahedron letters, 1977, 2: 175

(1995-09-04 收稿)

Studies on Water Soluble Constituents from Common Burreed (*Sparganium stoloniferum*)

Zhang Weidong, Qin Luping, Wang Yonghong

Two new compounds I and II were isolated from *Sparganium stoloniferum* Buch.-Ham.. On the basis of chemical evidences and spectral analysis (UV, IR, ¹H and ¹³C-NMR, FAB-MS), the structure of I was elucidated as 5-ene-methyl-cholate-3-O-β-D-glucuronopyranosyl-(1→4)-α-L-rhamnopyranoside, II was 5-ene-methyl-cholate-3-O-β-D-glucopyranoside.

中药金银花化学成分的研究

中国科学院上海药物研究所新药研究重点实验室(200031) 黄丽瑛* 吕植桢 李继彪** 周炳南

摘 要 从山东济宁产的金银花中分得 6 个化合物, 经理化常数测定和光谱分析, 分别鉴定为 corymbosin (I), 5-羟基-3', 4', 7-三甲氧基黄酮 (II), palmitic acid (III), myristic acid (IV), β-sitosterol (V), 蔗糖 (VI)。其中 I 和 II 为首次从金银花中分得。

关键词 金银花 5-羟基-3', 4', 7-三甲氧基黄酮 corymbosin

Address: Huang Liying, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai

** 上海勤化工厂

金银花为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Thumb. 的干燥花蕾,是一味著名的常用中药,几千年传统经验及近代药理实验和临床应用都证明金银花对于多种致病菌有较强的抗菌作用和较好的治疗效果。文献报道其所含化学成分有绿原酸、异绿原酸、黄酮化合物、芳樟醇、双花醇等。其中绿原酸和异绿原酸为主要有效成分^[1,2]。为整理祖国常用中药,搞清其化学成分,为金银花制剂质控进行基础化学研究。我们用山东济宁产的金银花为原料,将其乙醇提取物经溶剂分配,柱层析等分离,得到6个化合物,通过UV、IR、NMR和MS测定及与标准品比较等方法确定了它们的结构,分别为corymbosin(Ⅰ),5-羟基-3',4',7-三甲氧基黄酮(Ⅱ),palmitic acid(Ⅲ),myristic acid(Ⅳ), β -sitosterol(Ⅴ),蔗糖(Ⅵ)。

Ⅰ和Ⅱ的UV谱均显示黄酮类B环肉桂酰系统($\lambda_{300\sim 380\text{nm}}$)和A环苯甲酰系统($\lambda_{240\sim 280\text{nm}}$)的特征吸收。它们的质谱均显示强的分子离子峰和黄酮类的两个共同断裂方式产生的碎片离子 A_1 , B_1 和 B_2 ^[3],且Ⅰ较Ⅱ多30个质量,Ⅰ和Ⅱ都有很强的 $m/z167$ ($A_1 + \text{OCH}_3 + \text{OH}$)和 $m/z162$ ($B_1 + \text{OCH}_3 + \text{OH}$),说明在Ⅰ和Ⅱ的A环上连有一个 OCH_3 和一个 OH 。 $m/z195,165$ 分别为Ⅰ和Ⅱ的 B_2 离子加上质量数90和60,说明Ⅰ较Ⅱ在B环上多一个 OCH_3 。Ⅰ和Ⅱ的NMR谱分别显示Ⅰ有4个,Ⅱ有3个 OCH_3 的吸收峰。通过与文献^[4]对照Ⅰ与corymbosin一致,Ⅱ为5-羟基-3',4',7-三甲氧基黄酮。它们的结构如图所示。

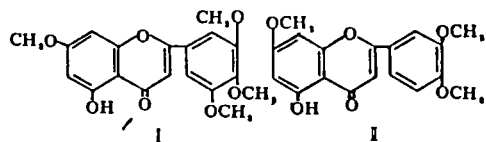


图 化合物Ⅰ和Ⅱ的化学结构式

1 仪器和试剂

Fisher-Johns 微量熔点测定仪,PE-599B

型IR仪,Shimadzu UV250 紫外测定仪,MAT-44S 质谱仪,Brucer AM-400 核磁共振仪,层析用硅胶为青岛海洋化工厂的产品,纸层析用Whatman No. 1 纸,显色剂(1):邻苯二甲酸苯胺,(2):香兰醛/硫酸。实验用植物为山东济宁产。

2 提取和分离

取金银花30kg,用5倍量酒精提取,石油醚去脂,乙醇部分用氯仿提取,得氯仿提取物1.3kg,取其中230g,经多次层析分离得到6个化合物。

3 鉴定

化合物Ⅰ:白色结晶,mp $177\sim 180^\circ\text{C}$;UV λ_{max} (EtOH):210,240(sh),270,330nm;IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} :3045(OH),2830,1658($\text{C}=\text{O}$),1620,1590,1505,1450($\text{Ar}-\text{OCH}_3$),1250,847;MS $m/z(\%)$:358(M^+ ,100),343(21),329(8),315(11),287(15),255(25),201(23),179(15),177(13),167(53),165(40),150(36),135(28); $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3) δ :3.88(3H,s, OCH_3),3.92(3H,s, OCH_3),3.95(6H,s, $\text{OCH}_3\times 2$),6.37(H,d, $J=1.9$),6.62(H,d, $J=2.1$),6.59(H,s),7.07(2H,s)。以上数据与文献报道的corymbosin一致。

化合物Ⅱ:黄色结晶,mp $168\sim 169^\circ\text{C}$;UV λ_{max} (EtOH):210,243(sh),250,270,340nm;IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} :3045~2900(OH),2830,1660($\text{C}=\text{O}$),1625,1501,1440($\text{Ar}-\text{OCH}_3$),1260,858,800,810;MS $m/z(\%)$:328(M^+ ,100),300(5),299(19),285(10),167(40),165(5),162(20),150(30); $^1\text{HNMR}$ (CDCl_3) δ :3.87(3H,s, OCH_3),3.95(3H,s, OCH_3),3.96(3H,s, OCH_3),6.35(H,d, $J=2.1$),6.48(H,d, $J=2.1$),6.57(H,s),6.96(H,d, $J=8.6$),7.32(H, $J=1.5$),7.51(H,dd, $J=1.5, J=1.8$),12.78(H,s)。根据以上数据证实Ⅱ为5-羟基-3',4',7-三甲氧基黄酮一致。

Ⅲ和Ⅳ根据其在低温有析出,稍加热溶解及溶于石油醚等特点推测其可能为长链脂肪酸,通过采用纸层析的方法(展开剂为

93% HAc, 用醋酸酐和亚铁氰化钾显色), 与标准品对照, 证实其分别为 palmitic acid 和 myristic acid。

V 和 VI 与标准品对照分别 β -谷甾醇和蔗糖。

参考文献

Studies on the Chemical Constituents of Japanese Honeysuckle (*Lonicera japonica*)

Huang Liying, Lü Zhizhen, Li Jibiao, et al

Six compounds were isolated from *Lonicera japonica* collected in Jinnin, Shandong Province. On the basis of chemical evidences and spectral analysis, they were elucidated as corymbosin (I), 5-hydroxyl-3', 4', 7-trimethoxy flavone (II), palmitic acid (III), myristic acid (IV), β -sitosterol (V) and sucrose (VI). I and II were isolated for the first time from this plant.

1 沙世炎, 等. 中草药有效成分分析法. 上册. 北京: 人民卫生出版社, 1982. 156
2 丁 济, 等. 中草药, 1981, (12): 10
3 中科院上海药物研究所植化室. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京. 科学出版社, 1981. 691
4 Dhar K L, et al. Plant Med, 1970, 18(4): 332.

(1995-10-16 收稿)

野山参叶中人参皂甙的分离与鉴定

白求恩医科大学(长春 130021) 李 静* 卫永第

摘 要 从野山参叶中分离并鉴定了 5 个化合物, 经测定理化常数和波谱分析, 分别鉴定为人参皂甙-R_{h2}、-R_{h1}、-R_{g2}、-R_{g1}和-R_e。

关键词 野山参叶 人参皂甙 分离 结构鉴定

野山参叶为五加科人参属植物人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 的叶。近年来, 国内外学者从人工栽培的园参叶中分离得到多种人参皂甙^[1~6], 但对野生的人参叶中单体皂甙的分离未见报道。作者对野山参叶的化学成分进行研究, 经过反复干柱层析及重结晶纯化, 分得 5 个皂甙类化合物, 经理化常数测定及波谱分析确定它们分别为人参皂甙-R_{h2}、-R_{h1}、-R_{g2}、-R_{g1}和-R_e, 其中具有抗癌活性的人参皂甙-R_{h2}的收率比红参高 3.4 倍^[7]。

1 仪器与材料

熔点测定用 Kofler 显微熔点测定仪(温度未校正)。红外光谱用美国 Nicolet 5DX-FT 型红外光谱仪测定。质谱用 VG-Quattro 四极串联有机质谱仪测定。旋光度用 WZZ-1

型自动指示旋光仪测定。核磁共振光谱用 Varian-Unity-400 型核磁共振仪测定。D₄₀₂₀ 型大孔吸附树脂为南开大学化工厂生产; 硅胶 G10~40 μ 和硅胶 H10~40 μ 均为青岛海洋化工厂生产。实验用野山参叶采自吉林省辉南县野生动植物自然保护区, 经抚松县高级农艺师许忠祥鉴定为野生的 *Panax ginseng* C. A. Mey. 的叶。

2 提取与分离

野山参叶 580g 粉碎后用 95% 乙醇回流提取, 得乙醇提取物, 此提取物经大孔树脂吸附依次以水洗脱, 乙醇梯度洗脱(20%~95%)。回收乙醇得洗脱物 A 和 B。A 经硅胶柱层析(洗脱剂为 CHCl₃-MeOH 9:2)及重结晶纯化得化合物 I 20mg; 洗脱物 B(取

* Address: Li Jing, Berhune Medical University, Changchun