

· 有效成分 ·

羊红膻根中羊红膻素 H 等的分离与鉴定

陕西省中医药研究院中药研究所(西安 710003) 乔博灵* 王长岱 李富贤 石惠丽 米彩峰
日本三菱化成综合研究所 高濑纯子

摘要 从草药羊红膻 *Pimpinella thellungiana* Wolff. 根降压有效部位中首次分得 5 个化合物,经光谱(UV, IR, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C COSY, DEPT)解析,鉴定为 5-甲氧基-2-甲基苯呋喃(I),甘油二乙酸酯(II),异香草醛(III),棕榈酸(IV),油酸(V),其中化合物 I 为具有降压活性的新化合物,命名为羊红膻素 H。化合物 II ~ V 为首次从本植物中分得。
关键词 羊红膻根 羊红膻素 H 5-甲氧基-2-甲基苯呋喃

Separation and Identification of Thellungianin H from Thellung Pimpinella (*Pimpinella thellungiana*) Root

Institute of Chinese Materia Medica, Shanxi Academy of TCM and Chinese Materia Medica (Xi'an 710003) Qiao Boling, Wang Changdai, Li Fuxian, Shi Huili, Mi Caifeng
Mitsubishi Chemical Industries Limited (Japan) J Takashima

Abstract Five compounds were isolated from the root of *Pimpinella thellungiana* Wolff. for the first time. On the basis of physico-chemical constants and spectral analysis (UV, IR, MS, NMR, DEPT, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C COSY), their structures were identified as 5-methoxy-2-methyl benzofuran(I), diacetin(II), isovanillin(III), palmitic acid(IV) and oleic acid(V). I is a new compound with antihypertensive activity and named thellungianin H. The other four (II ~ V) were isolated from this plant for the first time.

Key words *Pimpinella thellungiana* Wolff. thellungianin H 5-methoxy-2-methyl benzofuran

草药羊红膻系伞形科茴芹属植物缺刻叶茴芹 *Pimpinella thellungiana* Wolff.,具有补肾壮阳的功能,曾用于克山病的治疗,现代药理研究表明它有降压,降低心肌耗氧量,扩冠和降血脂等作用^[1]。在探寻其根中降压有效成分中,又分得并鉴定了 5 个化合物,即新化合物羊红膻素 H 及 4 个已知化合物(结构见图 1)

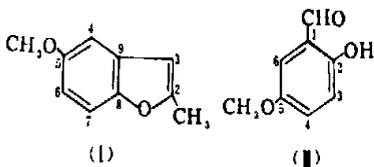


图 1 化合物 I, III 的化学结构式

化合物 I, 无色液体, TLC 为单一斑点。根据 ¹H-NMR 显示 10 个质子信号, ¹³C-NMR 显示 10 个 C 信号, 及 MS 162[M⁺], 确定其分子式为 C₁₀H₁₀O₂。
¹H-NMR δ 6.80(1H, dd, J= 2.5, 9.0 Hz), 6.95(1H, d, J= 2.5 Hz), 7.29(1H, d, J= 9.0 Hz), 6.30(1H)

可推测此化合物的基本结构为苯呋喃结构。从它们的偶合情况及偶合常数看,苯环与呋喃环各有一取代基 δ 7.29 应为 7 位质子,其偶合常数 J= 9.0 Hz,显然是与邻位质子发生偶合,故取代基不可能在 6 位;6 位质子发生了双重偶合,一偶合为 9.0 Hz(与 7 位质子偶合),一偶合为 2.5 Hz,为远程偶合,即与 4 位质子的偶合,故取代基应在 5 位碳上。
¹H-NMR δ 3.82(3H, s)峰显示的是连在苯环上的 -OCH₃信号,根据以上分析推断 -OCH₃应连在 5 位碳上。另一基团 δ 2.43(3H)为 -CH₃峰,其受 -O-的影响向低场位移,故推测 -CH₃连于呋喃环的 2 位碳上。综上推断此化合物的结构为: 5-甲氧基-2-甲基苯呋喃。其 ¹³C-NMR, DEPT, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C COSY 亦确证了它的结构及 C-H 归属。

1 仪器和材料

紫外光谱用 Shimadzu UV-260 型紫外光谱仪; 红外光谱用 JASCO A-102 型红外光谱仪, KBr 压片; 质谱用日本岛津 MS-QP1000 质谱仪; 核磁用

* Address: Qiao Boling, Shanxi Academy of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica, Xi'an

Bruker AC-250 FT-NM R核磁共振仪。制备薄层板为 Merck 公司出品,柱色谱用硅胶等均为日本产品。实验用材料购于陕西省黄龙县药材公司。

2 提取和分离

阴干的羊红膻根粉碎成粗粉,以石油醚冷浸 3 次,每次 7d(3×7d),回收石油醚,将石油醚提取物以水蒸气蒸馏法收得挥发油部位。将挥发油部位上硅胶柱层析,以 n-hexane-AcOEt 不同比例洗脱,19:1 流份再进行硅胶柱层析,并以 n-hexane-CH₂Cl₂ 不同比例洗脱,收集 9:1 流份即得化合物 I。

3 鉴定

化合物 I: 无色液体,分子式 C₁₀H₁₀O₂ UVλ_{max}^{MeOH} nm 249, 292, 300 IR(KBr) cm⁻¹: 2 940, 1 610, 1 470, 1 440, 1 200 ¹HNM R(CDCl₃) δ 2.43(3H, d, J= 1.0 Hz, 2-CH₃), 3.82(3H, s, -OCH₃), 6.30(1H, q, J= 1.0 Hz, H-3), 6.80(1H, dd, J= 2.5, 9.0 Hz, H-6), 6.95(1H, d, J= 2.5 Hz, H-4), 7.29(1H, dd, J= 9.0 Hz, H-7), ¹³CNM R(CDCl₃) δ 13.6(CH₃), 55.3(-OCH₃), 102.7(C-3), 102.8(C-4), 110.7(C-7), 111.1(C-6), 129.7(C-9), 149.6(C-8), 155.6(C-5), 156.0(C-2) MS m/z 162 [M⁺], 147(M-CH₃)⁺, 131(M-CH₃O)⁺, 119(M-C₂H₅O)⁺, 此化合物的结构已经合成所证实。

化合物 II: 无色液体,分子式 C₇H₂O₅ IR

(KBr) cm⁻¹: 3 550, 3 095, 3 000, 2 920, 1 720, 1 640, 1 360, 1 240, 1 043 ¹HNM R(CDCl₃) δ 2.01(3H, s, CH₃), 1.99(3H, s, CH₃), 7.70(1H, d, J= 5.0 Hz, CH), 4.19(4H, m, 2×CH₂), 5.03(OH), ¹³CNM R(CDCl₃) δ 20.7(-CH₃), 20.8(-CH₃), 170.8(C=O), 62.3(CH₂), 67.8(CH₂), 67.8(CH₂) 与 dacetin 标准品混合后图谱不变,故鉴定为 dacetin

化合物 III: 无色液体,分子式 C₈H₈O₃ ¹HNM R(CDCl₃) δ 3.78(3H, s, -OCH₃), 6.92(1H, d, J= 9.5 Hz, H-3), 6.97(1H, d, J= 3.0 Hz, H-6), 7.13(1H, dd, J= 9.5, 3.0 Hz, H-4), 9.92(-OH), 10.62(1H, s, CHO) ¹³CNM R(CDCl₃) δ 55.8(-OCH₃), 115.1(C-6), 125.1(C-1), 152.7(C-2), 118.6(C-3), 119.9(C-4), 155.9(C-5), 196.1(CHO) DEPT 谱测定,有 1 个 -CH₃, 3 个 -CH-, 根据以上数据分析,并与 isovanillin 标准品混合后测定图谱不变,故确定为 isovanillin

化合物 IV: 白色粉末, mp 62.5 °C, MS 256 [M⁺], 分子式 C₁₆H₂O₂, 与标准品 palmitic acid 的 TLC, UV, IR, ¹HNM R, ¹³CNM R 谱一致

化合物 V: 与油酸 (oleic acid) 与标准品的 MS, NM R 及 TLC 一致。

参考文献

1 苗爱蓉,等. 陕西新医药, 1981, 11: 8

(1999-04-19 收稿)

龙葵多糖的分离、纯化和鉴定 (II)

广州医学院基础医学部 (广州 510182) 肖桂武* 曾和平**

摘要 首次从中草药龙葵 *Solanum nigrum* L. 的稀碱提取液中分离得到 2 种多糖 SNL-3, SNL-4 分别经琼脂糖凝胶电泳、凝胶柱层析法分析,证实均为单一组分。SNL-3, SNL-4 经酸水解、Smith 降解、红外等确知, SNL-3 由 D-木糖 (75.7%)、D-甘露糖 (9.2%)、D-葡萄糖 (4.9%) 和 D-半乳糖 (10.2%) 组成,分子量为 23 700 SNL-4 由 D-木糖 (89.4%)、D-甘露糖 (1.7%) 和 D-半乳糖 (8.9%) 组成,分子量为 47 700 SNL-3 和 SNL-4 均以 1,3Xyl 残基为主连结而成。

关键词 龙葵 龙葵多糖 免疫活性

Isolation, Purification and Identification of Polysaccharides from Black Nightshade (*Solanum nigrum*) (II)

Department of Basic Medicine, Guangzhou Medical College (Guangzhou 510182) Xiao Guiwu and Zeng Heping

Abstract Water-soluble polysaccharides SNL-3, SNL-4 were isolated from *Solanum nigrum* L.

* Address: Xiao Guiwu, Department of Basic Medicine, Guangzhou Medical College, Guangzhou

肖桂武 男, 1964 年生, 1995 年获理学硕士学位, 现于广州医学院基础医学部任讲师, 1997 年进入中山大学化学与化学工程学院攻读 (在职) 博士研究生, 专业为生物有机化学, 研究具有生物活性的天然和合成物质。已在国内外重要刊物上发表论文 9 篇, 申报专利 1 项。

** 华南师范大学化学系