

高山红景天化学成分研究 (I)

东北师范大学 (长春 130024)

杨智蕴 刘 群 张长山 孙晓琳 姜柏荣

中国科学院长春应用化学研究所

孝延文

高山红景天 *Rhodiola sachalinensis* A.

Bor 系景天科红景天属多年生草本植物[1],在我国多分布东北地区,主要分布在吉林省抚松、安图等县长白山地区及黑龙江省尚志、海林县部分山区、不少药理临床文章报道了该植物具有中枢神经兴奋和适应原样作用,可用于抗疲劳、抗缺氧和高山适应不全等症[2],近些年来引起人们对红景天广泛的研究和开发兴趣,文献报道红景天的主要有效成分为红景天甙 (salidroside) 和酪醇 (tyrosol) [2]。

关于高山红景天化学成分的研究不多,沈阳药学院曾发表过文章[3]。我们对高山红景天的化学成分作了进一步的研究,在其水提液中除了分离出红景天甙 (I) , 还分离出4种单体成分,经水解、分离、纸层析、HPLC、UV、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR, DEPT碳谱等方法鉴定了IV为β-(E)肉桂醇基-O-(6'-O-α-L-呋喃型阿拉伯糖基)-D-吡喃葡萄糖甙。V为β-(E)肉桂醇基-O-(6'-O-α-L-吡喃型阿拉伯糖基)-D-吡喃葡萄糖甙,结构式见图。

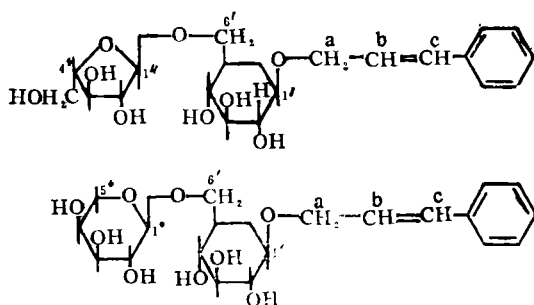


图 化合物IV、V的化学结构式

IV、V从红景天 (*R. rosea*) 中曾分离过[4],但从高山红景天中分离出这2种甙未见报道。我们采用了不同于[4]的方法从高山红景天中首次分离出IV、V,并发现V的含量比I要多2倍左右,是高山红景天甙中的主要成分。

1 提取和分离

取高山红景天的干燥根茎500g,切碎,加水文火煎煮得水提取液,加95%乙醇沉淀水提取液中的

多糖和蛋白后用旋转蒸发器浓缩至体积为90ml,上D₁₀6大孔树脂柱进行分离,先用H₂O洗脱,再用95%乙醇洗脱,将醇洗脱液用旋转蒸发器除醇得6.4g总甙。将总甙上硅胶柱进行分离,在加压下用不同比例的氯仿-乙醇混和液进行洗脱,用HPTLC板进行监测,先于紫外灯下观察,再用Pauly重氮盐显色,合并相同斑点的流份,除溶剂,分别得到I 152mg, II 125mg, III 150mg, IV 120mg, V 529.4mg。

2 甙水解

以IV水解为例。将21mg IV置于50ml小园底烧瓶中,加入10ml 1% H₂SO₄, 2ml甲苯,于Ca-Cl₂饱和溶液热浴上回流30min结束反应。将反应液转移到分液漏斗中放置过夜后,分离水层和甲苯层,减压下除去甲苯层的溶剂得甙元。水层用Ba₂-CO₃中和至pH=7,离心分离除去BaSO₄。分出上清液,进行纸层析,用标准糖样做对照,实验表明IV、V都含有阿拉伯糖 (R_f0.27) 和葡萄糖 (R_f0.20)。

3 鉴定

红景天甙 (I) : 无色针状结晶 (二氯乙烷-乙醇), mp 159~150°C。IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3610, 3250 (酚羟基), 829 (对二取代苯)。 ¹H-NMR (80 MHz, D₂O作溶剂) δ: 2.83 (2H, t, J=7, 芳H), 4.37 (2H, t, J=7, -OCH₂-), 7.24~7.13 (2H, d, J=8.8, 芳H), 6.87~6.76 (2H, d, J=8.8, 芳H), 3.10~4.20 (7H, m, 糖质子), 用红景天甙标准品与I的TLC和HPLC对照试验, R_f值和保留时间均相同,综合上述波谱数据,可确定I为红景天甙。

β-(E)-肉桂醇基-O-(6'-O-α-L-呋喃型阿拉伯糖基)-D-吡喃葡萄糖甙 (IV) : 淡黄色结晶, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 217, 251。 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 3.32~4.57 (11H, 糖质子), 5.05 (1H, d, C_{1'}-H), 5.08 (1H, d, C_{1''}-H), 4.67~4.58 (2H, q, a_H), 6.45 (1H, d, J=16, b_H), 6.78 (1H, d, J=16, c_H),

7.31~7.52 (5H, m, 芳H)。¹³CNMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 肉桂醇部分: 64.6 (t, ac) 126.8 (烯C, b_C), 134.1 (烯C, C_C), 127.8, 129.0, 129.8, 138.5 (芳C)。糖部分: IV中糖的δc与α-甲基-L-呋喃型阿拉伯糖武[5]、β-甲基-D-吡喃葡萄糖武[5]的δc相比, 数据基本一致, δc归属如下: 110.28 (C₁''), 83.5 (C₂''), 77.0 (C₃''), 86.2 (C₄''), 63.3 (C₅''), 103.6 (C₁'), 75.3 (C₂'), 79.2 (C₃'), 72.2 (C₄'), 78.3 (C₅'), 68.3 (C₆')。

β-(E)-肉桂醇基-O-(6'-O-α-L-吡喃型阿拉伯糖基)-D-吡喃葡萄糖武(V): 淡黄色结晶, UVλ_{max}^{EtOH} nm: 217, 251。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹:

1512, 1576, 1607 (苯环), 1649 (C=C), 1010, 1046, 1079 (吡喃环); 3254, 3465 (OH)。

参 考 文 献

- 1 中国科学院林业土壤研究所. 东北草本植物志. 第四卷. 1980. 197
- 2 明海泉, 等. 中草药, 1988, 19(5): 229
- 3 卢布贤, 等. 中草药, 1980, 11(4): 147

¹H NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 3.26~4.08 (11H, m, 糖质子), 4.44~4.45 (1H, d, J=4.8, C₁'-H), 4.47~4.48 (1H, d, J=4.8, C₁'-H), 4.28~4.33 (2H, q, a_H), 6.63 (1H, d, J=16, b_H), 6.80 (1H, J=16, c_H), 7.16~7.35 (5H, m, 芳H)。¹³CNMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 肉桂醇部分: 64.5 (t, ac), 126.6 (烯C, b_C), 133.9 (烯C, C_C), 127.8, 128.9, 129.8, 138.4 (芳C)。糖部分: V糖部分δc与α-L-吡喃型阿拉伯糖甲武[5]、β-D-吡喃葡萄糖甲武[5]的数据基本一致, 归属如下: 105.4 (C₁''), 71.8 (C₂''), 72.6 (C₃''), 69.7 (C₄''), 67. (C₅''); 103.6 (C₁'), 75.3 (C₂'), 77.1 (C₃'), 74.4 (C₄'), 78.1 (C₅'), 69.7 (C₆')。

- 4 Завесолная Г. Г. ХПС, 1982(6): 723
- 5 龚运准. 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, 1986. 398, 403, 404 (1994-01-25收稿)

薄层扫描法测定克林冲剂中秦皮甲素含量

中国药品生物制品检定所 (北京 100050) 倪 龙 马双成 陈德昌 王宝琴

克林冲剂为治疗淋病的中药新制剂, 由秦皮等4味中药组成。秦皮甲素为秦皮中有效成分。我们确定了用薄层扫描法测定秦皮甲素的定量方法[郭希圣, 等. 药学报, 1983, 18(6): 446]作为克林冲剂的质量控制项目。

1 方法与结果

仪器为岛津CS-9000型薄层扫描仪, 定量毛细管 (Drummond Co USA), 试剂均为分析纯, 对照品为本所提供, 样品为天津泰利医药化工有限公司提供。

1.1 薄层色谱及扫描条件: 硅胶G-0.3%羧甲基纤维素钠为吸附剂的薄层板。展开剂: 氯仿-甲醇-水 (30:10:3) 取下层饱和溶液, 每5ml加0.1ml甲酸。紫外光灯365nm下定位。

单波长反射法锯齿扫描λ_s = 345nm, Sx = 3, Δ“Y” = 0.10, 零点调控 = 0.0; 漂移 = 0.000。

1.2 标准曲线: 取秦皮甲素对照品, 加甲醇制成0.25mg/ml的对照品溶液, 分别点样2、4、6、8、

10μl于同一薄层板上, 按色谱条件展开, 测得峰面积值, 绘制标准曲线, 得一条通过原点的直线, 线性范围0~2.46μg, 回归方程Y = 25470 X - 1064, r = 0.9995。

1.3 精密度试验: 取同一份样品连续测定6次, 测定结果CV = 2.43%。

1.4 样品含量测定: 精密称取克林冲剂3g, 定量加入甲醇40ml, 称重, 水浴回流2h, 放凉, 补足失去的甲醇, 充分振摇, 过滤, 取续滤液作供试品溶液。吸取供试品溶液10μl, 对照品溶液4μl, 按薄层色谱条件操作, 测得峰面积值, 按外标法计算含量。结果: 样品含秦皮甲素 (C₁₅H₁₀O₆) 1.25mg/g, CV = 3.96%。

1.5 加样回收实验: 按加样回收法测定, 精密称取已知含量的克林冲剂1.5g, 加入秦皮甲素对照品2.06mg, 按样品含量测定项下制备样品, 照色谱条件操作, 计算得平均回收率99.88%, CV = 2.52%。

(1994-11-21收稿)