

# 羊红膻根中羊红膻素 C 及羊红膻素 D 的分离和鉴定

陕西省中医药研究院中药研究所(西安 710003)  
日本三菱化成综合研究所

乔博灵<sup>\*</sup> 王长岱 李富贤 石慧利 米彩峰  
高岛纯子

**摘要** 从草药羊红膻 *Pimpinella thellungiana* 根中分得 2 个化合物,经光谱分析(IR,MS,<sup>1</sup>H-NMR,<sup>13</sup>C-NMR,DEPT,<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY,<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C COSY),鉴定为:erythro-5-n-pentyl-4-hydroxy tetrahydrofuran-2-one(I)和 threo-5-n-pentyl-4-hydroxy tetrahydrofuran-2-one(II),分别命名为羊红膻素 C 及羊红膻素 D,为 2 个新的天然产物。

**关键词** 羊红膻 赤型-5-正戊烷-4-羟基四氢呋喃-2-酮 苏型-5-正戊烷-4-羟基四氢呋喃-2-酮

羊红膻系伞形科茴芹属缺刻叶茴芹 *Pimpinella thellungiana* Wolff.,为一种民间草药,主产于陕西黄龙地区及黄河以北各省地区。药理实验表明有降压、降低心肌氧耗量、扩冠、降血脂等作用<sup>[1]</sup>。临床在治疗高血压、冠心病方面也取得显著疗效<sup>[2]</sup>。近年来,为探寻降压有效成分,与日本协作,共同从其根中分离出多种单体化合物,我们报道羊红膻素 C 及羊红膻素 D 的分离和结构鉴定。

化合物 I 为无色液状(HPLC 显示为单一成分),其红外光谱在 3 450 cm<sup>-1</sup>有一强吸收峰,表示有-OH 存在,在 1 770 cm<sup>-1</sup>,1 190 cm<sup>-1</sup>显示强峰,表示含有 γ-内酯。DEPT 谱测定化合物 I 含有一个甲基,5 个亚甲基,2 个次甲基,结合 EI-MS:173[M+1]<sup>+</sup>,推定化合物 I 的分子式为 C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H-NMR 谱在 δ 0.8 ppm~1.8 ppm,显示直链戊烷基的质子信号,δ 2.4 ppm~2.8 ppm,显示连于羰基的 2 个质子信号,δ 4.3 ppm~4.5 ppm,显示各与一含氧基团相连的 2 个质子信号,根据以上分析,结合<sup>13</sup>C-NMR 谱,由<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY,<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C COSY 来归属确证,认为化合物 I 的结构为 5-正戊烷-4-羟基四氢呋喃-2-酮。

化合物 II 与化合物 I 的光谱基本一致,仅

有略微差别,通过与文献报道的赤型-5-甲基-4-羟基四氢呋喃酮和苏型-5-甲基-羟基四氢呋喃酮进行对比(表 1),足以断定化合物 II 为化合物 I 的立体异构体,且可以相应推定化合物 I 的结构为赤型-5-正戊烷-4-羟基四氢呋喃-2-酮,化合物 II 的结构为苏型-5-正戊烷-4-羟基四氢呋喃-2-酮。化合物 I 和 II 的化学结构式见图 1。lacton1~3 的化学结构式见图 2。

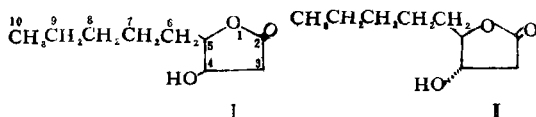


图 1 化合物 I 和 II 的化学结构式

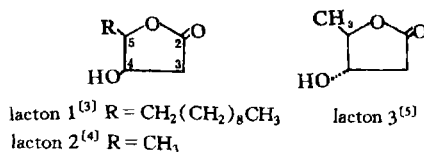


图 2 lacton1~3 的化学结构式

## 1 仪器和材料

红外光谱用 JASCOA-102 型红外分光光度计(KBr 压片)测定。质谱用日本岛津 MS-QP1000 质谱仪测定。核磁共振谱用 Bruker AC-250 MHz FT-NMR 核磁共振仪测定。薄层及柱层析用硅胶为日本和光纯药

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

乔博灵 女,助理研究员,曾参加多项各级课题,主要从事天然植物有效成分的研究及中药制剂的工艺及其质量标准的研究,目前是陕西省一项攻关课题的负责人,此课题主要是研制治疗老年性白内障的国家级二类新药。

工业株式会社产品,实验药材由陕西省黄龙县药材公司订购。

## 2 提取和分离

将阴干的羊红膻根粉碎成粗粉,以石油醚冷浸 3 次,每次 7 d(3×7 d),提后的药渣以 75% EtOH 提取。回收 EtOH,醇提物以 Et<sub>2</sub>O 萃取,得 Et<sub>2</sub>O 萃取物。Et<sub>2</sub>O 萃取物经 4

次减压硅胶柱层析(洗脱剂分别为 n-hexane-EtOAc、n-hexane-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-n-hexane-EtOAc-MeOH、toluene-EtOAc),一次减压 ODS 柱(洗脱剂为 CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O,2 次制备 TLC(展开剂分别为 n-hexane-EtOAc=3:7,CHCl<sub>3</sub>-MeOH=9:1)即可得到化合物 I 和 II。

表 1 化合物 I, II 和 lacton 1~3 的<sup>1</sup>HNMR 数据(在 CDCl<sub>3</sub> 中)

| H        | CH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> | 3-H      | 3'-H     | 1-H    | 5-H     | OH         |
|----------|-----------------|-----------------|----------|----------|--------|---------|------------|
| lacton 1 | 0.85 t          | 1.0~1.6 m       | 2.5 d    | 2.73 dd  | 4.20 m | 4.56 m  | 3.10(bris) |
| J(Hz)    | 6               |                 | 18       | 18/4.5   |        |         |            |
| 化合物 I    | 0.88 t          | 1.33~1.76 m     | 2.25 d   | 2.77 dd  | 4.34 m | 4.43 m  | 2.30(bris) |
| J(Hz)    | 6               |                 | 17.5     | 17.5/5   |        |         |            |
| lacton 2 | 1.433 d         |                 | 2.566 dd | 2.795 dd | 4.44 m | 4.561 m |            |
| J(Hz)    | 6.5             |                 | 17.8/0.7 | 17.8/5.3 |        |         |            |
| lacton 3 | 1.37 d          |                 | 2.53 dd  | 2.85 dd  | 4.2 m  | 4.52 m  | 3.37(bris) |
| J(Hz)    | 6.6             |                 | 18/3.6   | 18/6.5   |        |         |            |
| 化合物 II   | 0.86 t          | 1.29~1.58 m     | 2.47 dd  | 2.79 dd  | 4.24 m | 4.32 m  | 3.00(bris) |
| J(Hz)    | 6               |                 | 18.3.5   | 18/6.5   |        |         |            |

## 3 鉴定

化合物 I:无色液状,EIMS m/z:173[M+1]<sup>+</sup>,144(10),101(75),83(100),55(85),44(82),29(10)。IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>:3 450(OH),2 950,2 870,1 770(>C=O),1 610,1 520,1 460,1 370,1 200,1 130。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)δ ppm:0.88(3 H,t,J=6.0 Hz,C<sub>10</sub>-H),1.33(2×2 H,m,C<sub>9,8</sub>-H),1.42(2 H,m,C<sub>7</sub>-H),1.76(2 H,m,C<sub>6</sub>-H),2.30(1 H,bris,OH,D<sub>2</sub>O 交换消失),2.52(1 H,d,J=17.5 Hz,C<sub>3</sub>-H),2.77(1 H,dd,J=17.5/5 Hz,C<sub>3'</sub>-H),4.34(1 H,m,C<sub>4</sub>-H),4.45(1 H,m,C<sub>5</sub>-H)。<sup>13</sup>CNMR(CDCl<sub>3</sub>)δ ppm:13.93(C<sub>10</sub>),22.45(C<sub>9</sub>),28.19(C<sub>8</sub>),25.19(C<sub>7</sub>),31.60(C<sub>6</sub>),68.99(C<sub>4</sub>),84.99(C<sub>5</sub>),39.48(C<sub>3</sub>),175.91(C<sub>2</sub>)。碳氢的归属已由<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>HCOSY、<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>CCOSY 得到确证。

化合物 II:无色液状,EI-MS m/z:173[M+1]<sup>+</sup>,144(20),101(90),83(100),55(100),44(90),29(10)。IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>:3 450

(OH),2 950,2 860,1 770(>C=O),1 638,1 540,1 460,1 350,1 190,1 110。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)δ ppm:0.86(3 H,t,J=6.0 Hz,C<sub>10</sub>-H),1.29(2×2 H,m,C<sub>8,9</sub>-H),1.41(2 H,m,C<sub>7</sub>-H),1.58(2 H,m,C<sub>6</sub>-H),3.00(1 H,bris,OH,D<sub>2</sub>O 交换消失),2.47(1 H,dd,J=18/3.5 Hz,C<sub>3</sub>-H),2.79(1 H,dd,J=18/6.5 Hz,C<sub>3'</sub>-H),4.24(1 H,m,C<sub>4</sub>-H),4.32(1 H,m,C<sub>5</sub>-H)。<sup>13</sup>CNMR(CDCl<sub>3</sub>)δ ppm:13.88(C<sub>10</sub>),22.37(C<sub>9</sub>),31.36(C<sub>8</sub>),24.83(C<sub>7</sub>),32.93(C<sub>6</sub>),88.07(C<sub>5</sub>),71.52(C<sub>4</sub>),37.62(C<sub>3</sub>),175.65(C<sub>2</sub>)。碳氢的归属已由<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 及<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C COSY 得到确证。

## 参考文献

- 1 苗爱蓉.陕西新医药,1981;10(11):48
- 2 雷忠义,等.陕西新医药,1978;7(4):10
- 3 Mori K T,et al. J Org Chem,1984;49:2174
- 4 Richard E M,et al. J Org Chem,1984;49:2484
- 5 Chem S Y,et al. J Org Chem,1984;49:2186

(1997-07-06 收稿)

## Isolation and Identification of Thellungianin C and D from the Root of Thellung

### Pimpinella (*Pimpinella thellungiana*)

Qiao Boling, J Tadashima\*, Wang Changdai, et al. (Shanxi Provincial Academy of Traditional Chinese Materia Medica, Xi-an 710003; \*Mitsubishi Chemical Industries Limited)

**Abstract** Two new compounds named thellungianin C and D were isolated from the root of *Pimpinella*-

*la thellungiana* Wolff. On the basis of spectral analysis (UV, IR, MS,  $^1\text{H}$  NMR,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  COSY, DEPT), they were identified as erythro-5-n-pentyl-4-hydroxy tetrahydrofuran-2-one (I) and threo-5-n-pentyl-4-hydroxy tetrahydrofuran-2-one (II).

**Key words** *Pimpinella thellungiana* Wolff. erythro-5-n-pentyl-4-hydroxy tetrahydrofuran-2-one  
threo-5-n-pentyl-4-hydroxy tetrahydrofuran-2-one

## 甜菊糖苷的结构修饰研究

### I. $\alpha$ -葡萄糖基-甜菊糖苷的酶促合成研究

南开大学微生物学系(天津 300071)

佟树敏\*

南开大学甜菊糖厂

蒋谷人 刘 东

**摘 要** 以玉米淀粉为材料,利用酶促修饰方法有效地将淀粉水解下来的葡萄糖基接枝到甜菊糖苷分子上,获得高甜度、无异味的 $\alpha$ -葡萄糖基-甜菊糖苷。甜度达到蔗糖的150倍。与日本同类产品比较, $\alpha$ -葡萄糖基-甜菊糖苷的转化率是其1.8倍。该项研究对于甜菊糖苷的深入研究具有理论和应用价值。

**关键词** 甜菊糖苷 酶促修饰  $\alpha$ -葡萄糖基-甜菊糖苷  $\alpha$ -糊精转移酶

甜味剂是人类生活所必需的。以往习惯食用的蔗糖、葡萄糖、果糖、麦芽糖等甜味剂,人体吸收后能产生大量的热能,使热量过剩,从而导致肥胖病、高血压、冠心病、脑血栓、糖尿病等病症。因此,世界各国人民越来越倾向于使用高甜度、低热值的天然甜味剂。

甜菊糖苷是从菊科植物甜叶菊 *Stevia rebaudiana* Bertonl 叶中提取出来的高甜度混合物,其甜度一般为蔗糖的200倍,溶解性、热稳定性、化学稳定性、非褐变性均佳,且高甜度、低热值、安全无毒,可在食品、饮料、医药、化妆品等行业中与其他甜味剂、有机酸、有机碱等混合使用。但美中不足的是当其单独使用时,有苦味、涩味,因而在使用中受到了影响。现已发现。当甜菊糖苷配基以鼠李糖基作为配糖体时,其甜菊糖苷即具有特殊的苦味、涩味,如何改良甜菊糖苷的品质,是众多学者的研究热点,改造甜菊糖苷的分子通常有化学修饰法和酶促修饰法两类,酶促修饰法不引入任何化学试剂,省去了繁杂

的纯化精制过程,食用安全可靠,我们采用酶促修饰法,合成新的 $\alpha$ -葡萄糖基-甜菊糖苷,是去除了异味的高甜度、低热值的天然甜味剂。

#### 1 仪器与材料

1.1 仪器:721光电比色计:上海分析仪器厂;THZ88-I型多用途台式恒温振荡器;低温高速离心机:日立;高压液相色谱仪:美国Waters 510。

1.2 材料: $\beta$ -环糊精葡萄糖基转移酶( $\beta$ -cyclodextrin glycosyl transferase)自制产品; $\alpha$ -淀粉酶( $\alpha$ -amylase):酶制剂厂产品; $\beta$ -淀粉酶( $\beta$ -amylase):酶制剂厂产品;玉米淀粉:红旗淀粉厂产品;甜菊糖苷:南开大学甜菊糖厂产品;S-8吸附树脂:南开大学高分子所产品。

#### 2 方法

2.1  $\beta$ -环糊精葡萄糖基转移酶(CGTase)活性测定

2.1.1 原理:CGTase是一种多功能酶,同

\* Address: Tong Shumin, Department of Microbiology, Nankai University, Tianjin