

camine 一致,故确定晶Ⅱ为 apovincamine。

晶Ⅲ:无色透明结晶,CAS 显黄绿色,mp 188℃, $[\alpha]_D - 34.8^\circ$ (CHCl₃), UV、IR、¹H、¹³C NMR 数据与文献^[4]报道的 epi-vincamine 一致,故确定Ⅲ为 epi-vincamine。

晶Ⅳ: CAS 显橙红色; UV、IR、¹H NMR 和 EI-MS 数据与文献^[2]报道的 *N*-methy-laspidospermidine 一致,故确定Ⅳ为 *N*-methy-laspidospermidine。

晶Ⅴ: CAS 显蓝色, UV、IR、¹H NMR 和 EIMS 数据与文献^[3]报道的 vincadifformine 一致,故确定Ⅴ为 vincadifformine。

晶Ⅵ: 无色透明结晶, CAS 显黄绿色; mp 215℃; UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ nm (log ϵ): 230 (451), 274 (3.84), 297 (3.71)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 450, 2 938, 1 745 (C=O), 1 628, 1 610, 1 495, 1 260, 1 215, 751。¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 0.92 (3 H, t, CH₂CH₃), 3.76 (3 H, s, OCH₃),

3.78 (3 H, s, COOCH₃), 6.6~6.9 (3 H, m, Ar-H); EIMS m/z : 384 (M⁺), 369, 354, 337, 314 (M-70), 297, 296, 282 (M-102), 267, 254, 252, 227, 200, 167。综合以上数据,与标准品对照证实晶Ⅵ为 vincine。

晶Ⅶ: 无色透明结晶, CAS 显紫色, mp 80℃; UV、IR、¹H NMR、EIMS 数据与文献^[12]报道的 vincamidine 一致,故确定Ⅶ为 vincamidine。

致谢:本文中 UV、IR、MNR 和 MS 等分析数据由中国科学院上海药物研究所分析测试。

参考文献

- 1 Plat P M, *et al.* Bull Soc Chim France, 1962; 1082
- 2 Biemann K, *et al.* J Am Chem Soc, 1963; 85: 631
- 3 Plat P M, *et al.* Bull Soc Chim France, 1962; 7227
- 4 Mokry J, *et al.* Tetrahedron Lett, 1963; 1917

(1998-03-18 收稿)

高山红景天茎叶的化学成分研究

东北师范大学化学系(长春 130024)
白求恩医科大学
日本明治药科大学

李建新* 刘巨涛
金永日 张宏桂 吴广宣
奥山徽

摘要 首次从长白山高山红景天 *Rhodiola sachlensis* A. Bor. 茎叶中分得 7 个化合物,经波谱分析和理化方法鉴定 6 个:蒲公英赛醇乙酸酯(taraxerol-3 β -acetate, I),异莫替醇(isomotiol, II), β -谷甾醇(β -sitosterol, III),胡萝卜苷(daucosterol, IV),红景天苷(rhodioloside, VI), β -(*E*)-肉桂醇基-O-(6'-O- α -L-吡喃阿拉伯糖基)-D-吡喃葡萄糖苷(rosavin, VII)。II 为首次从该属植物分得。

关键词 高山红景天 异莫替醇 β -(*E*)-肉桂醇基-O-(6'-O- α -L-吡喃阿拉伯糖基)-D-吡喃葡萄糖苷。

高山红景天 *Rhodiola sachlensis* A. Bor. 系景天科红景天属多年生草本植物。地下根茎具有适应原样作用。红景天浸膏前苏联已用于临床^[1,2]。红景天根茎的化学成分及药理已有较多研究^[3,4],但至今未有高山红景

天茎叶化学成分的报道,为合理开发长白山区这一珍贵药用资源,我们对其地上部分化学成分进行了研究。高山红景天茎叶的乙醇提取物经乙醚、乙酸乙酯、丁醇依次萃取,所得乙醚、丁醇萃取物反复硅胶柱层析得化合

* Address: Li Jianxin, Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun
李建新 31 岁,讲师,在读博士。从事专业:药物化学、有机合成。

物 I ~ VII。

I 为无色针晶,质谱示分子量 468,结合元素分析推算分子式 $C_{32}H_{52}O_2$,L-B 反应阳性,提示为五环三萜类化合物。 $IR \nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 051 为烯氢信号,1 729 为羰基信号。 1H NMR δppm : 5.53(1 H,dd, $J=8.0,3.2$ Hz)为双键三取代烯氢信号,4.46(1 H,dd, $J=9.6,5.2$ Hz)低宽峰为 C_3 位连 β -乙酰氧基的 CH 信

号,2.05(3 H,s)为乙酰基信号。0.82~1.09 给出 8 个甲基峰。 ^{13}C NMR δppm : 157.93, 116.91 推定双键在 Δ^{14} 位,MS(m/z): 344 为 D 环 RDA 断裂产生的含 A、B、C 环的碎片离子^[5,6]。204 基峰为 C 环断裂产生的含 D、E 环的碎片离子。DEPT 谱给出 4 个叔碳信号。综上分析,推定化合物 I 为蒲公英赛醇乙酸酯。I 的光谱数据与文献^[7]相符,结构见图 1。

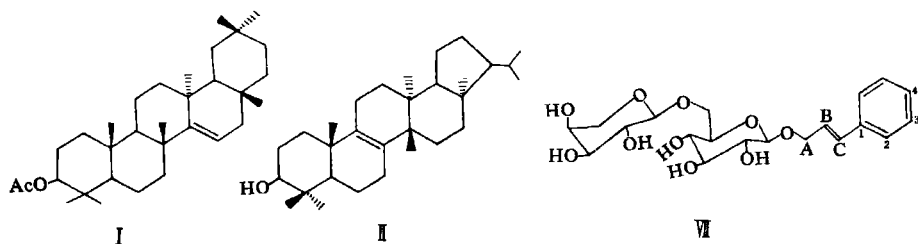


图 1 化合物 I、II 和 VII 的化学结构式

II 为无色针晶,L-B 反应阳性,质谱示分子量 426,结合元素分析推算分子式为 $C_{30}H_{50}O$, $IR \nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$ 3 381 为羟基信号,1 377,1 370 有异丙基特征吸收。 ^{13}C NMR δppm : 134.17,134.05 为烯碳信号,DEPT 谱示双键四取代,推断双键可能在 Δ^8 位。 1H NMR δppm : 0.76~1.00 给出 8 个甲基峰,其中有 2 个二重裂分峰,偶合常数都为 6.4 Hz,6 个是单峰。3.24(1 H,dd, $J=11.2,4.4$ Hz)为 3α -H,无烯氢信号。MS(m/z ,%) : 411($M^+ - CH_3$,91)强峰表明分子离子在甲基生成稳定的碳正离子,可能是烯丙位和季碳离子共同作用的结果,即 C_{10} 、 C_{14} 上连有甲基。化合物 II 的 IR、 1H NMR、MS 与文献^[8]吻合,II 的 ^{13}C NMR 数据根据文献^[7]报道的异莫替醇醋酸酯进行归属见表 1。确证化合物 II 为异莫替醇,为首次从该属植物分得。

VII 为白色粉末,Molish 反应阳性,常法酸水解,检出葡萄糖,阿拉伯糖。 $IR \nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 381~3 451 羟基,1 510,1 578,1 607 提示有苯环,1 005,1 046,1 082 示有吡喃环。 ^{13}C NMR 谱给出两组糖信号,分别与 β -D-葡萄糖甲苷、 α -L-吡喃阿拉伯糖甲苷的 δc 相

符^[9],其中葡萄糖尾碳 C_6 61.8 消失,提示糖的连接顺序为葡萄糖和阿拉伯糖 $C_6 \sim C_1$ 相连。 1H NMR δppm 7.29~7.52(5 H,Ar-H,m),6.79(1 H,d, $J=16$ Hz),6.46(1 H,dt, $J=16$ Hz),提示 VII 苷元为反式肉桂醇基,推断 VII 结构为 β -(E)-肉桂醇基-O-(6'-O- α -L-吡喃阿拉伯糖基)-D-吡喃葡萄糖苷。VII 的波谱数据与文献^[10]一致。VII 的结构见图 1。

表 1 化合物 I 和 II 的 ^{13}C NMR 数据 (CDCl₃,TMS, δppm)

碳位	I	II	碳位	I	II
1	37.52	35.85	16	33.64	35.37
2	23.43	27.89	17	35.74	42.80
3	80.98	78.91	18	48.69	52.63
4	37.85	38.81	19	41.17	18.84
5	55.59	50.34	20	28.77	27.15
6	18.66	19.05	21	35.07	59.69
7	33.06	28.31	22	37.65	30.71
8	38.95	134.05	23	27.95	27.91
9	49.15	134.17	24	16.57	15.72
10	37.65	37.49	25	15.49	20.14
11	17.48	20.30	26	25.91	22.01
12	36.62	26.87	27	29.80	15.40
13	37.35	36.61	28	29.91	14.56
14	157.98	40.96	29	23.33	22.07
15	116.90	30.17	30	21.32	22.92
			CH ₃ CO	21.36	
				170.98	

表 2 化合物Ⅶ的¹³C NMR 数据(CDCl₃, TMS, δppm)

Ⅶ-肉桂醇部分	C _A 71.19	C _B 133.99	C _C 128.97	C ₁ 138.48	C ₂ 127.81	C ₃ 129.81	C ₄ 126.93
Ⅶ-β-O-葡萄糖	C 103.69	C ₂ 75.33	C ₃ 77.16	C ₁ ¹ 71.88	C ₅ 78.11	C ₆ 69.78	
Ⅶ-X-L-阿拉伯糖	C ¹ 105.47	C ₂ ¹ 72.66	C ₃ ¹ 74.46	C ₁ ¹ 69.78	C ₅ ¹ 67.04		

1 仪器和材料

显微熔点测定仪(未校正);红外用 FT-IR5DXN1;核磁共振用 Varian UNicy-400;MS 用 VG-7070E 双聚焦磁质谱;元素分析用 ELEMENT ANALYIER-MOD-1106;紫外用 UV-2102。原料采自长白山主峰西侧老虎背。

2 提取和分离

将自然干燥的红景天茎叶适度粉碎,用 75%酒精回流提取,回收溶剂至无醇,加水溶解,依次用乙醚、乙酸乙酯、丁醇萃取,回收溶剂得乙醚浸膏和丁醇浸膏。乙醚部分用氯仿洗脱硅胶柱层析得化合物 I、II、III;丁醇部分硅胶柱层析氯仿-甲醇(40:1~10:1)梯度洗脱分成 8 个组分。组分 1 硅胶柱层析氯仿-甲醇(25:1)洗脱,重结晶得化合物 IV,组分 4 用氯仿-甲醇-乙酸乙酯(3:1:7)硅胶柱层析得化合物 V;组分 6、7 用氯仿-甲醇-乙酸乙酯-水(2:2:5:1 上层)硅胶柱层析得化合物 VI 和 VII。

3 鉴定

蒲公英赛醇乙酸酯(I):无色针晶 mp 278℃~280℃(CHCl₃-EtOH),L-B 反应紫红色,元素分析实验值(%):C 81.88, H 11.40, 计算值 C81.99, H11.18。CI-EI-MS m/z(%):468(M⁺, 40), 453(M⁺-CH₃, 40), 409(10), 344(50), 218(20), 204(100), 189, 175.43。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:3 051, 2 931, 2 860, 1 729, 1 468, 1 377, 1 082, 1 026, 997。¹H NMR (CDCl₃, TMS, δppm): 5.53(1 H, dd, J=8.0, 3.2 Hz), 4.46(1 H, dd, J=9.6, 5.2 Hz), 2.05(3 H, s, CH₃CO), 0.82(3 H, s), 0.86(3 H, s), 0.88(3 H, s), 0.90(3 H, s), 0.91(3 H, s), 0.95(6 H, s), 1.09(3 H, s)。¹³C NMR 数据见表 1。

异莫替醇(II):无色针晶,L-B 反应紫红

色,分子式 C₃₀H₅₀O,元素分析(%)实验值 C 84.28, H 11.96, 计算值 C 84.44, H 11.81。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:3 381, 2 938, 2 868, 2 000~1 600(弱峰), 1 377, 1 370, 1 080。CI-EI-MS(m/z, %):426(M⁺, 55), 411(M⁺-CH₃, 91), 393(15), 273(100), 259(87), 241(33), 204(27), 137(25), 95(33), 43(30)。¹H NMR (CDCl₃, TMS, δppm): 3.24(1 H, dd, J=11.6, 4.4 Hz), 0.76(3 H, s), 0.77(3 H, s), 0.79(3 H, s), 0.83(3 H, d, J=6.4 Hz), 0.84(3 H, d, J=6.4 Hz), 0.94(3 H, s), 0.95(3 H, s), 1.00(3 H, s), ¹³C NMR 数据见表 1。

β-谷甾醇(III):白色片晶(乙醇),mp 137℃~138℃,L-B 反应蓝色。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:3 407, 2 960, 2 868, 1 673, 1 050 和文献^[12]一致。化合的 III 与 β-谷甾醇标准品多种溶剂系统 TLC, R_f 值一致,混合熔点不下降。

胡萝卜苷(IV):白色粉末,mp 299℃~310℃,Molish 反应阳性,常法酸水解液检出葡萄糖。IV 的 IR、MS 与胡萝卜苷的文献值相符^[12]。IV 与胡萝卜苷的标准品 TCL 对照 R_f 值一致,混合熔点不下降。

化合物 V 为红景天茎叶主要成分。¹³C NMR 谱示有葡萄糖,元素分析含氮。可能为一氰苷类化合物,其结构待确定。

红景天苷(VI):无色针晶(二氯乙烷-乙醇),mp 150℃~160℃。VI 的波谱数据与红景天苷文献值相符^[11]。¹³C NMR(CD₃OD, TMS, δppm):葡萄糖部分:104.69, 75.39, 78.22, 71.89, 78.36, 63.02, C₆72.38, C₅36.65, 芳环 130.99, 131.22, 116.39, 157.07。

rosavin(VII):白色粉末(二氯乙烷-乙醇),mp 171℃~173℃,IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:3 381~3 451, 3 036, 2 882, 1 658, 1 510, 1 578, 1 607,

(下转第 676 页)

面积线性关系良好。

2.3.5 精密度与稳定性考察:取对照品液点于同一硅胶 G 薄层板上,每点 4 μL ,共 6 点,展开,测定, $RSD=3.9\%$ 。此后每隔 30 min 对其中一点测定 1 次。结果表明,贝母素甲含量在 1.5 h 内基本不变。

2.3.6 阴性干扰考察:将不含贝母素甲的胃复宁胶囊阴性样品,照供试品液制备项下操作,测得贝母素甲峰处峰面积值为零,证明无干扰。

2.3.7 回收率试验:取已知含量的胃复宁胶囊样品 5 份,每份约 15 g,分别精密称定,每份分别加入贝母素甲对照品标准溶液(含贝母素甲 0.525 mg/

mL)0.5 mL,依法提取测定,计算回收率,结果 $\bar{x}=97.04\%$, $RSD=2.4\%$ ($n=5$)。

2.3.8 样品含量测定:取供试品液 10 μL ,对照品液 4 μL 和 6 μL ,分别点于同一薄层板上,依法测定。3 批样品测定结果,贝母素甲分别为 0.044、0.046、0.049 mg/g。

3 讨论

在调 pH 值时,应尽量准确,否则容易乳化;展开剂应充分静止,且充分饱和;喷显色剂时必须注意显色剂喷涂的均匀度。

(1997-11-04 收稿)

(上接第 661 页)

1 082, 1 047, 1 005; $UV_{\max}^{EtOH}$ nm: 217, 251。FAB-MS m/z : 427, 293, 281, 255, 191, 149, 89, 71, 59。 ^1H NMR(CD_3OD , TMS, δppm): 7.51(2 H, d, 7.6 Hz, Ar-H), 7.39(2 H, t, 7.6 Hz, Ar-H), 7.31(1 H, t, 7.6 Hz, Ar-H), 6.79(1 H, d, 16 Hz, Hc), 6.46(1 H, dt, 16, 6.4 Hz, H_B), 4.98(1 H, d, 6.8 Hz, C_{1'}-H), 4.96(1 H, d, 6.8 Hz, C_{1'}-H), 4.44~4.47(2 H, m, H_A), 3.31~4.63(10 H, m, 糖质子)。 ^{13}C NMR 归属见表 2。

参考文献

- 1 吉林中医中药研究所,等.长白山植物药志.长春:吉林人民出版社,1982:494

- 2 Сарамиков А С, и др. Хим Фак Ж, 1997; 11(4): 229
- 3 明海泉,等.中草药,1988; 19(5): 229
- 4 杨智蕴,等.中草药,1995; 16(8): 441
- 5 龙康侯,等.萜类化学.北京:高等教育出版社,1998: 271
- 6 丛浦珠.质谱学在天然有机化学中的应用.北京:科学出版社,1987: 717
- 7 娄红祥,等.中草药,1991; 22(17): 295
- 8 Singh H, et al. Phytochemistry, 1978; 17: 154
- 9 龚运谁.天然有机化合物的 ^{13}C NMR 核磁共振化学位移.昆明:云南科学出版社,1986: 398
- 10 Зонесольнаг Т Т. ХПС, 1982; (6): 723
- 11 Сарамиков А С, и др. Хим Фак Ж, 1977; 11(4): 56
- 12 中草药情报中心站.植物药有效成分手册.北京:人民卫生出版社,1983: 968

(1997-09-23 收稿)

新 书 介 绍

云南省科技出版社 1998 年 8 月出版的“中草药抗艾滋病病毒活性研究”新书是作者经过 10 余年研究的结果。本书共分两大部分,前一部分概论了艾滋病的流行、诊断、治疗及药物进展,后一部分详细描述了对艾滋病病毒(HIV)有抑制作用的中草药的分类学特征、分布及其他药用功效,并列出了每种中草药抗 HIV 筛选的结果。它对科研、教学及临床治疗有重要的参考价值,也可供患者及医药工作者参考。

本书主要作者罗士德,男,现任中国科学院昆明植物研究所研究员,博士生导师,从事中草药药物研究 30 多年,在国内外刊物发表学术论文 50 余篇。本书为 16 开精装本,共 360 页,定价 38 元,另加挂号、邮寄费 5 元。欲购者请将书款寄至:650204 云南省昆明市黑龙潭中国科学院昆明植物研究所 王惠英收,款到即寄书。

安徽高校联合培训部

兽医函授及中医函授大专班常年招生

经省教委批准,第七期兽医函授大专班及第十二期中医函授大专班继续向全国常年招生。使用全国高等院校统编教材,由专家教授辅导,详情见招生简章。凡初中以上文化程度者,可免试入学。报名费 5 元,邮至安徽合肥市五里墩邮政 9—901 信箱邱瑛收,款到寄给招生简章和入学登记表。

邮编:230031 电话:(0551)5112949