

石菖蒲水煎液化学成分的研究

沈阳药科大学(110015) 杨晓燕* 陈发奎 吴立军

摘要 从石菖蒲 *Acorus tatarinowii* 根茎的水煎液中分得 8 个单体化合物,经理化数据及光谱分析鉴定为 2,4,5-三甲氧基苯甲酸(2,4,5-trimethoxybenzoic acid, I)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸(4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid, II)、2,4,5-三甲氧基苯甲醛(2,4,5-trimethoxy benzaldehyde, III)、丁二酸(butanedioic acid, IV)、辛二酸(octanedioic acid, V)、5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethyl-2-furaldehyde, VI)、双-[5-甲酰基糠基]-醚(2-furancarboxaldehyde, 5, 5' [oxybis(methylene)] bis-, VII)和 2,5-二甲氧基苯醌(2,5-dimethoxybenzoquinone, VIII)。其中除化合物 III 和 VIII 为该种中首次分得外,其它均为从该属中首次分得。

关键词 石菖蒲 水煎液 化学成分

石菖蒲以根茎入药,具开窍,豁痰,理气之功效。目前对其化学成分的研究多集中于挥发油,水煎液部分尚未见报道。另外,我们通过药理实验初步证明石菖蒲水煎液具有一定的抗抑郁作用。为此,对石菖蒲水煎液进行了化学成分的研究,鉴定了 8 个单体化合物,其中,化合物 III 和 VIII 为从该种植物中首次分得,其它为从该属植物中首次分得。

1 仪器与试剂

药材为石菖蒲饮片(鉴定原植物为 *Acorus tatarinowii* Schott);Yanaco 显微熔点仪(未校正);Bruker IFS55 型红外分光光度计;岛津 UV-2201 型紫外分光光度计;Bruker ARX-300 型核磁共振仪,柱层析用硅胶(200 目~300 目)及薄层层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品。

2 提取和分离

将石菖蒲饮片 10 kg 用常水浸泡过液,敞盖煎煮 3 次,每次 1.5 h。分别用纱布过滤,滤液合并浓缩至约 1 500 mL,加 95%乙醇至含醇量为 70%,放置过液,抽滤,滤饼保存,滤液回收乙醇,得干浸膏 0.5 kg,干浸膏依次以石油醚,氯仿,乙酸乙酯,正丁醇萃取。氯仿层经反复柱层析及制备薄层分离,以石油醚-氯仿混和液梯度洗脱,得化合物 I, III 和 VIII;石油醚与乙酸乙酯混合液洗脱,得化合物

VI 和 VII。乙酸乙酯层经硅胶柱层分离,氯仿-甲醇混和液梯度洗脱,得化合物 II、IV 和 V。

3 鉴定

化合物 I:白色针晶(氯仿),mp 142 °C ~ 144 °C。UV $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ nm: 297.2, 248.0, 206.0。IR cm^{-1} : 3 400~2 500(ν_{OH}), 1 721($\nu_{\text{C=O}}$), 1 613, 1 521($\nu_{\text{C=C}}$)。 $^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 3.90(3H, s, $\text{C}_5\text{-OCH}_3$), 3.98(3H, s, $\text{C}_4\text{-OCH}_3$), 4.08(3H, s, $\text{C}_2\text{-OCH}_3$), 6.57(1 H, s, $\text{C}_3\text{-H}$), 7.61(1 H, s, $\text{C}_6\text{-H}$), 10.8(1 H, brs, -COOH)。 $^1\text{HNMR}$ 与 2,4,5-三甲氧基苯甲酸的标准图谱对照基本一致。故鉴定 I 为 2,4,5-三甲氧基苯甲酸。

化合物 II:白色针晶(氯仿),mp 208 °C ~ 210 °C, IR cm^{-1} : 3 482($\nu_{\text{ph-OH}}$), 3 200~2 500(ν_{OH}), 1 681($\nu_{\text{C=O}}$), 1 598, 1 521($\nu_{\text{C=C}}$)。 $^1\text{HNMR}(\text{acetone-d}_6)$ δ : 3.89(3 H, s, $\text{C}_3\text{-OCH}_3$), 6.90(1 H, d, $J=8.6$ Hz, $\text{C}_5\text{-H}$), 7.54(1 H, d, $J=2.7$ Hz, $\text{C}_2\text{-H}$), 7.57(1 H, dd, $J=8.6, 2.7$ Hz, $\text{C}_6\text{-H}$)。经与标准红外图谱对照与 4-羟基-3-甲氧基苯甲酸一致。

化合物 III:白色针晶(氯仿),mp 112 °C ~ 114 °C。IR cm^{-1} : 2 863($\nu_{\text{C-H}}$), 1 659($\nu_{\text{C=O}}$), 1 608, 1 519($\nu_{\text{C=C}}$)。该化合物 $^1\text{HNMR}$ 与 I 的非常相似, $^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 3.91(3

* Address: Yang Xiaoyan, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang
沈阳药科大学药学硕士,现在上海海军医学研究所一室工作(200433)

H, s, C₅-OCH₃), 3.96 (3 H, s, C₄-OCH₃), 4.01 (3 H, s, C₂-OCH₃), 6.53 (1 H, s, C₃-H), 7.36 (1 H, s, C₆-H), 10.35 (1 H, s, -CHO), 经与标准¹H NMR 及 IR 图谱对照, 鉴定为 2,4,5-三甲氧基苯甲醛。

化合物 IV: 白色柱晶(丙酮), mp 185 °C ~ 187 °C, IR 与丁二酸的标准图谱对照基本一致, 故鉴定为丁二酸。

化合物 V: 白色针晶(乙醇), mp 138 °C ~ 140 °C, 水溶液呈酸性。与辛二酸的 IR 及¹H NMR 图谱一致, 故鉴定为辛二酸。

化合物 VI: 黄色油状物, 薄层以二苯胺显色呈现糠醛类反应阳性(蓝)。IR cm⁻¹: 3 400 ~ 3 200 (ν_{O-H}), 3 120 (ν_{C-H}), 2 927, 2 835 (ν_{芳C-H}), 1 668 (ν_{C=O}), 1 522 (ν_{C=C})。 ¹H NMR (CDCl₃) δ: 7.22 (1H, d, J = 3.6 Hz, C₃-H), 6.52 (1 H, d, J = 3.6 Hz, C₄-H), 9.58 (1 H, s, -CHO), 4.72 (2 H, s, -OH), 2.77 (1 H, brs, -CH₂)。 ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 151.95 (C₂), 123.51 (C₃), 109.86 (C₄), 161.12 (C₅), 177.75 (-CHO), 57.07 (-CH₂)。对照标准 IR, ¹H, ¹³C NMR, 鉴定为 5-羟甲基糠醛。

化合物 VII: 白色针晶(甲醇), mp 108 °C ~ 110 °C, UV λ_{max}^{EtOH} nm: 281, 227; IR cm⁻¹: 3

111 (ν_{C-H}), 2 925, 2 850 (ν_{芳C-H}), 1 672 (ν_{C=O}), 1 522 (ν_{C=C})。该化合物¹H, ¹³C NMR 均与 VI 非常相似, 只是高场区连氧碳信号的化学位移值有较大差别。同时¹H NMR 中无-OH 质子信号, 且薄层显示 VII 的极性远远小于 VI, 由此推测 VII 为 VI 于-CH₂OH 处失掉一分子 H₂O 所形成的二聚体。¹H NMR (CDCl₃) δ: 7.22 (1 H, d, J = 3.6 Hz, C_{3,3'}-H), 6.57 (1H, d, J = 3.6 Hz, C_{4,4'}-H), 9.64 (1H, s, -CHO), 4.64 (2H, s, -CH₂)。 ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 152.83 (C_{2,2'}), 157.20 (C_{3,3'}), 111.82 (C_{4,4'}), 157.20 (C_{5,5'}), 177.69 (-CHO), 64.64 (-CH₂)。经与文献^[1]¹H, ¹³C NMR 及 IR, UV 数据对照, 确与 5-羟甲基糠醛的二聚体, 即双-[5-乙酰基糠基]-醚相一致。

化合物 VIII: 黄色片晶(氯仿), Feigl 反应阳性, mp 278 °C ~ 280 °C (d)。经与 IR 标准图谱及文献^[2]中 2,5-二甲氧基苯醌的¹H NMR, IR 数据对照均相一致, 故鉴定为 2,5-二甲氧基苯醌。

参考文献

- 1 张涵庆, 等. 植物学报, 1987; 29(4): 429
- 2 Patra A, et al. Indian J Chem, 1979; 17B: 412
(1997-12-08 收稿)

野山参茎叶皂苷的分离与鉴定

白求恩医科大学有机化学教研室(长春 130021) 尹建元* 李 静 卫永第

摘 要 从野山参茎叶分离并鉴定了 5 个化合物, 分别为人参皂苷-Rg₁、-Rg₂、-Rg₃、-Re、-Rb₁, 其中人参皂苷-Rg₃ 和-Rb₁ 为首次从野山参中获得。

关键词 野山参茎叶 人参皂苷 三萜皂苷

野山参为五加科人参属植物人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 的野生品种, 已

从该植物叶中分离鉴定了 5 种三萜皂苷成分^[1], 为进一步探索野山参地上部分的化学

* Address: Yin Jianyuan, Department of Organic Chemistry, Berhune Medical University, Changchun

尹建元 男, 助理研究员。1996 年毕业于白求恩医科大学获医学硕士学位。1996 年至今在白求恩医科大学有机化学教研室任教, 主要从事天然药物化学成分与生物活性研究。先后参加课题有: 人参皂提取新工艺, 人白介素 I 的药理学研究。人参皂提取新工艺分别获 1991 年长春第四届发明展览会二等奖, 1992 年西安全国发明展览会铜牌奖。已在国内发表论文 10 余篇。