

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-甲酰基糠基]-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。

成分,我们对野山参茎叶进行了系统研究,从其水煎物中分离出7个化合物,经光谱数据分析及理化常数测定鉴定了其中5个化合物,分别为人参皂苷-Rg₁、-Rg₂、-Rg₃、-Re、-Rb₁,人参皂苷-Rg₃(I)和-Rb₁(I)为首次从该植物获得,现报道化合物 I 及 II 的分离与结构鉴定。

化合物 I 对 Liebermann-Burchard 反应阳性,5%硫酸水解液经 TLC 检识有葡萄糖,苷元为人参二醇,50%醋酸水解液未检出葡萄糖,质谱显示含2个葡萄糖分子,¹³C NMR 无 δ 98 处信号,说明葡萄糖分子不接在 C₂₀ 位,¹H NMR 中2个糖端基信号 δ 4.73 和 5.18,二者偶合常数均大于7 Hz,并结合 IR ν 881 吸收,说明2个糖分子为 β 构型吡喃糖苷键。在¹³C NMR 谱中,归属于 C 的信号较原人参二醇出现在低场,而归属于 C₁₂ 的信号未见改变,说明2个葡萄糖分子应连在 C₃ 位,同时比较化合物 I 与原人参二醇碳谱发现:C₁₃、C₂₀、C₂₂ 分别向低场位移,而 C₁₆、C₁₇、C₂₁ 分别向高场位移,符合文献^[2]报道的 C₂₀ 位 R/S 异构体碳谱规律,证实 C₂₀ 位为 R 构型。化合物 I 鉴定为人参二醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1 \rightarrow 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 II 对 Liebermann-Burchard 反应阳性,5%硫酸水解液经 TLC 检识含葡萄糖,未见其它单糖,苷元为人参二醇,50%醋酸水解液含葡萄糖,¹³C NMR 谱中有 δ 98.37 处信号,说明 C₂₀ 位连有葡萄糖。质谱及碳谱都显示化合物 II 为4个葡萄糖分子皂苷,归属于 C₃ 的信号较原人参二醇出现在低场,而归属于 C₁₂ 的信号未见改变,说明 C₁₂ 位 OH 未成苷。且化合物 II 与人参皂苷-Rb₁ 对照品同板 TLC,Rf 值一致,且二者混合熔点不下降,证明化合物 II 为人参皂苷-Rb₁,即原人参二醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1 \rightarrow 2)- β -D-吡喃葡萄糖基-20-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

1 仪器与材料

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定(温度未

校正);比旋光度用 PERKIN-ELMER 241 Polarimeter 测定;IR 光谱用 Nicolet 5DX-FT 红外光谱仪测定;FAB-MS 用 VG-Quattro 质谱仪测定;NMR 谱用 Unity-400 型核磁共振仪测定。层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品;D₁₀₁ 大孔吸附树脂为南开大学化工厂产品;试剂均为分析纯。

野山参茎叶采自吉林省辉南县爱林野生动植物自然保护区,由抚松县高级农艺师许忠祥鉴定原植物。

2 提取与分离

干燥野山参茎叶剪碎,称取400 g,水煮6次,趁热过滤,合并水煮液,微火浓缩至1000 mL,加95%乙醇,使溶液含醇量为70%,充分搅拌后静置过夜,过滤得醇上清液,减压回收乙醇,加2000 mL 热水溶解,趁热滤除水不溶物,冷却后通过大孔吸附树脂,用水30%及70%乙醇依次洗脱,回收乙醇洗脱液得乙醇洗脱物48 g。取45 g 经硅胶柱层析,以洗脱剂(I):氯仿-甲醇-水(13:7:2 下层);(II):氧仿-甲醇-水(13:7:2)下层先后洗脱,得3个组份。组份1再经硅胶柱层析洗脱剂(I)份离和纯化得化合物 I (0.053%);组分3再经硅胶柱层析,洗脱剂(II)分离和纯化得化合物 II (0.011%)。

3 鉴定

化合物 I:白色粉末,mp 298°C~300°C,水、乙醇不溶解,吡啶中易溶, $[\alpha]_D^{20}$ -40°(c, 0.76, C₅D₅N)。FAB-MS m/z: 807 (M+Na)⁺,645(M+Ma-GLc)⁺,483(M+Na-2 \times GLc)⁺。IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3480(OH),1646(C=C),2960(ν_{CH_3}),2878(ν_{CH_3}),1487(δ CH₃),1076($\nu_{\text{C-O}}$),881(β -D 糖苷键)。¹H NMR (C₅D₅N) δ ppm: 0.62(3 H, s),0.79(3H,s),0.81(3 H, s),0.91(3 H,s),1.10(3 H,s),4.73(1 H, d, J=7.2 Hz,葡萄糖端基质子信号),5.18(1 H,d, J=7.6 Hz,葡萄糖端基质子信号),5.42(1 H,m, C₂₄-H)。¹³C NMR 数据见附表。

表 1 化合物 I、II 的 ¹³C NMR 数据(δppm)

C 位	苷 元		C 位	糖部分	
	I	II		I	II
1	39.26	39.64	C-3		
2	26.78	26.29	GLc-1	105.24	105.18
3	89.03	89.41	2	83.65	83.95
4	40.14	39.76	3	78.43	77.45
5	56.49	56.80	4	71.74	71.58
6	18.58	18.88	5	78.09	78.22
7	35.31	35.50	6	62.79	62.70
8	37.05	40.15	GLc-1'	106.25	105.60
9	50.51	50.68	2'	77.34	77.26
10	39.84	37.35	3'	78.28	78.80
11	32.33	31.17	4'	71.67	71.68
12	71.02	70.58	5'	78.08	78.32
13	49.36	49.97	6'	62.89	62.82
14	51.75	51.86	C-20		
15	31.56	31.32	GLc-1		98.37
16	26.77	27.11	2		75.15
17	51.91	53.66	3		78.32
18	16.54	16.47	4		71.56
19	15.97	16.26	5		77.06
20	73.10	83.95	6		72.88
21	22.94	26.76	GLc-1'		106.17
22	43.41	36.63	2'		75.06
23	22.77	23.62	3'		78.20
24	126.19	126.40	4'		71.50
25	130.92	131.46	5'		78.42
26	25.99	26.02	6'		62.91
27	17.71	17.89			
28	28.26	28.57			
29	16.47	16.74			
30	17.45	17.45			

I : 在 C₅D₅N 中测定

II : 在 CD₃OD 中测定

化合物 II : 白色粉末, mp 197°C ~ 200°C, [α]_D²⁰ + 5°(c, 0.15, MeOH)。FAB-MS m/z: 1 131 (M+Na)⁺, 969 (M+Na-Glc)⁺, 807 (M⁺Na-2×Glc)⁺。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 409 (OH), 2 938 (ν_{CH₂}), 1 651 (C=C), 1 391 (δCH₃), 1 082 (ν_{C-O}), 892 (β-D 糖苷键)。¹H NMR (CD₃OD) δ ppm: 0.59 (3H, s), 0.74 (3H, s), 0.76 (3H, s), 0.89 (3H, s), 1.07 (3H, s), 4.66 (1H, d, J=7.6 Hz), 4.77 (1H, d, J=7.6 Hz), 4.92 (1H, d, J=7.6 Hz), 5.17 (1H, d, J=7.6 Hz), 以上 4 个信号为葡萄糖端基质子信号, 5.38 (1H, m, C₂₄-H)。¹³C NMR 数据见附表 1。

参 考 文 献

- 1 李 静, 等. 中草药, 1996; 27(11): 647
- 2 Asakawa J, et al. Tetrahedron, 1997; 33: 1935
(1997-08-13 收稿)

河南鼠尾草化学成分的研究

同济医科大学药学院(武汉 430030)

蔡亚玲*

湖北中医学院药理学系

刘焱文 谭文界 吴和珍

英国 Portsmouth 大学

杨明河

河南鼠尾草 *Salvia honania* L. H. Bailey 系唇形科鼠尾草属植物, 主要分布在湖北、河南两省, 是一种民间常用草药, 其功效为活血调经, 祛瘀止痛。

将河南鼠尾草的丙酮提取物经氯仿-水分配所得氯仿提取物, 进行离心薄层层析及制备薄层层析, 分得 3 个化合物, 经鉴定分别为丹参酮- II A、隐丹参酮和 β-谷甾醇。所有成分均系首次从该植物中分得。

1 仪器与试剂

熔点系用 XRC-1 显微熔点仪测定, 未校正。紫外光谱用 Shimadzu UV-2100 仪测定。红外光谱用 NICOLET FT-IR 710 仪测定。核磁共振谱用 JEOL-270 MHz 仪测定。质谱用 JEOLD 300 仪测定。离心薄层层析仪为 LBC-1 型。层析用硅胶为青岛海洋化工厂出产。所用试剂均为国产分析纯。

2 提取和分离

河南鼠尾草干粉(1 kg)用工业丙酮渗漉, 所得渗漉液减压浓缩至干, 将其进行氯仿-水(1:1)分配, 得氯仿提取物 41 g。将氯仿提取物经离心薄层层析分离, 得化合物 I、化合物 II 和化合物 III。

3 鉴定

丹参酮- II_A(I): mp 203 °C ~ 203 °C, UV λ_{max}^{EtOH} nm(log ε): 224(4.41), 250(sh, 4.36), 268(4.49), 350(3.30), 456(3.84); IR (KBr) cm⁻¹: 2 925, 1 693, 1 670, 1 583, 1 536, 1 460, 1 428, 1 381, 1 325, 1 284, 1 192, 1 159, 1 143, 958, 913, 835, 794; ¹H-MNR (CDCl₃, TMS) δ ppm: 1.31 (6H, s), 1.66 (2H, m), 1.80 (2H, m), 2.28 (3H, s), 3.19 (2H, t, J=7),

(下转第 738 页)

* 蔡亚玲, 硕士, 1997 年毕业于湖北中医学院药理学系, 天然药物化学专业, 现就职于同济医科大学药学院, 助教。