

物 (300 mg), Fr21 ~ 24 经 Sephadex-LH 20 纯化得化合物 (5 mg), Fr5 ~ 8 经硅胶柱层析, 石油醚-丙酮 (95 : 5) 洗脱得化合物 (100 mg), Fr30 ~ 35 经脱色处理得化合物 (20 mg), Fr41 ~ 44 经中压柱层析, 氯仿-甲醇-水梯度洗脱, 收集 60 个流份, Fr25 ~ 30 得化合物 (70 mg), Fr40 ~ 45 经重结晶得化合物 (10 mg)。

3 鉴定

化合物 : 白色粉末, mp 102 ~ 103 , IR、¹HNMNR 数据与文献^[2]中天师酸的数据完全一致, 同时与已知样品在多个系统中 TLC(Rf 值)一致, 混合熔点不下降, 故鉴定 为天师酸。

化合物 : 淡黄色粉末, mp 244 ~ 245 , IR、¹H、¹³CNMR 数据与文献^[3]尿嘧啶的一致, 同时与已知样品在相同条件下 TLC(Rf 值)和 IR 值一致, 故鉴定为尿嘧啶。

化合物 : 无色片晶, mp 131 ~ 132 , IR、EIMS 数据与文献^[4]报道一致, 故鉴定 为桂皮酸。

化合物 : 无色片晶, mp 53 ~ 54 , 不溶于水, 但可溶于 NaHCO₃ 水溶液。EIMS m/z (%) : 256 (M⁺, 21.3), 227 (4.2), 213 (16.3), 199 (5.1), 185 (11.3), 171 (11.6), 157 (11.7), 143 (6.8), 129 (33.3) 为典型连续丢失 CH₂ 的特征, 故推定此化合物为棕榈酸。

化合物 : 无色针晶, mp 137 ~ 138 , 经与已知样品在相同条件下 TLC(Rf 值)和 IR 谱均一致, 故推定 为 β-谷甾醇。

化合物 : 白色粉末, mp 282 ~ 283 , 经与已知样品在相同条件下 TLC(Rf 值)和 IR 谱均一致, 故推定 为 β-谷甾醇-3-O-葡萄糖苷。

参考文献

- 1 中华人民共和国药典(一部). 1995: 87
- 2 陈雪松, 陈迪华, 斯建勇, 等. 药学学报, 2000, 35(3): 198
- 3 肖志艳. 中国协和医科大学硕士论文集. 北京. 1999: 28
- 4 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1985: 218

(1999-12-21 收稿)

西洋参花蕾皂苷的分离与鉴定

白求恩医科大学(长春 130021) 唐纪琳* 李 静 卫永弟

摘 要 从西洋参花蕾分离并鉴定了 5 个化合物, 分别为人参皂苷-Rg₂, -Re, -Rb₃, 20(R)-人参皂苷-Rg₃ 和 24(R)-拟人参皂苷-F₁₁, 皆为首次从西洋参花蕾中获得。

关键词 西洋参 西洋参花蕾 人参皂苷

西洋参 *Panax quinquefolium* L. 系五加科人参属植物, 为名贵药材, 治肺虚、久咳、失血、咽干、口渴、烦热劳倦^[1,2]。目前人们对西洋参进行了广泛的研究^[3], 但有关西洋参花蕾皂苷单体的分离和鉴定尚未见报道。我们首先从西洋参花蕾中分离并经光谱数据分析及理化常数测定鉴定出 5 种人参皂苷, 分别为人参皂苷-Rg₂, -Re, -Rb₃, 20(R)-人参皂苷-Rg₃ 和 24(R)-拟人参皂苷-F₁₁。

1 仪器与材料

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定, 未校正。红外光谱用 Nicolet 50DX-FT 型红外光谱仪测定。质谱用 VG-Quattro 质谱仪测定。核磁共振光谱用 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。D4020 型大孔树脂为南开大学化工厂产品,

试剂均为分析纯。

西洋参花蕾采自吉林省通化县, 由通化师范学院中药教研室主任于俊林副教授鉴定原植物。

2 提取与分离

称取干燥西洋参花蕾 650 g, 用 70% 乙醇加热回流 3 h, 提取 3 次, 合并乙醇液, 回收乙醇, 再加水稀释后过大孔吸附树脂, 水洗至无糖。以 40%, 60%, 80%, 95% 乙醇洗脱, 回收乙醇。再用甲醇、丙酮精制, 共得总皂苷 51 g。用硅胶干法装柱, 样品加少量甲醇溶解同时拌少量硅胶, 挥散溶剂后加于柱上。取 80% 乙醇部分皂苷, 经硅胶柱层析, 以洗脱剂 () : CHCl₃-MeOH-AcOEt-H₂O (2 : 2 : 4 : 1 下层) 洗脱得到 ; 取 60% 乙醇部分皂苷经硅胶柱层析, 以洗脱剂 () 洗脱得到化合物 , 和 。取

* Address: Tang Jilin, Berhune University of Medical Sciences, Changchun
唐纪琳 硕士, 1999 年毕业于白求恩医科大学药物化学专业。

40% 乙醇部分皂苷经硅胶柱层析, 以洗脱剂() CHCl₃-MeOH-H₂O (65 : 35 : 10 下层) 和洗脱剂 () : *n*-BuOH-AcOEt-H₂O (4 : 1 : 2 上层) 洗脱得到化合物。

3 鉴定

化合物 : 白色粉末, mp 298.5 ~ 300.5 , Liebermann-Burchard、Molish 反应阳性。5% H₂SO₄ 全水解得到葡萄糖, 以 TLC 检出配基为原人参二醇。IR(KBr) cm⁻¹: 3 475(OH), 1 646(C=C), 884(β -D-吡喃糖)。FAB-MS *m/z*: 807(M+Na)⁺ 表明分子量为 784。¹HNMR (C₅D₅N) δ : 4.74(1H, d, J = 7.6 Hz) 和 5.18(1H, d, J = 7.2 Hz) 为 2 个糖端基氢信号。¹³CNMR 数据(见表 1) 与文献报道一致^[4]。与对照品人参皂苷-Rg₃ 共薄层, R_f 值一致, 混熔点

不下降, 故鉴定 为 20(R)-原人参二醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1-2)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 : 白色粉末, mp 186 ~ 188 , Liebermann-Burchard、Molish 反应阳性。5% H₂SO₄ 全水解检出葡萄糖和鼠李糖, 用 TLC 检出配基为原人参三醇。IR(KBr) cm⁻¹: 3 400(OH), 2 930(CH₂), 1 660(C=C), 890(β -D-吡喃糖)。FAB-MS *m/z*: 807(M+Na)⁺ 表明分子量为 784。¹HNMR (C₅D₅N) δ : 4.74(1H, d, J = 7.6 Hz) 和 5.18(1H, d, J = 7.2 Hz) 为葡萄糖和鼠李糖的端基氢信号。¹³CNMR 数据(见表 1) 与文献报道一致^[2]。与对照品人参皂苷-Rg₂ 共薄层, R_f 值完全一致, 混熔点不下降, 故鉴定 为 20(S)-原人参三醇-6-O- α -L-吡喃葡萄糖基(1-2)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

表 1 化合物 ~ 的¹³CNMR 数据(δ)

C 位						C 位				
1	39.27	40.01	39.41	40.20	39.42	3-glc-1	105.23			104.91
2	26.80	27.82	27.51	27.54	26.72	-2	83.66			83.00
3	89.13	78.58	78.11	78.57	89.08	-3	78.10			77.61
4	40.16	40.43	39.78	39.78	39.71	-4	71.74			71.62
5	56.52	61.32	60.73	60.67	56.53	-5	78.08			77.32
6	18.71	78.08	74.01	74.58	18.41	-6	62.80			62.81
7	35.32	45.78	45.78	45.68	35.09	-1	106.20			105.61
8	37.15	41.12	40.91	41.06	40.10	-2	77.33			76.82
9	50.55	50.09	49.92	49.93	50.20	-3	77.35			78.72
10	39.88	39.76	39.43	39.42	37.05	-4	71.75			71.65
11	32.23	32.25	31.82	30.56	30.78	-5	78.06			78.03
12	70.98	71.30	71.05	70.33	70.21	-6	62.81			62.71
13	49.38	48.95	48.13	48.79	49.55	6-glc-1	101.81	101.51	101.52	
14	51.80	51.88	52.02	51.23	51.52	-2	79.43	79.11	79.13	
15	31.76	30.08	31.60	30.55	30.86	-3	78.62	78.01	78.06	
16	26.81	26.91	25.23	26.65	26.73	-4	72.31	72.02	72.01	
17	51.92	54.67	49.27	51.62	51.72	-5	78.62	78.03	78.01	
18	16.58	17.89	17.72	17.43	16.20	-6	63.43	63.02	62.13	
19	16.01	17.84	17.41	17.39	16.21	6-Rha-1	101.80	101.62	101.82	
20	73.08	72.91	86.45	83.19	83.52	-2	72.82	72.34	72.15	
21	22.98	26.86	26.80	22.43	22.31	-3	72.61	72.06	72.18	
22	43.46	35.45	32.56	35.78	36.22	-4	74.23	73.89	73.83	
23	22.95	23.05	28.67	23.25	23.11	-5	69.62	69.18	69.31	
24	126.18	126.36	85.73	125.67	125.91	-6	18.91	18.62	18.63	
25	130.88	130.72	70.22	130.92	130.92	20-glc-1			98.12	97.91
26	25.89	25.84	27.03	25.73	25.67	-2			75.05	94.82
27	17.43	17.88	27.52	17.72	17.91	-3			79.19	78.00
28	28.25	31.67	31.95	32.05	28.12	-4			71.08	71.51
29	16.46	17.28	16.78	17.13	16.45	-5			78.38	76.62
30	17.43	17.47	18.02	17.02	17.53	-6			62.67	69.82
						20-xy-1				105.21
						-2				74.22
						-3				78.84
						-4				70.82
						-5				66.42

在 C₅D₅N 中测定

化合物 : 白色粉末, mp 208 ~ 309.5 ,

Liebermann-Burchard、Molish 反应阳性。5%

H₂SO₄ 全水解检出葡萄糖和鼠李糖。IR (KBr) cm⁻¹: 3 419 (OH), 1 078, 1 050 (C-O), 890 (β -D-吡喃糖)。FAB-MS m/z: 823 (M + Na)⁺ 表明分子量为 800。¹H NMR (C₅D₅N) δ : 4.52 (1H, d, J = 7.6 Hz) 和 5.16 (1H, d, J = 2 Hz) 为葡萄糖和鼠李糖的端基氢信号。¹³C NMR 数据 (见表 1) 与文献报道一致^[5]。与对照品拟人皂苷-F₁₁ 共薄层, R_f 值完全一致, 混熔点不下降, 故鉴定为 6-O- α -L-吡喃鼠李糖基(1 2)- β -D-吡喃葡萄糖基-达玛-20(24)-环氧-3 β , 6 α , 12 β -25-四醇。

化合物: 白色粉末, mp 199.5 ~ 202.0, Liebermann-Burchard、Molish 反应阳性。5% H₂SO₄ 全水解检出葡萄糖和鼠李糖, 配基为原人参三醇。IR (KBr) cm⁻¹: 3 360 (OH), 1 660 (C=C), 1 085 (C-O), 890 (β -D-吡喃糖)。FAB-MS m/z: 969 (M + Na)⁺ 表明分子量为 946。¹H NMR (C₅D₅N) δ : 4.54 (1H, d, J = 7.6 Hz), 5.10 (1H, d, J = 7.4 Hz) 和 5.18 (1H, d, J = 2 Hz) 分别为两个葡萄糖和一个鼠李糖的端基氢信号。¹³C NMR 数据 (见表 1) 与文献报道一致^[2]。与对照品人参皂苷-Re 共薄层, R_f 值完全一致, 混熔点不下降, 故鉴定为 20(S) 原人参三醇-6-O- α -L-吡喃鼠李糖基(1 2)- β -D-吡喃葡萄糖基-20-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

糖基-20-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物: 白色粉末, mp 193.5 ~ 196.0, Liebermann-Burchard、Molish 反应阳性。5% H₂SO₄ 全水解得到葡萄糖和木糖, 以 TLC 检出配基为原人参二醇。IR (KBr) cm⁻¹: 3 426 (OH), 1 634 (C=C), 1 050 (C-O), 890 (β -D-吡喃糖)。FAB-MS m/z: 1 101 (M + Na)⁺ 表明分子量为 1 078。¹H NMR (C₅D₅N) δ : 4.72 (1H, d, J = 7.3 Hz), 4.90 (1H, d, J = 7.5 Hz), 5.18 (1H, d, J = 7.1 Hz) 和 5.35 (1H, d, J = 7.2 Hz) 为四个糖端基氢信号。¹³C NMR 数据 (见表 1) 与文献报道一致^[2]。与对照品人参皂苷-Rb₃ 共薄层, R_f 值一致, 混熔点不下降, 故鉴定为 20(S) 原人参二醇-3-O- β -D-吡喃鼠李糖基(1 2)- β -D-吡喃葡萄糖基-20-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海科技出版社, 1975: 850
- 2 王本祥. 新编中药学辞典. 天津: 天津科技出版社, 1996: 452
- 3 肖培根, 徐景达, 张宝恒, 等. 中西医结合杂志, 1990, 10(1): 11
- 4 尹建元, 李静, 卫永弟. 中草药, 1998, 29(11): 731
- 5 Osamu Tanaka, Shoji Yahara. Phytochemistry, 1978, 17: 1353

(1999-11-11 收稿)

蛇足石杉生物碱成分的研究()

军事医学科学院毒物药物研究所(北京 100850) 袁珊琴* 赵毅民

摘要 从石杉科植物蛇足石杉中分离出二个生物碱, 经光谱鉴定分别为 6- β -羟基石杉碱甲和马尾杉碱 N。这两个化合物均首次从该植物中得到。生物实验初步结果表明, 6- β -羟基石杉碱甲为又一个强效胆碱酯酶抑制剂, 其毒性低于石杉碱甲, 而对电鳗 AChE 的抑制作用比石杉碱甲强约 4 倍。

关键词 蛇足石杉 6- β -羟基石杉碱甲 马尾杉碱 N 胆碱酯酶抑制剂

我们曾从蕨类植物蛇足石杉和同科植物华南马尾杉中分得一个强效胆碱酯酶抑制剂福定碱^[1]即石杉碱甲^[2], 经临床证明, 其对重症肌无力和老年性健忘症、痴呆症有肯定的疗效, 此药现已开发用于治疗老年性痴呆症。为综合利用此植物资源, 进一步寻找生物活性成分, 曾从蛇足石杉中先后分得 10 个生物碱成分^[3~5], 但药理作用均不理想。近年来, 在开发石杉碱甲的过程中, 我们从该植物中又分得二个生物碱单体(碱 和), 经光谱鉴定分别为 6- β -羟基石杉碱甲和马尾杉碱 N。这两化合物均为首次从该

植物中分得。生物实验初步表明: 6- β -羟基石杉碱甲是继石杉碱甲后分得的又一个强效胆碱酯酶抑制剂, 其对电鳗 AChE 的抑制作用比石杉碱甲强约 4 倍, 而毒性低于石杉碱甲, 进一步的药理作用正在研究中。碱 、 的化学结构式见图 1。

碱 为白色针状结晶, 分子式 C₁₅H₁₈N₂O₂, 分子量 258.136 8。IR (KBr) cm⁻¹ (3 159, 1 650, 1 594, 1 555); UV_{max} nm (231.8, 313.0) 和¹H NMR (δ : 7.90, 6.43 each 1H, d, J = 9.5 Hz) 表明分子中存在邻位双取代的 α -吡啶酮环外尚含二个孤立双键, 结合由

* Address: Yuan Shanqin, Institute of Pharmacology and Toxicology, Academy of Military Medical Sciences, Beijing