

丹参素钠碳氢信号的归属

魏 峰, 王双明, 黄芝娟, 叶正良*

(天津天士力集团现代中药研究所, 天津 300402)

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)12-1072-02

丹参素(salvianic acid A)是丹参注射液及其它丹参制剂中的有效成分,其钠盐是定性和定量的对照品,但是,丹参素钠的碳谱数据至今未见报道。本文提供了丹参素钠的碳谱数据,并对碳氢信号进行了归属。

1 仪器与试剂

熔点用 Yanagimoto 显微熔点测定仪测定(温度计未校正)。N-FAB-MS 用 KYKY-ZHP-5 型质谱仪测定。核磁共振谱用 Varian INOVA-600 型磁共振仪测定, TMS 为内标, 甲醇为溶剂。Sephadex-LH-20 为 Pharmacia 公司生产, 层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产, 其它试剂均为分析纯。

2 提取与分离

取丹参(*Salvia miltiorrhiza* Bge.) 的干燥根 3

表 1 丹参素钠的¹H, ¹³CNMR 光谱数据(CD₃OD)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
¹³ CNMR	131.9	117.7	144.5	145.8	116.0	121.9	41.9	74.8	180.9
¹ HNMR		6.73			6.65	6.59	2.63	4.04	
							2.96		

根据¹³CNMR 谱和 DEPT 谱, 可知该化合物有 9 个碳(δ 180.9, 145.8, 144.5, 131.9, 121.9, 117.7, 116.0, 74.8, 41.9), δ 180.9 是羰基碳信号, δ 145.8, 144.5, 131.9, 121.9, 117.7, 116.0 是苯环上的碳信号, 其中 δ 145.8, 144.5 是连氧的季碳信号, δ 131.9 是连碳的季碳信号; δ 74.8 是连氧的 CH 碳信号, δ 41.9 是 CH₂ 碳信号。N-FAB-MS 显示其分子量为 220(M⁺ + H), 故分子式应该是 C₉H₉O₅Na, 由于是已知化合物, 故初步认定为丹参素钠。

在¹HNMR 谱中, δ 6.73 是苯环的 H-C₂, 和 H-C₆ 间偶, 使 H-C₂ 呈双峰, J = 1.99 Hz; δ 6.65 是苯环的 H-C₅, 和 H-C₆ 邻偶, 使 H-C₅ 呈双峰, J = 7.98 Hz; δ 6.59 是苯环的 H-C₆, 和 H-C₂ 间偶, 和 H-C₅ 邻偶, 使 H-C₆ 呈四重峰, J₁ = 1.99 Hz, J₂ = 8.13 Hz; δ 4.04 是 H-C₈, 和 C₇ 上两个不同性质氢偶合, 使 H-

kg, 加水煮 2 次, 过滤, 合并滤液, 浓缩至稠膏状, 加入乙醇至溶液含醇量为 80%, 冷藏过滤, 滤液浓缩至浸膏状。取丹参加水溶解, 过滤除去不溶物, 用醋酸乙酯萃取水溶液, 回收醋酸乙酯溶液得醋酸乙酯膏。将醋酸乙酯膏适量进行硅胶柱层, 用氯仿-丙酮-甲酸不同比例洗脱, 收集第 53 馏份, 将此馏份过 Sephadex LH-20 层析柱, 得丹参素纯品。将丹参素纯品溶于乙醇, 用 NaHCO₃ 调 pH 值, 回收乙醇至少量, 室温放置便析出色针状结晶, 此结晶是丹参素钠盐。

3 结构鉴定

该化合物为钠盐, 白色针状结晶, mp 256.3 ~ 257.8, 溶于甲醇、水, 不溶于氯仿、乙醚。丹参素钠的¹H, ¹³CNMR 光谱数据见表 1。

C₈ 呈四重峰, J₁ = 3.38 Hz, J₂ = 8.21 Hz。 δ 2.96, 2.63 是 C₇ 上的两个不同性质的氢, 两个氢之间有偶, J = 13.96 Hz, 还和 H-C₈ 有邻偶, 使 C₇ 上的两个氢分别呈四重峰, 其中一个氢的偶合常数 J₁ = 3.38 Hz, 另外一个氢的偶合常数 J₂ = 8.29 Hz。文献 [张德成. 丹参水溶性有效成分的研究[J]. 中成药研究, 1982, (1): 24-25.] 中报道的丹参素钠¹HNMR 谱数据和本文中的数据近似, 文献中¹HNMR 谱用的溶剂是 D₂O, 本文中用的是 CD₃OD。

根据 HSQC 谱, 可以对碳氢信号进行关联, H-2 (δ 17.7, 6.73), H-5 (δ 116.0, 6.65), H-6 (δ 121.9, 6.59), H-7 (δ 41.9, 2.96, 2.63), H-8 (δ 74.8, 4.04)。在 HMBC 谱中, 8 位碳上的 H 和 C₇、C₁、C₉ 相偶合, 2 位碳上的 H 和 C₇、C₆、C₃ 相偶合, 5 位碳上的 H 和 C₇、C₁、C₄ 相偶合, 6 位碳上的 H 和 C₇、C₂ 相偶合, 7

* 收稿日期: 2001-06-30

作者简介: 魏 峰(1960-), 男, 哈尔滨人。1993 年毕业于北京大学药学院, 获博士学位。1993 ~ 1995 年, 在沈阳药科大学天然药物化学教研室做博士后研究工作, 主要从事中草药水溶性化学成分中提取分离及结构鉴定。

位碳上的 H 和 C₈、C₂、C₆、C₁、C₉ 相偶合。DQCOSY 谱显示, 5 位和 6 位碳上的 H 偶合, 8 位和 7 位碳上的 H 偶合, 7 位碳上的两个 H 偶合。

致谢: 军事医学科学院仪器测试中心代测核磁共振光谱, 中科院化学所质谱室测质谱。

秦皮化学成分的研究

刘丽梅, 陈琳, 王瑞海, 吴萍*

(中国中医研究院基础理论研究所, 北京 100700)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)12-1073-03

秦皮为常用中药, 始载于《淮南子》, 《神农本草经》列为上品。中国药典(2000年版)规定秦皮为木犀科植物苦枥白蜡树 *Fraxinus rhynchophylla* Hance、白蜡树 *F. chinensis* Roxb.、尖叶白蜡树 *F. szaboana* Lingelsh. 或宿柱白蜡树 *F. stylosa* Lingelsh. 的干燥枝皮或干皮。苦、涩、寒。归肝、胆、大肠经。具有清热燥湿, 收涩, 明目的功能。用于热痢、泄泻, 赤白带下, 目赤肿痛, 目生翳膜。现代药理实验表明, 秦皮具有抗菌、消炎、镇静、镇痛、利尿、镇咳、祛痰和平喘等作用, 另外对心血管系统、消化系统也有影响。我们从苦枥白蜡树树皮中分离到 2 个化合物, 秦皮乙素() 和秦皮素(), 秦皮素为首次从该植物中分得, 并首次对秦皮素的¹³CNMR 谱数据进行了归属。

1 仪器与材料

熔点用 XT_{4A} 型显微熔点测定仪(温度计未校正), 核磁共振谱用 Varian INOVA-600 型核磁共振仪测定, TMS 为内标, 甲醇为溶剂, 质谱用 Zab-spec Tofspec Platform-ESI 型质谱仪测定, 色谱用硅胶为青岛海洋化工厂生产。

苦枥白蜡树采自黑龙江省五常县, 由中国中医研究院中药研究所谢宗万研究员鉴定为 *Fraxinus rhynchophylla* Hance。

2 提取与分离

取苦枥白蜡树的干燥树皮 2.5 kg, 粉碎后用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 4 h, 过滤, 合并滤液, 浓缩至稠膏状, 加水稀释, 用醋酸乙酯和正丁醇分别萃取, 回收醋酸乙酯溶液得醋酸乙酯干膏。将醋酸乙

酯膏适量进行硅胶柱层析, 用氯仿-甲醇-甲酸不同比例洗脱, 收集第 15~16 份和 19~20 份, 分别回收至干。用 50% 乙醇溶解, 过滤, 除去不溶物, 回收至少量, 放于冰箱中析出结晶, 从第 19~20 份得秦皮乙素的黄色结晶(晶), 从第 15~16 份得秦皮素的土黄色结晶(晶)。

3 结构鉴定

晶 : 黄色结晶, mp 270 ~ 272 。FAB-MS 显示其分子量为 178(M⁺ - H), ¹³CNMR 谱显示该化合物有 9 个碳(δ164.3, 152.0, 146.0, 144.6, 113.0, 112.8, 112.5, 103.6), δ164.3 是羰基碳信号。¹HNMR 谱显示化合物有 4 个氢(δ7.77, d, 1H, J=8.00 Hz; 6.17, d, 1H, J=9.60 Hz; 6.92, s, 1H; 6.74, s, 1H)。以上数据和文献(陈德昌. 中药化学对照品工作手册[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1999.) 报道的秦皮乙素的数据相同, 故晶 为秦皮乙素。晶 的¹H, ¹³CNMR 光谱数据见表 1。

晶 : 土黄色结晶, mp 227 ~ 228 。FAB-MS 显示其分子量为 208(M⁺ - H), ¹³CNMR 谱显示该化合物有 10 个碳(δ163.7, 147.0, 146.7, 140.7, 140.6, 134.0, 112.7, 112.1, 101.0, 56.8), δ163.7 是羰基碳信号, 56.8 是甲氧基碳信号。¹HNMR 谱显示该化合物母核上有 3 个氢(δ7.80, d, 1H, J=9.60 Hz; 6.67, s, 1H; 6.18, d, 1H, J=9.60 Hz), 甲氧基上有 3 个氢(δ3.87)。晶 的¹H, ¹³CNMR 光谱数据见表 1。

根据 HSQC 谱可知, δ12.7 的碳和 δ6.18 的氢相连, δ146.7 的碳和 δ7.80 的氢相连, δ101.0 的碳

* 收稿日期: 2001-07-28

基金项目: 国家重点科技攻关项目(编号: 99-929-01-24-8)

作者简介: 刘丽梅(1965-), 女, 哈尔滨人, 助理研究员。1988 年毕业于黑龙江中医药大学药学院, 获学士学位。主要从事中草药化学成分及制剂工艺研究。