

# 人参果中一对构型异构体的分离与鉴定

于明, 赵余庆\*

(辽宁中医学院, 辽宁 沈阳 110032)

人参果为五加科植物人参 *Panax ginseng* C. A. Meyer 的成熟果实。由于其具有高含量的人参皂苷和显著的生理活性, 引起了国内外学者的广泛重视和研究。目前, 已从人参果中分离鉴定出人参皂苷 Rb<sub>1</sub>, Rb<sub>3</sub>, Re, Rd, Rg<sub>1</sub>, 20(S)-Rg<sub>3</sub>, 20(R)-Rg<sub>3</sub>, 20(R)-Rg<sub>3</sub>, Rh<sub>1</sub>, 20(R)-Rh<sub>2</sub> 和 20(R) 原人参三醇、胡萝卜苷、β-谷甾醇等成分<sup>[1~3]</sup>。本文通过对吉林靖宇县产人参果的化学研究从中分得 20(R)-原人参三醇和 20(S)-原人参三醇, 二者为一对构型异构体, 后者系首次自人参果中分得。

## 1 仪器和试剂

Bruker ARX-300 核磁共振仪; Bruker IFS-55 红外分光光度计 (KBr 法); X-4 数字显示显微熔点测定仪 (温度计未校正); 柱层析与薄层层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品; D<sub>101</sub> 大孔吸附树脂为天津友昌工贸有限公司产品; 溶剂系统: (1) 氯仿-甲醇-乙酸乙酯-水 (2: 2: 4: 1, 下层), (2) 氯仿-甲醇 (95: 5)。

## 2 提取与分离

取 10 kg 人参鲜果, 加水搓取种子, 收集果浆, 过滤, 所得人参果汁通过 D<sub>101</sub> 大孔吸附树脂柱, 依次用水和乙醇洗脱, 收集乙醇洗脱液, 回收乙醇, 得人参果总皂苷粗品。将上述人参果总皂苷粗品依次用石油醚、乙醚、乙酸乙酯、正丁醇超声提取, 回收溶剂, 合并乙酸乙酯和正丁醇提取部分, 共 13.4 g。取硅胶 1 500 g, 在硅胶柱 (8 cm×100 cm) 上以溶剂系统 (1) 洗脱, 每流份 250 mL, 经 TLC 检查后合并 1~10 流份, 回收溶剂, 得组分 I (2 g)。组分 I 再经硅胶干柱 (4 cm×50 cm) 层析, 以溶剂系统 (2) 上行展开, 得化合物 I 和化合物 II。

## 3 鉴定

化合物 I 为无色针晶 (甲醇), mp 261 °C~263 °C, Molish 反应阴性。IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3 400 (OH), 2 870, 2 840 (C-H, CH), 1 640 (C=C), 1 460, 1 370 (C-H, CH) 1 090, 1 030 (C-O)。在 <sup>13</sup>CNMR 谱中, 无糖的端基碳信号存在, 并显示出 4 个羟基碳的共

振信号 (δ 78.4, 67.8, 70.9, 73.0), 与二醇组人参皂苷元的碳谱比较<sup>[4]</sup>, 化学位移 67.8 应归属 C-6 信号, 因 C-5 的化学位移大于 60 (61.8), 提示其为三醇组皂苷元。再根据 C-17, C-21, C-22 的化学位移 (δ 50.7, 22.7, 43.3) 确定 C-20 为 R 构型<sup>[4]</sup>。以上碳谱数据 (表 1) 与文献<sup>[5]</sup>报道 20(R)-原人参三醇的碳谱数据基本一致。与已知品的 IR 和薄层 Rf 值对照, 二者基本一致, 混熔点不下降。故确定化合物 I 为 20(R)-原人参三醇 [20(R)-protopanaxatriol, 20(R)-PPT]。

表 1 化合物 I、II 和 20(R)-PPT, 20(S)-PPT 的 <sup>13</sup>CNMR 数据 (δ, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)

位置	20(R)-PPT	20(S)-PPT	I	II
C <sub>1</sub>	39.5	39.2	39.4	39.4
C <sub>2</sub>	27.8	28.0	28.2	28.1
C <sub>3</sub>	78.5	78.3	78.4	78.4
C <sub>4</sub>	40.2	40.2	40.4	40.2
C <sub>5</sub>	61.3	61.7	61.8	61.8
C <sub>6</sub>	67.8	67.6	67.8	67.8
C <sub>7</sub>	47.6	47.4	47.6	47.6
C <sub>8</sub>	41.0	41.1	41.2	41.2
C <sub>9</sub>	50.0	50.1	50.1	50.2
C <sub>10</sub>	39.5	39.3	39.4	39.4
C <sub>11</sub>	32.0	31.9	32.2	32.1
C <sub>12</sub>	70.8	70.9	70.9	71.0
C <sub>13</sub>	48.7	48.1	48.9	48.3
C <sub>14</sub>	51.5	51.6	51.7	51.7
C <sub>15</sub>	31.5	31.3	31.5	31.4
C <sub>16</sub>	26.6	26.8	26.7	26.9
C <sub>17</sub>	50.5	54.6	50.7	54.8
C <sub>18</sub>	17.3	17.5	17.5	17.6
C <sub>19</sub>	17.6	17.4	17.7	17.5
C <sub>20</sub>	73.1	72.9	73.0	73.0
C <sub>21</sub>	22.6	26.9	22.7	26.9
C <sub>22</sub>	43.1	35.7	43.3	35.9
C <sub>23</sub>	22.6	22.9	22.6	23.0
C <sub>24</sub>	125.9	126.2	126.1	126.3
C <sub>25</sub>	130.7	130.6	130.8	130.8
C <sub>26</sub>	25.8	25.8	25.8	25.8
C <sub>27</sub>	17.6	17.7	17.6	17.7
C <sub>28</sub>	31.6	31.9	31.9	32.0
C <sub>29</sub>	16.3	16.4	16.5	16.5
C <sub>30</sub>	17.1	17.0	17.4	17.1

化合物 II 为白色结晶性粉末 (氯仿-甲醇), mp

\* 收稿日期: 2002-01-22

作者简介: 于明 (1970-), 女, 辽宁中医学院 99 级硕士研究生, 研究方向为中药、天然药物中活性成分的化学研究。Tel (024) 86218025

242℃~244℃, Molish 反应阴性。<sup>13</sup>CNMR 谱数据与化合物 I 十分相近,即无糖碳信号并有 4 个羟基碳信号存在,提示为三醇组皂苷元。碳谱数据(表 1)与 20(R)-原人参三醇比较, C-13(-0.6), C-16(+0.2), C-17(+4.1), C-21(+4.2), C-22(-7.4)的化学位移有所不同,符合 20(S)型规律,与文献<sup>[6]</sup>报道 20(S)原人参三醇的碳谱数据基本一致。与已知品的薄层 Rf 值对照,二者基本一致,混熔点不下降,故确定化合物 II 为 20(S)-原人参三醇 [20(S)-protopanaxatriol, 20(S)-PPT]

#### 参考文献:

- [1] 徐绥绪,张国刚,陈英杰,等. 人参化学成分的研究[J]. 沈阳药学院学报, 1988, 5(1): 59.
- [2] 赵余庆,袁昌鲁,吕浩然. 人参果中抗癌活性成分 20(R)-人参皂苷-Rh<sub>2</sub> 的分离与鉴定[J]. 中国中药杂志, 1991, 16(11): 678-679.
- [3] 赵余庆,袁昌鲁,吕浩然. 人参果化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 1993, 18(5): 296-297.
- [4] 吕俊俊,徐绥绪. 人参皂苷的化学研究方法[J]. 沈阳药学院学报, 1985, 2(1): 64-80.
- [5] 陈英杰,徐绥绪,马启凤,等. 人参叶微量新成分的研究[J]. 药理学学报, 1987, 22(9): 685-689.
- [6] 徐绥绪,王乃利,李英辉. 中国红参化学成分的研究[J]. 药理学学报, 1986, 21(5): 356-360.

## 贵州蜂胶中的有机酸成分研究

贺峥嵘<sup>1</sup>,潘卫东<sup>1</sup>,卢玉振<sup>1</sup>,张长庚<sup>1</sup>,袁牧<sup>2\*</sup>

(1. 贵州大学理工学院,贵州 贵阳 550025; 2. 贵州省中科院天然产物化学重点实验室,贵州 贵阳 550002)

蜂胶是蜜蜂在植物枝条、芽眼或新生枝芽处采集渗出的天然树脂,并混入其分泌物而形成的一种粘状物质。蜂胶是一种民间药物,在国内外都有较长的使用历史<sup>[1]</sup>。在临床上蜂胶有抗菌消炎、抑制病毒、免疫调节功能。目前,国内有一些以蜂胶为主成分的药物出售。

蜂胶的成分非常复杂,主要有蜂蜡、天然树脂、黄酮、有机酸等物质。它的化学成分随产地有差异。在文献中对蜂胶中的黄酮的分离和鉴定报道较多<sup>[2-4]</sup>。有机酸类的分离和鉴定报道较少<sup>[5]</sup>。我们曾对贵州蜂胶中的黄酮成分进行过研究<sup>[6]</sup>,本文报道了有机酸成分的分离鉴定结果。

### 1 仪器和试剂

UV256紫外分光光度计,日本岛津,测定时用甲醇为参比。傅立叶变换红外光谱仪: VECTOR-22 型, Bruker 公司, KBr 压片。核磁共振谱仪: INOVA 400 MHz, TMS 内标。质谱: MS3790 型, HP 公司, 直接进样 EI 电离源。双目显微熔点测定仪: XT-4 型,北京泰克仪器有限公司,数字显示温度的准确性,经标准试样测定校验,差值在误差范围内。

所用试剂均为分析纯,硅胶 200~300 目,青岛海洋化工厂出品。蜂胶由贵州省农业厅畜牧局提供。

### 2 提取与分离

取 100 g 蜂胶,冷冻粉碎,加 70% 乙醇,用超声

波处理 10 min 在室温下浸提两次,每次 24 h 合并浸提溶液,减压浓缩至干。膏状物用少量乙醚溶解,加入 5% NaHCO<sub>3</sub> 中和浸出的有机酸,并调至碱性(pH 值约为 9)分离有机相与水相。水相用稀 HCl 中和并调至酸性,用等体积乙醚萃取 3 次,合并乙醚萃取液,用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥。固液分离,将干燥过的乙醚溶液减压浓缩至干,得 3.2 g 黄色提取物。

提取物用丙酮溶解,加入硅胶拌匀,脱去溶剂后上硅胶柱。用氯仿-乙酸乙酯-甲酸梯度洗脱,并且伴以 TLC 检测,合并相同 Rf 值部分洗脱液,经反复处理及重结晶得到 3 个纯化合物。将这 3 个化合物在薄层硅胶 G 板上点样,用 CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-HCOOH(6:3:0.5)展开剂展开,溴甲酚绿显色定位,其 Rf 值分别为 0.75, 0.68, 0.55。经结构鉴定,化合物 I 为 5-苯基-2,5-戊二烯酸(Rf 0.75),化合物 II 为 3,4-二甲氧基肉桂酸(Rf 0.68),化合物 III 为 3-羟基-4-甲氧基肉桂酸(Rf 0.55)。

### 3 结构鉴定

化合物 I: 无色片状结晶(CHCl<sub>3</sub>), mp 165℃~167℃。UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 201, 227, 231, 237, 303。IR (cm<sup>-1</sup>): 3450<sub>OH</sub> (-COOH), 宽吸收峰, 3024<sub>ν-CH</sub>, 1682<sub>νC=O</sub> (-COOH), 1623, 1558, 1507 (Ar-CH=CH-), 1419, 1226<sub>C-O</sub> (-CH=CH-COOH) 和 δ<sub>CH</sub>, 1196, 1146, 1004, 689<sub>δ-H</sub> 或 τ<sub>C-H</sub>。

\* 收稿日期: 2001-08-06

基金项目: 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室开放课题

\* 通讯作者