

242℃~244℃, Molish 反应阴性。¹³CNMR 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^[6]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-Rh₂ 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¹,潘卫东¹,卢玉振¹,张长庚¹,袁牧^{2*}

(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^[1]。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^[2-4]。有机酸类的分离和鉴定报道较少^[5]。我们曾对贵州蜂胶中的黄酮成分进行过研究^[6],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,减压减缩至干。膏状物用少量乙醚溶解,加入 5% NaHCO₃ 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 MgSO₄ 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 CHCl₃-CH₃COOC₂H₅-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(CHCl₃), mp 165℃~167℃。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 201, 227, 231, 237, 303。IR (cm⁻¹): 3450_{OH}(-COOH), 宽吸收峰, 3024_{ν_{C-H}}, 1682_{ν_{C=O}}(-COOH), 1623, 1558, 1507(Ar-CH=C-H-), 1419, 1226_{C-O}(-CH=C-H-COOH)和 δ_{C-H}, 1196, 1146, 1004, 689_{δ_{C-H}}或 τ_{C-H}。

* 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

(单取代苯基), $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$ 6.005(1H, d, $J=15.2$ Hz, H-2), 6.909~6.941(2H, m, H-4, H-5), 7.324~7.582(6H, m, 1H, H-3; 5H, Ar). $^{13}\text{CNMR}(\text{CDCl}_3) \delta$ 120.4(C-4), 125.9(C-2), 127.3(C-7, C-11), 128.8(C-8, C-9, C-10), 135.7(C-6), 141.7(C-5), 147.0(C-3), 172.6(C-1). MS m/z 174(M^+), 129(100%, -COOH), 115(-CH₃), 91, 77 根据以上各种谱图数据综合分析, 确定化合物为 5-苯基-2, 4-戊二烯酸。它的 mp UV IR ^1H 及 $^{13}\text{CNMR}$ 谱图均与文献报道一致^[7]。

化合物 II: 无色针状结晶 (CHCl₃), mp 181.5 °C~182.5 °C。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 206, 215, 223, 289, 317 IR (cm⁻¹): 3642 ν_{OH} , 3135, 2939, $\nu_{\text{C-H}}$, 2838 $\nu_{\text{C-H}}$ (-OCH₃), 1683, 1625, 1597, 1517, 1340, 1265, 1142, 1025, 819 $\delta_{\text{C-H}}$ (Ar-1, 3, 4三取代) $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$ 3.928(6H, s, 3H-10, 3H-11), 6.330(1H, d, $J=15.2$ Hz, H-8), 6.866(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 7.082(1H, s, H-2), 7.141(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6), 7.743(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7) $^{13}\text{CNMR}(\text{CDCl}_3) \delta$ 55.8(C-11), 55.9(C-10), 109.6(C-2), 110.9(C-5), 114.8(C-8), 123.1(C-6), 126.9(C-1), 146.0(C-7), 149.2(C-3), 151.4(C-4), 172.8(C-9). MS m/z 208(M^+ 100%), 193(-CH₃), 178(-CH₃), 147(-CO₂H), 91, 77 根据以上各种谱图综合分析, 确定化合物 II 为 3, 4-二甲氧基肉桂酸, 烯质子为反式结构。化合物 II 的 mp UV IR $^1\text{H NMR}$ 及 $^{13}\text{CNMR}$ 均与文献报道一致^[7]。

化合物 III: 无色针状结晶, mp 228 °C~230 °C。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 217, 240, 292, 321 IR (cm⁻¹): 3420,

3135, 2938, 2838, 1671, 1692, 1611, 1541, 1444, 1398, 1266, 1209, 1137, 1024, 818 $^1\text{H NMR}(\text{CD}_3\text{COCD}_3) \delta$ 3.878(3H, s, 3H-10), 6.321(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8), 6.970~7.169(3H, m, Ar H-2, H-5, H-6), 7.556(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 7.909(1H, s, -OH) $^{13}\text{CNMR}(\text{CD}_3\text{COCD}_3) \delta$ 56.2(C-10), 112.3(C-2), 114.4(C-5), 116.6(C-8), 122.2(C-6), 128.6(C-1), 145.6(C-7), 147.7(C-3), 150.5(C-4), 168.0(C-9). MS m/z 194(M^+ 100%), 179(-CH₃), 149(-CO₂H), 133, 77 根据以上各种谱图数据综合分析, 确定化合物为 3-羟基-4-甲氧基肉桂酸, 烯质子为反式构型。化合物 III 的 mp UV IR $^1\text{H NMR}$ 及 $^{13}\text{CNMR}$ 均与文献报道一致^[7]。

致谢: 本文 NMR MS IR 谱图由贵州省中国科学院天然产物开放实验室张建新、周欣测定。

参考文献:

- [1] 中国农业百科全书编辑部. 中国农业百科全书(养蜂卷)[M]. 北京: 农业出版社, 1995.
- [2] 周立东, 郭伽, 余竟光. 北京蜂胶黄酮类成分[J]. 中国中药杂志, 1999, 24(3): 162.
- [3] 王秉极, 张慧娟. 北京蜂胶化学成份研究[J]. 中药通报, 1988, 13(10): 37.
- [4] 迟家平, 张秉文, 陈海生. 辽西蜂胶黄酮类化学成份研究[J]. 中国药学杂志, 1996, 31(5): 264.
- [5] 迟家平, 陈海生, 张秉文, 等. 辽西蜂胶有机酸类化学成份研究[J]. 药学实践杂志, 1995, 13(3): 184.
- [6] 曾畴, 张前军, 卢玉振. 贵阳蜂胶黄酮成份研究[J]. 药学实践杂志, 1995, 13(3): 184.
- [7] Sadtler Research Laboratories, INC. The Sadtler Standard Spectra, a UV 9997, IR 10753k, $^1\text{H NMR}$ 18848m, $^{13}\text{CNMR}$ 9109c; b IR 15327k, $^1\text{H NMR}$ 6940m, $^{13}\text{CNMR}$ 8606c; c UV 11405, IR 8081k, $^1\text{H NMR}$ 12679m, $^{13}\text{CNMR}$ 8414c.

《中草药》杂志 2001年增刊征订启事

为了促进中药现代化的研究进程, 加强中药新药研究与开发的信息交流, 商讨我国入关后中药产业的发展新对策, 推动西部药用植物资源的保护、开发和利用, 《中草药》杂志编辑部于 2001年 10月中旬在四川省成都市召开“第三届中药新药研究与开发信息交流会暨《中草药》杂志第七届编委会”。为了配合此次会议的召开, 经国家科技部国科财便字(2001)066号文批准, 我部编辑出版了《中草药》杂志 2001年第 32卷增刊。本增刊共刊载论文 150余篇, 特邀中国工程院院士和国内十多位知名专家和中青年学科带头人就中药新药研究的热点问题撰写综述文章。另外, 还有反映国内近年来中药植化、药理、分析、制剂、药材及临床等方面的新理论、新方法和新成就的科研论文和综述性文章 140余篇。

增刊为大 16开本, 240页(约 50万字), 天津市报刊增刊特许准印证(2001)第 098号, 定价 65元, 另加包装费、邮费 5元。凡订阅者请向我部索取订单: 300193 天津市鞍山山西道 308号《中草药》杂志编辑部, Tel 022-27474913 Fax: 022-23006821