

$^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DM SO-d_6) 谱数据与 *amentoflavone* 的碳谱数据一致^[4]。故将化合物 IV 定为 *amentoflavone*。

化合物 V: 白色针晶, mp 267~269, 易溶于氯仿, 溶于石油醚。香草醛-浓硫酸反应显紫色, Liebm ann-burchard 反应呈阳性。提示该化合物为三萜类化合物。IR 光谱示有羰基 (1716 cm^{-1}) 吸收; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 谱 δ 2.40 (1H, m), 2.30 (1H, m), 2.23 (1H, dddd) 分别为连接于羰基的 4-位次甲基和 2-位亚甲基质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 谱共有 30 个碳, δ 13.0 为 3-位羰基碳信号, 其他碳化学位移值均在 δ 0.0 以下。根据以上分析, 将该化合物与已知的三萜类化合物进行对照, 该化合物理化常数和波谱数据与无羁萜酮一致^[5]。故将化合物 V 定为无羁萜酮。

化合物 VI: 白色针晶, mp 270~271, 易溶于氯仿、醋酸乙酯。香草醛-浓硫酸反应显紫色, Liebm ann-burchard 反应呈阳性。提示该化合物为三萜类化合物。IR 光谱示有羟基 (3475 cm^{-1}) 吸收; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 谱 δ 6.66 (1H, m) 为 3-位连有羟基的氢质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz,

CDCl_3) 谱共有 30 个碳, δ 2.8 为 3-位连有羟基的碳信号, 其他碳化学位移值均在 δ 2.0 以下。根据以上分析, 将该化合物与已知的三萜类化合物进行对照, 该化合物理化常数和波谱数据与表无羁萜酮一致^[5]。故将化合物 V 定为表无羁萜酮。

化合物 VII: 白色粉末, mp 282~284, 易溶于氯仿-甲醇混合溶剂, Liebm ann-burchard 反应呈紫黑色。提示该化合物为甾体化合物。与胡萝卜苷对照品薄层色谱对照, R_f 值及显色行为均一致, 且与对照品的混合熔点不下降。故将化合物 VII 定为胡萝卜苷。

References

- [1] Hou K Z. *A Dictionary of the Families and Genera of Chinese Seed Plants* (中国种子植物科属辞典) [M]. Beijing: Science Press, 1982.
- [2] The China Medicinal Materials Group. *Main Record of Resource of Chinese Medicinal Materials in China* (中国中药资源志要) [M]. Beijing: Science and Technology Press, 1994.
- [3] Agrawal P K. *Carbon- $^{13}\text{C-NMR}$ of Flavonoids* [M]. New York: Elsevier Scientific Pub Co., 1989.
- [4] Kenneth R. Markham. $^{13}\text{C-NMR}$ studies of some naturally occurring amentoflavone and hinokiflavone biflavonoids [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(12): 3335-3337.
- [5] V iqar V ddin A hm ad. *Handbook of Natural Products Data* [M]. 2nd ed. New York: Scientific Pub CO. Elsevier, 1994.

人参果中三萜类成分的化学研究

于 明, 赵余庆^{*}

(辽宁中医学院, 辽宁 沈阳 11003)

人参果是五加科植物人参 *Panax ginseng* C. A. M ever 的圆形小浆果, 7、8 月间种子成熟时果实呈鲜红色, 内有两颗半圆形种子, 果实与种子同时采集, 但多弃而不用^[1]。近代药理研究证明人参果具有某些与人参相似的作用。徐绶绪等^[2]利用高效薄层色谱法从吉林省桦甸县、吉安县和辽宁省新宾县 3 种产地的人参果肉中检出人参皂苷-Rb₁、-Rb₂、-Rc、-Rd、-Re、-Rg₁、-Rg₂、20(R)-Rg₁、-Rh₁, 赵余庆等^[3]从吉林省集安县产人参果中分得具有抗肿瘤活性的 20(R)-人参皂苷-Rg₃ 和 20(R)-人参皂苷-Rh₂。本研究以吉林省靖宇县产人参果为原料, 从其大孔吸附树脂柱富集物的醋酸乙酯和正丁醇提取部位中分离得到 7 个三萜类化合物, 经鉴定分别为: 20

(R)-原人参三醇(I)、20(S)-原人参三醇(II)、20(R)-人参皂苷-Rg₃(III)、20(T)-人参皂苷-Rg₂(IV)、25-羟基-人参皂苷-Rg₂(V)、人参皂苷-Re(VI)、-Rd(VII), 其中 II 和 V 为首次从人参果中分离得到。化合物 I、II 的分离鉴定前文已报道^[4], 本文报道化合物 III~VII 的分离鉴定。

化合物 V: 白色粉末(无水乙醇), mp 215~218, Liebm ann-Burchard 反应、Molish 反应均呈阳性。UV (MeOH) nm: 196, 提示可能为饱和结构。 $^1\text{H-NMR}$ 谱中给出 8 个甲基信号 δ 0.94, 0.99, 1.24, 1.25, 1.33, 1.41, 1.41, 2.09, 两个糖端基质子信号 δ 2.24 (1H, d, $J = 6.6\text{ Hz}$), 6.46 (1H, br. s) 且无不饱和和质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中可见一组葡萄糖和一组

* 收稿日期: 2004-04-25

* 通讯作者 Tel: (024) 86224725 E-mail: zhaoyq@vip.163.com

鼠李糖的碳信号, 其余 5 个连氧碳信号 δ 7.3 (C-3)、74.1 (C-6)、70.8 (C-12)、73.3 (C-20)、6.6 (C-25), 无不饱和碳信号。根据 δ 1.7 (C-17)、 δ 2.8 (C-21)、 δ 45.6 (C-22) 的碳信号, 推测苷元为 20(R) 构型。与 20(R)-人参皂苷 R_{g2} 的碳谱数据比较^[5], 示具有原人参三醇的四环部分, 而侧链发生了变化。与人参三醇的碳谱数据比较, C-20 位碳信号的化学位移值低于 δ 76.0, 提示侧链未环合。与已知化合物 25-hydroxy-ginsenoside R_{g2} 的碳谱数据比较^[6], 二者基本一致, 与已知品薄层 R_f 值对照, 二者一致, 测二者混熔点不下降。鉴定该化合物为 25-hydroxy-ginsenoside R_{g2}, 即 20(R)-达玛烷-3 β 6 α , 12 β 20, 25-五醇-6-O- α L-鼠李吡喃糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-O- β D-葡萄糖吡喃糖苷。

1 仪器与试剂

X-4 数字显示显微熔点测定仪 (未校正); Bruker IFS-55 型红外分光光度计; Bruker ARS-300 型核磁共振仪; 柱、薄层色谱用硅胶 G、H 为青岛海洋化工厂产品; D₁₀₁ 大孔吸附树脂为天津农药厂产品。

试剂均为分析纯, 溶剂系统: (1) 氯仿-甲醇-醋酸乙酯-水 (2:2:4:1 下层); (2) 氯仿-甲醇 (1:1); (3) 氯仿-甲醇 (6:1); (4) 氯仿-甲醇 (4:1); (5) 氯仿-甲醇 (2.5:1); (6) 氯仿-甲醇-水 (65:35:10 下层)。

2 提取与分离

取 10 kg 人参鲜果, 加水搓取种子, 收集果浆, 滤过, 所得人参果汁通过 D₁₀₁ 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。将所得乙醇提取物依次用石油醚、乙醚、醋酸乙酯、正丁醇超声提取, 回收溶剂, 醋酸乙酯和正丁醇提取部分经 TLC, 展开斑点基本一致, 两部分合并。醋酸乙酯-正丁醇提取部分 (13.4 g) 在硅胶柱 (8 cm $\times$ 100 cm) 上以溶剂系统 (1) 洗脱, 每流份 20 mL, 经 TLC 检查后合并, 回收溶剂, 所得各组份分别以溶剂系统 (2)~(5) 经反复硅胶柱色谱、重结晶, 得到化合物 III~VII。

3 结构鉴定

化合物 III: 白色粉末 (乙醇), mp 298~300, 难溶于甲醇, Liebemann-Burchard、Molish 反应均呈阳性。¹³C-NMR 数据与文献一致^[7], 与已知品薄层 R_f 值对照, 二者基本一致, 二者混熔点不下降, 鉴定化合物 III 为 20(R)-人参皂苷 R_{g3}。

化合物 IV: 白色粉末 (乙醇), mp 212~214,

Liebemann-Burchard、Molish 反应均呈阳性。¹³C-NMR 数据与文献一致^[5], 与已知品薄层 R_f 值对照, 二者基本一致, 鉴定化合物 IV 为 20(R)-人参皂苷 R_{g3}。

化合物 V: 白色粉末 (无水乙醇), mp 215~218。Liebemann-Burchard、Molish 反应均呈阳性。结合文献对其碳谱进行了归属^[5,6]。¹³C-NMR (CD₃DN): 39.6 (C-1), 27.7 (C-2), 78.3 (C-3), 40.0 (C-4), 60.8 (C-5), 74.1 (C-6), 46.1 (C-7), 41.1 (C-8), 50.6 (C-9), 39.4 (C-10), 31.2 (C-11), 70.8 (C-12), 49.7 (C-13), 51.7 (C-14), 32.1 (C-15), 27.2 (C-16), 51.7 (C-17), 17.6 (C-18), 17.6 (C-19), 73.3 (C-20), 22.8 (C-21), 45.6 (C-22), 18.7 (C-23), 45.7 (C-24), 69.6 (C-25), 29.9 (C-26), 30.2 (C-27), 32.1 (C-28), 17.2 (C-29), 16.9 (C-30), 101.9 (C-1), 78.4 (C-2), 79.3 (C-3), 72.2 (C-4), 78.3 (C-5), 63.1 (C-6), 101.7 (C-1), 72.6 (C-2), 72.3 (C-3), 74.1 (C-4), 69.3 (C-5), 18.7 (C-6)。

化合物 VI: 无色针晶 (50% 乙醇), mp 201~203, Liebemann-Burchard、Molish 反应均呈阳性, 与人参皂苷 R_d 共薄层, 以溶剂系统 (1) 为展开剂展开, 斑点 R_f 值小于 R_d, 以溶剂系统 (6) 为展开剂展开, 斑点 R_f 值大于 R_d, 置紫外灯 365 nm 处观察, 斑点呈棕黄色。50% 醋酸部分水解检出葡萄糖和次级苷人参皂苷 R_{g3}。与人参皂苷 R_e 的标准品共薄层色谱, 用 3 种不同展开剂展开, 二者 R_f 值均一致, 二者混熔点不下降, 鉴定为人参皂苷 R_e。

化合物 VII: 白色粉末 (乙醇-醋酸乙酯), mp 206~209, 易溶于水、甲醇, 难溶于醋酸乙酯, Liebemann-Burchard、Molish 反应均呈阳性。¹³C-NMR 数据与文献一致^[8], 与已知品薄层 R_f 值对照, 二者基本一致, 鉴定为人参皂苷 R_d。

References

- [1] Zhao P. Studies on the chemical constituents of the fruit of *Panax ginseng* [J]. *J Tradit Chin Med* (中医杂志), 1979 (12): 50-53.
- [2] Xu S X, Zhang G G, Chen Y J, et al. Studies on the chemical constituents of *Panax ginseng* C. A. Meyer [J]. *J Shenyang Coll Pharm* (沈阳药学院学报), 1988, 5(1): 59.
- [3] Zhao Y Q, Yuan C L, Lu H R. Isolation and identification of 20(R)-ginsenoside Rh₁, the active antitumor constituent from the fruit of *Panax ginseng* [J]. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1991, 16(11): 678-679.
- [4] Yu M, Zhao Y Q. Isolation and identification of a pair of epimers from the fruit of *Panax ginseng* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(5): 404-405.
- [5] Xu S X. Studies on the chemical constituents of saponins of the stem and leaves of *Panax ginseng* C. A. Meyer [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1986, 28: 95-101.

- [6] Zhao Y Q, et al. Studies on trace triterpenes from the leaves and stems of *Panax ginseng* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1990, 25(4): 297-301.
- [7] Xu X X, Chen Y J, Cai Z Q, et al. Studies on the chemical constituent of *Panax quinquefolius* Linn [J]. *Acta Pharm*

Sin (药学报), 1987, 22(10): 750-752.

- [8] Sanada S N, Kondo J, Shoji O, et al. Studies on the saponins of ginseng. I. Structures of ginsenoside RO, Rb1, Rb2, Rc, and Rd [J]. *Chem Pharm Bull*, 1974, 22(2): 421.

蓬莪术二氧化碳超临界萃取物的化学成分研究

周 欣^{1,2}, 李章万¹, 王道平², 莫彬彬³, 梁光义^{2*}

(1. 四川大学华西药学院, 四川 成都 610041; 2. 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

3. 中国科学院贵阳地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

莪术是姜科植物蓬莪术 *Curcuma phaeocaulis* V aleton、广西莪术 *C. kw angsinensis* S. G. Lee et C. F. Liang 和温郁金 *C. w enyujin* Y. H. Chen et C. L ing 的干燥根茎。中医理论认为莪术辛、苦、温, 归肝、脾经, 具行气破血、消积止痛的功效。莪术油及其提取物 β -榄香烯对 L 615 白血病细胞有直接细胞毒作用, 均可致肿瘤细胞变性坏死, 且有一定的灭能活性^[1]。莪术油能抑制肿瘤细胞异常增殖^[2]。莪术油葡萄糖注射液是《中华人民共和国药典》1995 年版二部新收载的抗病毒药, 临床上常与抗菌药合用。研究^[3]报道莪术油葡萄糖注射液治疗病毒性肺炎, 以病毒唑为对照, 结果表明两组在退热时间, 喘憋、咳嗽消失均有明显差异, 莪术油治疗组明显优于病毒唑组。有关莪术挥发性成分的研究有许多报道, 其挥发油的提取方式基本上是采用传统方法-水蒸气蒸馏法(SD)。文献^[4]报道了采用超临界萃取技术(SFE)对蓬莪术的挥发性成分进行研究, 结果发现, 与索氏提取、水蒸气蒸馏法相比, SFE 萃取能力更强, 效率更高。本实验用 SFE 和 SD 分别从蓬莪术中提取挥发性成分, 并采用气质联用方法对其进行研究, SFE 分离鉴定了 40 个挥发性成分; SD 提取物分离鉴定了 42 个挥发性成分, 同时用峰面积归一法测定其体积分数, 并将二者进行比较。实验中发现, SFE 不仅比 SD 萃取能力更强、效率更高、提取时间短; 同时还发现采用 SFE 提取蓬莪术, 在高沸点处, 其化合物的种类及其含量比用 SD 提取的蓬莪术多, 如 SFE 对蓬莪术中莪术酮、莪术烯醇、莪术二酮等提取率远大于 SD, 这些化合物是莪术油具有抗癌作用的有效活性成分; 另外, 在高沸点处, 蓬莪术的 SFE 提取物中有两个化合

物未检索出其化学结构等信息, 其体积分数分别是 7.0% 和 6.20%; 而在蓬莪术 SD 提取物中未提出这两个化合物。

1 实验部分

1.1 蓬莪术挥发性成分的提取: SFE 提取: 购得广西产蓬莪术, 经贵阳中医学院陈德媛教授鉴定为 *C. phaeocaulis* V al. 的干燥根茎。将蓬莪术的干燥根茎粉碎, 过 40 目筛, 取 50 g 装入超临界萃取釜中, 对萃取条件进行正交实验优化, 其结果为: 萃取温度为 45 , 萃取压力为 18 MPa, 经循环萃取, 并保持恒温恒压 2 h 后分离器出口出料, 得到超临界萃取的挥发性成分 2.1 g, 得率 4.2%。

SD 提取: 取上述蓬莪术干燥根茎粉碎, 过 40 目筛, 称量 75 g, 加 8 倍量蒸馏水, 用挥发油提取器提取 6 h(提取条件经正交实验优化), 获得具有特殊气味的黄色油状物 1.1 g, 得油率为 1.5%, 用无水硫酸钠除去水份放置于冰箱中备用。

1.2 仪器与实验条件: 超临界二氧化碳萃取装置, 0.5 L, 由中国科学院贵阳地球化学研究所提供。气质联用仪为 HP6890/HP5973 GC/MS 联用仪(美国惠普公司)。气相色谱条件: 色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m) 弹性石英毛细管柱。柱温: 60(1 min)~ 100 (10 /min), 100~ 200 (4 /min), 200~ 280 (20 /min) 恒温 2 min; 气化室温度: 250 ; 载气: 高纯 He 99.999%); 柱前压: 52.6 kPa; 载气流量: 1.0 mL/min; 进样量: 1 μ L (乙醚溶液); 分流比: 40 : 1。质谱条件: 离子源: EI 源; 离子源温度: 230 ; 四极杆温度: 150 ; 电子能量: 70 eV; 发射电

* 收稿日期: 2004-02-20

基金项目: 贵州省“十五”攻关项目黔科合农社字(2001)1115 号

作者简介: 周 欣, 女, 贵州贵阳市人, 硕士, 教授, 四川大学华西药学院在读博士, 从事天然产物和药物代谢的分析研究工作。

Tel: (0851) 3806327 E-mail: alice9800@sina.com