

生脉饮化学成分研究

赵 杨, 陈世忠

(北京大学药学院 中药研究室, 北京 100083)

生脉饮是中医著名的传统方剂, 由红参、麦冬、五味子 3 味中药组成, 具有益气复脉、生津止汗的功效, 临床上多用来治疗心血管疾病。研究表明生脉饮合煎液对于心血管疗效好于分煎液^[1], 但到目前为止, 其复方化学成分和作用机制尚不清楚。本实验对生脉饮合煎液的化学成分进行研究, 从中分离得到 6 个皂苷类化合物, 经鉴定为 25-羟基-20(R)-人参皂苷 Rh₁ (I)、25-羟基-20(R,S)-人参皂苷 Rh₁ (II)、25-羟基-20(R)-人参皂苷 Rg₂ (III)、25-羟基-20(R,S)-人参皂苷 Rg₂ (IV)、20(R)-人参皂苷 Rg₃ (V) 和 20(R,S)-人参皂苷 Rg₃ (VI), 均为首次从生脉饮中分离得到。

1 材料与仪器

红参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 购于延边高丽洪泰参业有限公司, 麦冬 *Ophiopogon japonicus* (Thunb.) Ker-Gawl. 购于河北安国药市, 五味子 *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. 购于吉林省长春市, 上述药材均由本室陈世忠教授鉴定。

大孔吸附树脂 (HPD-400A 型, 沧州宝恩化工有限公司); 柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂); 试剂均为分析纯 (北京化工厂)。

傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 仪器公司, AVATAR 360 型); Qstar 液质联用仪 (美国 ABI 公司); 核磁共振波谱仪 (JEOL 公司, AL-300 型)。

2 方法

2.1 提取分离: 红参 1 kg, 麦冬 2 kg, 五味子 1 kg^[2], 混合均匀, 依次以 10、6、4 倍量水煎煮 3 次, 每次 1 h, 合并 3 次煎煮液, 适当浓缩, 以水饱和正丁醇萃取 5 次, 合并正丁醇部分, 依次以 1.5% NaHCO₃ 洗涤 3 次, 水洗涤 3 次, 正丁醇部分回收溶剂至干, 加水分散, 进行大孔树脂柱色谱, 依次以 40%、60%、80%、95% 乙醇洗脱。40% 乙醇洗脱部分经常压硅胶柱色谱分离, 用氯仿-甲醇-水 (65:35:10) 的下层溶剂洗脱, 得到 A、B 两部分, 从 A 部分得化合物 I, 将其母液冷冻干燥得化合物 II; 从 B 部分得到化合物 III, 将其母液冷冻干燥得化合物 IV; 60%

乙醇洗脱部分, 在浓缩放置过程中有白色沉淀析出, 该沉淀经过多次重结晶得到化合物 V, 将其母液冷冻干燥得到化合物 VI。

2.2 结构鉴定

化合物 I: 白色针状结晶。ESI-TOF⁺-MS m/z : 657 [M+1]⁺; ¹³C-NMR (C₅D₅N) δ : 39.4 (C-1), 27.9 (C-2), 78.6 (C-3), 40.3 (C-4), 61.1 (C-5), 78.1 (C-6), 45.5 (C-7), 41.1 (C-8), 50.2 (C-9), 39.7 (C-10), 32.2 (C-11), 70.9 (C-12), 49.0 (C-13), 51.7 (C-14), 31.3 (C-15), 26.6 (C-16), 50.8 (C-17), 17.7 (C-18), 17.4 (C-19), 73.4 (C-20), 22.7 (C-21), 44.0 (C-22), 18.7 (C-23), 45.2 (C-24), 69.7 (C-25), 29.9 (C-26), 30.1 (C-27), 31.7 (C-28), 17.1 (C-29), 16.3 (C-30), Glu: 105.9 (C-1'), 75.4 (C-2'), 80.0 (C-3'), 71.9 (C-4'), 79.6 (C-5'), 63.1 (C-6'), 通过与文献值^[3]比较, 确定化合物 I 的结构为 25-羟基-20(R)-人参皂苷 Rh₁。

化合物 II: ¹³C-NMR 中包含化合物 I 碳谱中的所有碳信号, 并且比化合物 I 明显多出 δ 54.7, 26.8, 36.4 3 个峰, 分别为 C-20 位 S 构型人参皂苷中 C-17, C-21, C-22 的化学位移值, 由此判断化合物 II 是化合物 I 及其 C-20 位 S 构型的异构体组成的混合物, 即 25-羟基-20(R,S)-人参皂苷 Rh₁。

化合物 III: 白色无定形粉末。ESI-TOF⁺-MS m/z : 803 [M+1]⁺; ¹³C-NMR (C₅D₅N) δ : 39.3 (C-1), 27.7 (C-2), 78.5 (C-3), 40.0 (C-4), 60.8 (C-5), 74.2 (C-6), 46.0 (C-7), 41.1 (C-8), 49.7 (C-9), 39.6 (C-10), 32.2 (C-11), 70.9 (C-12), 48.9 (C-13), 51.7 (C-14), 31.3 (C-15), 26.6 (C-16), 50.6 (C-17), 17.6 (C-18), 17.6 (C-19), 73.3 (C-20), 22.8 (C-21), 44.0 (C-22), 18.7 (C-23), 45.6 (C-24), 69.7 (C-25), 29.9 (C-26), 30.2 (C-27), 32.2 (C-28), 17.1 (C-29), 16.3 (C-30), Glu: 101.7 (C-1'), 79.4 (C-2'), 78.3 (C-3'), 72.3 (C-4'), 79.6 (C-5'), 63.1 (C-6'), Rha: 101.9 (C-1''), 72.6 (C-2''), 72.4 (C-3''), 74.3 (C-4''), 69.4 (C-5''), 18.7 (C-6'')。

通过与文献值^[4]比较,确定化合物Ⅲ的结构为 25-羟基-20(R)-人参皂苷 R_{G2}。

化合物Ⅳ:¹³C-NMR 谱比化合物Ⅲ多出 δ 54.6, 26.8, 36.3 3 个峰,分别为 C-20 位 S 构型人参皂苷 C 17, C-21, C-22 的化学位移值,由此判断化合物Ⅳ是化合物Ⅲ及其 C-20 位 S 构型的异构体组成的混合物,即 25-羟基-20(R,S)-人参皂苷 R_{G2}。

化合物Ⅴ:白色无定形粉末。ESI-TOF⁺-MS *m/z*: 785[M+1]⁺; ¹³C-NMR 与文献值^[5]比较,确定结构为 20(R)-人参皂苷 R_{G3}。

化合物Ⅵ:根据¹³C-NMR 谱判断为化合物Ⅴ及其 C-20 位 S 构型异构体组成的混合物,即 20(R,S)-人参皂苷 R_{G3}。

3 讨论

本实验首次从生脉饮合煎液中分离得到 6 个皂苷类化合物,为生脉饮复方药理作用的物质基础提供了科学依据,对于解释生脉饮复方的配伍变化和作用机制具有重要意义。

References:

- [1] Yan Y Q. *Comprehensive Study on Shengmai Yin* (生脉饮的综合研究) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Scientific and Technical Publishing House, 1990.
- [2] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.
- [3] Odani T, Tanizawa H, Takino Y. Studies on the absorption, distribution, excretion, and metabolism of ginseng saponins. IV. Decomposition of ginsenoside-R_{G1} and -R_{B1} in the digestive tract of rats [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(10): 3691.
- [4] Han B H, Park M H, Han Y N, et al. Degradation of ginseng saponins under mild acidic conditions [J]. *Planta Med*, 1982, 44: 146.
- [5] Teng R W, Li H Z, Wang D Z, et al. NMR Assignments for three monodesmosidic glycosides [J]. *Chin J Magn Res*, 2000, 17(6): 461.

光枝勾儿茶化学成分研究(I)

杨娟,段文峰,彭英,胡俊,杨小生,汪冶

(贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室,贵州 贵阳 550002)

光枝勾儿茶 *Berchemia polyphylla* Wall. ex Laws. var. *leioclada* Hand. -Mazz. 是鼠李科勾儿茶属植物,又名铁包金、老鼠耳及乌龙根。分布于我国西南地区,是贵州苗族习用药材。多以根、茎、叶入药,有清热利湿、止咳等功效^[1]。现代研究发现,该属植物对金黄色葡萄球菌、溶血性链球菌、福氏痢疾杆菌、伤寒杆菌等有抑制作用^[2],对大鼠 CCl₄ 和异硫氰酸 α-萘酯诱导的肝损伤有明显的保护作用^[3]。目前尚未检索到有关光枝勾儿茶化学成分的文献报道,国外对同属植物 *B. racemosa* Sieb. et Zucc. 有少量研究^[4,5]。为研究勾儿茶属植物治疗疾病的生物活性成分,更好地开发利用资源,对光枝勾儿茶进行了系统分离研究,本实验报道其中 5 个脂溶性成分的分离和鉴定结果,分别为羊齿烯醇(fernenol, I)、蒲公英萜醇(taraxerol, II)、大黄酚(chrysophanol, III)、大黄素甲醚(physcion, IV)和 β-谷甾醇(β-sitosterol, V),化合物 I ~ IV 均为首次从该属植物中分得。

1 仪器与材料

Varian INOVA-400 型核磁共振仪(TMS 为内标);美国 HP 公司 GC-MS5973 型气相色谱-质谱联用仪;薄层色谱用硅胶(G60, GF-254)及柱色谱用硅胶(200~300 目)均为青岛海洋化工集团生产。

药材样品采自贵阳高坡,植物由贵州省贵阳中医学院陈德媛教授鉴定。

2 提取与分离

取光枝勾儿茶 20 kg 全株干燥粗粉,75% 工业乙醇加热回流提取 3 次,提取时间分别为 3、2、2 h,浓缩得总浸膏。对浸膏依次以石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,得到石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取部分。醋酸乙酯部分以氯仿-甲醇、石油醚-丙酮不同比例梯度洗脱,得到化合物 I、II,石油醚部分反复硅胶柱色谱,用石油醚-醋酸乙酯不同比例梯度洗脱,得到化合物 III ~ V。

3 结构鉴定

化合物 I:白色晶体, C₃₀H₅₀O₆ EI-MS *m/z*: 426 (M⁺), 411 (M-CH₃), 393, 273, 259 (基峰), 241, 205, 191, 177, 163, 149, 135, 109, 95, 81, 69, 43;

收稿日期:2005 11-25

基金项目:贵州省科技基金年度项目(黔科合字 20043061);贵州省中药现代化科技产业研究开发专项项目(黔科合中药专字[2003]07号);“西部之光”人才培养计划项目

作者简介:杨娟(1971-),女,博士,副研究员,研究方向为天然产物化学。 Tel: (0851)3804370 E-mail: linyj401@tom.com