

铁皮石斛化学成分的研究

管惠娟, 张雪*, 屠凤娟, 姚新生*

(沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:目的 研究铁皮石斛 *Dendrobium candidum* 水提物醋酸乙酯萃取物的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、ODS柱色谱、高效液相色谱等多种色谱学方法进行分离和纯化,根据波谱学特征鉴定化合物的结构。结果 共分离得到11个化合物,分别鉴定为(E)-对羟基桂皮酸(I)、对羟基苯丙酸(II)、松柏醇(III)、香草醇(IV)、穆坪马兜铃酰胺(V)、顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺(VI)、反式桂皮酸酐对羟基苯乙胺(VII)、4',5-二羟基-3,3'-二甲氧基联苕(VIII)、丁香脂素(IX)、4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯基葡萄糖苷(X)和柚皮素(XI)。结论 化合物I、IV~VII和X为首次从石斛属植物中分离得到,所有化合物均为首次从铁皮石斛中分离得到。

关键词:铁皮石斛;(E)-对羟基桂皮酸;结构鉴定

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)12-1873-04

铁皮石斛 *Dendrobium candidum* Wall. ex Lindl., 又称铁皮兰、黑节草,为兰科石斛属植物,是《中国药典》2005年版收载的3个主流品种之一,其味甘、淡、微咸,性寒,入胃、肺、肾经,具有益胃生津、滋阴清热之功效,用于阴伤津亏、口干烦渴、食少干呕、病后虚热、目暗不明等症^[1,2]。铁皮石斛在民间有“仙草”的美誉,由于过度采挖,野生铁皮石斛资源已濒临枯竭,已被列入珍稀野生药用植物。目前主要是以人工栽培为主,但是仍不能满足市场需求,导致药材以次充好、以假充真的现象时有发生。其根本原因在于铁皮石斛的化学成分至今为止研究很少,而仅以外观性状鉴别原料和以粗多糖为主要指标鉴别产品的质量,控制方法则存在很大漏洞。为探明铁皮石斛药效作用基础,为其质量控制提供依据,对铁皮石斛的化学成分进行了系统研究。通过各种色谱学方法从该植物的新鲜茎中共分离得到11个化合物,利用波谱学特征分别鉴定为(E)-对羟基桂皮酸(I)、对羟基苯丙酸(II)、松柏醇(III)、香草醇(IV)、穆坪马兜铃酰胺(V)、顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺(VI)、反式桂皮酸酐对羟基苯乙胺(VII)、4',5-二羟基-3,3'-二甲氧基联苕(VIII)、丁香脂素(IX)、4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯基葡萄糖苷(X)和柚皮素(XI)。化合物I、IV~VII和X为首次从石斛属植物中分离得到,所有化合物均为首次从铁皮石斛中分离得到。

1 实验仪器和材料

Bruker esquire 2000 质谱仪; Bruker AV-400 核磁共振波谱仪(TMS作为内标);制备用高效液相色谱仪(泵: Shimadzu LC-6A; 检测器: SPD-20A; 色谱柱: C₁₈, 20 mm×250 mm, YMC-pack)。TLC用硅胶 GF₂₅₄、硅胶 G 及柱色谱硅胶(200~300目)均为青岛海洋化工有限公司生产;柱色谱用 ODS 为 Merck 公司产品。除 HPLC 用甲醇为色谱纯,其他试剂均为分析纯。

铁皮石斛采自浙江省武义县金华寿仙谷药业有限公司铁皮石斛种植基地,并由浙江省药品检验所郭增喜副主任中药师鉴定为 *Dendrobium candidum* Wall. ex Lindl.。

2 提取和分离

铁皮石斛新鲜茎 11.7 kg, 切碎, 7.5 倍量水加热回流提取 2 次, 每次 2 h, 减压浓缩得浸膏, 用 10 倍量水混悬, 依次用等体积的水饱和醋酸乙酯和正丁醇萃取 3 次, 回收溶剂得醋酸乙酯萃取物 4.9 g。醋酸乙酯萃取物用硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 共得到 9 个流份(E1~E9), 之后运用硅胶柱色谱、ODS 柱色谱、反相高效液相色谱等分离手段对其中的 E2~E4 流份进行分离, 共从中分离得到 11 个化合物。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色粉末。ESI-MS(negative)给出 m/z 163.0 [M-H]⁻, 结合氢谱和碳谱数据, 推出分子式为 C₉H₈O₃。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ: 7.47(1H,

收稿日期: 2009-04-19

基金项目: 浙江省重大科技攻关项目(2006C13014)

作者简介: 管惠娟(1983—), 江苏省常州市人, 沈阳药科大学天然药物化学硕士, 从事天然药物的化学成分研究。

Tel: 15940416074 E-mail: guanhuijuan@163.com

* 通讯作者 姚新生 Tel/Fax: (024)23993994 E-mail: yaoxinsheng@vip.tom.com

张雪 Tel: (024)23993994 E-mail: zxalice@sohu.com

$d, J=16.0$ Hz, H-7), 6.19 (1H, $d, J=16.0$ Hz, H-8), 7.34 (2H, $d, J=8.7$ Hz, H-2,6), 6.70 (2H, $d, J=8.7$ Hz, H-3,5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 127.5 (C-1), 130.9 (C-2,6), 116.8 (C-3,5), 160.9 (C-4), 146.0 (C-7), 116.6 (C-8), 171.0 (C-9)。与文献报道的(E)-对羟基桂皮酸的核磁数据^[3]对照,基本一致,故鉴定为(E)-对羟基桂皮酸。

化合物 II: 黄色粉末。ESI-MS(negative)给出 m/z 165.0 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 结合氢谱和碳谱数据,推出分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.07 (2H, $d, J=8.5$ Hz, H-2,6), 6.73 (2H, $d, J=8.5$ Hz, H-3,5), 2.85 (2H, $t, J=7.6$ Hz, H-7), 2.57 (2H, $t, J=7.8$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 133.0 (C-1), 130.2 (C-2,6), 116.2 (C-3,5), 156.7 (C-4), 37.4 (C-7), 31.3 (C-8), 177.0 (C-9)。与文献报道的对羟基苯丙酸的核磁数据^[4]对照,基本一致,故鉴定为对羟基苯丙酸。

化合物 III: 黄色粉末。ESI-MS(negative)给出 m/z 179.0 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 结合氢谱和碳谱数据,推出分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.98 (1H, $d, J=1.9$ Hz, H-2), 6.83 (1H, $dd, J=1.9, 8.2$ Hz, H-6) 和 6.72 (1H, $d, J=8.2$ Hz, H-5) 为苯环 ABX 系统上的芳香氢信号, 6.49 (1H, $dt, J=15.8, 1.2$ Hz, H-7), 6.18 (1H, $dt, J=15.9, 5.9$ Hz, H-8) 和 4.18 (2H, $dd, J=5.9, 1.4$ Hz, H-9) 为一反式双键及一个连氧亚甲基上的氢信号, 3.84 (3H, $s, 3-\text{OCH}_3$) 为一甲氧基上的氢信号; $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 130.6 (C-1), 110.6 (C-2), 149.1 (C-3), 147.5 (C-4), 116.2 (C-5), 121.0 (C-6), 132.1 (C-7), 127.1 (C-8), 63.9 (C-9), 56.4 (3- OCH_3)。在 HMBC 谱中, H-6 (δ 6.83) 与 C-7 (δ 132.1) 相关, H-8 (δ 6.18) 与 C-1 (δ 130.6) 相关, 确定了双键在苯环上的连接位置, H-6 (δ 6.83) 与 C-4 (δ 147.5) 相关, H-5 (δ 6.72) 与 C-3 (δ 149.1) 相关, H-3- OCH_3 (δ 3.84) 与 C-3 (δ 149.1) 相关, 确定了羟基、甲氧基在苯环中的连接位置, 故鉴定此化合物为松柏醇。

化合物 IV: 黄色油状物。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.93 (1H, $d, J=1.4$ Hz, H-2), 6.77 (1H, $dd, J=1.6, 7.9$ Hz, H-6), 6.74 (1H, $d, J=7.9$ Hz, H-5), 4.48 (2H, $s, 1-\text{CH}_2\text{OH}$), 3.85 (3H, $s, 3-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 134.3 (C-1), 112.2 (C-2), 149.0 (C-3), 147.0 (C-4), 116.0 (C-5), 121.1 (C-6), 65.3 (1- CH_2OH), 56.4 (3-

OCH_3)。根据以上数据,并与化合物 III 的氢谱、碳谱对比,鉴定此化合物为香草醇。

化合物 V: 浅黄色粉末。ESI-MS(positive and negative)给出 m/z 336.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 312.0 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 结合氢谱和碳谱数据,推出分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.27 (1H, $s, \text{C}_4-\text{OH}$), 8.05 (1H, $s, \text{C}_4'-\text{OH}$), 7.29 (1H, $brs, =\text{NH}$), 7.47 (1H, $d, J=15.6$ Hz, H-7'), 6.52 (1H, $d, J=15.6$ Hz, H-8'), 7.15 (1H, $d, J=1.9$ Hz, H-2'), 7.03 (1H, $dd, J=8.1, 1.9$ Hz, H-6'), 6.83 (1H, $d, J=8.2$ Hz, H-5'), 7.06 (2H, $d, J=8.4$ Hz, H-2,6), 6.77 (2H, $d, J=8.5$ Hz, H-3,5), 3.86 (3H, $s, 3'-\text{OCH}_3$), 3.50 (2H, $q, J=7.6$ Hz, H-8), 2.76 (2H, $t, J=7.2$ Hz, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 131.1 (C-1), 130.5 (C-2,6), 116.1 (C-3,5), 156.7 (C-4), 35.7 (C-7), 41.9 (C-8), 128.2 (C-1'), 111.3 (C-2'), 148.6 (C-3'), 149.1 (C-4'), 116.1 (C-5'), 122.5 (C-6'), 140.5 (C-7'), 119.9 (C-8'), 166.6 (C-9'), 56.2 (3'- OCH_3)。与文献报道的穆坪马兜铃酰胺的核磁数据^[5]对照,基本一致,故鉴定为穆坪马兜铃酰胺。

化合物 VI: 浅黄色粉末。ESI-MS(positive and negative)给出 m/z 336.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 312.0 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 结合氢谱和碳谱数据,推出分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 8.14 (1H, $s, \text{C}_4-\text{OH}$), 7.84 (1H, $s, \text{C}_4'-\text{OH}$), 7.19 (1H, $brs, =\text{NH}$), 7.87 (1H, $d, J=1.7$ Hz, H-2'), 7.11 (1H, $dd, J=8.1, 1.7$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, $d, J=8.1$ Hz, H-5'), 7.05 (2H, $d, J=8.4$ Hz, H-2,6), 6.74 (2H, $d, J=8.4$ Hz, H-3,5), 6.54 (1H, $d, J=12.8$ Hz, H-7'), 5.82 (1H, $d, J=12.8$ Hz, H-8'), 3.84 (3H, $s, 3'-\text{OCH}_3$), 3.43 (2H, $q, J=7.6$ Hz, H-8), 2.73 (2H, $t, J=7.4$ Hz, H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 131.2 (C-1), 130.5 (C-2,6), 116.1 (C-3,5), 156.7 (C-4), 35.6 (C-7), 41.8 (C-8), 128.6 (C-1'), 114.6 (C-2'), 147.7 (C-3'), 148.3 (C-4'), 115.3 (C-5'), 125.4 (C-6'), 137.9 (C-7'), 122.3 (C-8'), 167.3 (C-9'), 56.3 (3'- OCH_3)。结合 DEPT135、HSQC、HMBC 谱,并与化合物 V 对比,差别仅在双键的顺反式上发生了变化。又与文献报道的顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺的核磁数据^[6,7]对照,基本一致,故鉴定为顺式阿魏酸酐对羟基苯乙胺。

化合物 VII: 白色粉末。ESI-MS(positive)给出

m/z 556.9 $[2M+Na]^+$, 结合氢谱和碳谱数据, 推出分子式为 $C_{17}H_{17}O_2N$ 。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.62 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7'), 6.32 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-8'), 7.47 (2H, m, H-2', 6'), 7.36 (3H, m, H-3', 4', 5'), 7.07 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3, 5), 3.62 (2H, q, $J=6.8$ Hz, H-8), 2.81 (2H, t, $J=6.9$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ : 130.6 (C-1), 130.0 (C-2, 6), 115.6 (C-3, 5), 154.5 (C-4), 34.7 (C-7), 41.0 (C-8), 134.8 (C-1'), 127.8 (C-2', 6'), 128.8 (C-3', 5'), 129.7 (C-4'), 141.2 (C-7'), 120.5 (C-8'), 166.0 (C-9')。根据以上数据, 并与化合物V的氢谱和碳谱对比, 母核相似, 差别在于苯环上的取代模式不同, 与文献报道的反式桂皮酸酐对羟基苯乙胺的核磁数据^[8]对照, 基本一致, 故鉴定为反式桂皮酸酐对羟基苯乙胺。

化合物Ⅶ: 黄色油状物。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.83 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 6.68 (1H, dd, $J=1.8, 8.0$ Hz, H-6'), 6.62 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 6.31 (1H, m, H-2), 6.25 (2H, m, H-4, 6), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.74 (3H, s, 3-OCH₃), 2.80 (4H, m, α -CH₂, α' -CH₂); ^{13}C -NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ : 144.5 (C-1), 106.8 (C-2), 160.9 (C-3), 99.0 (C-4), 156.6 (C-5), 108.0 (C-6), 38.3 (α -C), 37.2 (α' -C), 133.6 (C-1'), 111.2 (C-2'), 146.3 (C-3'), 143.8 (C-4'), 114.2 (C-5'), 121.0 (C-6'), 55.2 (3-OCH₃), 55.9 (3'-OCH₃)。与文献报道的4',5-二羟基-3,3'-二甲氧基联苯的核磁数据^[9]对照, 基本一致, 故鉴定为4',5-二羟基-3,3'-二甲氧基联苯。

化合物Ⅸ: 浅黄色粉末。ESI-MS(positive and negative) m/z 441.1 $[M+Na]^+$, 417.0 $[M-H]^-$, 结合氢谱和碳谱数据, 推出分子式为 $C_{22}H_{26}O_8$ 。 1H -NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.58 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 5.53 (2H, s, 4-OH, 4'-OH), 4.73 (2H, d, $J=4.3$ Hz, H-7, 7'), 4.28 (2H, m, H-9, 9'), 3.91 (2H, m, H-9, 9'), 3.90 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH₃), 3.09 (2H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ : 132.1 (C-1, 1'), 102.8 (C-2, 2', 6, 6'), 147.2 (C-3, 3', 5, 5'), 134.3 (C-4, 4'), 86.1 (C-7, 7'), 54.3 (C-8, 8'), 71.8 (C-9, 9'), 56.4 (C-3, 3', 5, 5'-OCH₃)。与文献报道的丁香脂素的核磁数据^[10]对照, 基本一致, 故鉴定为丁香脂素。

化合物Ⅹ: 白色粉末。ESI-MS(positive and

negative) m/z 379.1 $[M+Na]^+$, 354.9 $[M-H]^-$, 结合氢谱和碳谱数据, 推出分子式为 $C_{17}H_{24}O_8$ 。 1H -NMR(400 MHz, CD_3OD) δ : 6.52 (2H, s, H-3, 5), 5.94 (1H, m, H-8), 5.05 (2H, m, H-9), 4.80 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1'), 3.81 (6H, s, 2, 6-OCH₃), 3.33 (1H, brs, H-7a), 3.31 (1H, brs, H-7b); ^{13}C -NMR(100 MHz, CD_3OD) δ : 134.7 (C-1), 154.2 (C-2, 6), 107.6 (C-3, 5), 138.4 (C-4), 41.3 (C-7), 138.6 (C-8), 116.2 (C-9), 105.6 (C-1'), 75.7 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.4 (C-4'), 77.8 (C-5'), 62.6 (C-6'), 57.0 (3,5-OCH₃)。与文献报道的4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯基葡萄糖苷的核磁数据^[11]对照, 基本一致, 故鉴定为4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯基葡萄糖苷。

化合物Ⅺ: 无色针晶(甲醇)。ESI-MS(positive and negative)给出 m/z 273 $[M+H]^+$, 271 $[M-H]^-$, 结合氢谱和碳谱数据, 推出分子式为 $C_{15}H_{12}O_5$ 。 1H -NMR(400 MHz, CD_3OD) δ : 7.31 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 5.90 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 5.88 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.34 (1H, dd, $J=3.0, 12.9$ Hz, H-2), 3.15 (1H, dd, $J=3.0, 17.1$ Hz, H-3a), 2.70 (1H, dd, $J=3.0, 17.1$ Hz, H-3b); ^{13}C -NMR(100 MHz, CD_3OD) δ : 80.5 (C-2), 44.0 (C-3), 197.8 (C-4), 165.5 (C-5), 97.1 (C-6), 168.4 (C-7), 96.2 (C-8), 164.9 (C-9), 103.4 (C-10), 131.1 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 159.0 (C-4')。与文献报道的柚皮素的核磁数据^[12]对照, 基本一致, 故鉴定为柚皮素。

致谢: 浙江省药品检验所郭增喜副主任中药师鉴定药材; 深圳市创新中药及天然药物研究重点实验室黄敬辉测试了所有核磁图谱; 李玲测试了所有的质谱; 本研究工作得到了浙江省重大科技攻关项目(2006C13014)的资助。

参考文献:

- [1] 伍芬芳, 曾玲. 浅谈中药铁皮石斛[J]. 浙江中西医结合杂志, 2004, 14(3): 184.
- [2] 姜琳. “救命仙草”石斛可以治疗哪些疾病[J]. 求医问药, 2006, 6: 37-38.
- [3] 何制恒, 罗应刚. 攀援孔药花化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18: 238-242.
- [4] 刘岱琳, 庞发根. 密花石豆兰的化学成分研究[J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(2): 103-107.
- [5] Zhao G X, Hui Y H. Additional bioactive compounds and trilobacin, a novel highly cytotoxic acetogenin, from the bark of *Asimina triloba* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(3): 347-356.
- [6] Munoz O, Piovano M, Garbarino J, et al. Tropane alkaloids from *Schizanthus litoralis* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43

- (3): 709-713.
- [7] 王金兰, 李莲娜. 牵牛全草的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2007, 17: 427-429.
- [8] 杨光忠, 赵松. 红丝线化学成分的研究[J]. 药学报, 2002, 37(6): 437-439.
- [9] 郭晓宇, 王珏. 云南石仙桃的化学成分及抑制 NO 生成的作用[J]. 中草药, 2006, 37(4): 492-496.
- [10] 郭晓宇. 云南石仙桃的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(4): 205-208.
- [11] Toshio M, Masanori K, Garbarino J, et al. Studies on sesquiterpenes from *Macroclinidium trilobum* Makino. II [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(10): 4445-4450.
- [12] 陈广耀, 沈连生, 江佩芬. 土茯苓化学成分的研究[J]. 北京中医药大学学报, 1996, 19(1): 44.

西洋参总皂苷乙酸水解产物的化学成分研究(Ⅱ)

王宗权, 贾继明*

(河北以岭医药研究院, 河北 石家庄 050035)

摘要:目的 研究西洋参总皂苷的乙酸水解产物的化学成分。方法 采用溶剂萃取、硅胶柱色谱及制备型 HPLC 色谱方法分离纯化西洋参总皂苷乙酸水解产物, 通过化学和波谱技术鉴定化合物的结构。结果 从西洋参总皂苷乙酸水解产物中分离得到 10 个化合物, 分别为 6-O- α -L-rhamnosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-(6'-acetyl)-glucopyranosyl-dammarane-(E)-20(22), 24-diene-3 β , 6 α , 12 β -triol(I)、20(S)-人参皂苷-Rs₃(II)、人参皂苷-Rg₄(III)、人参皂苷-Rg₅(IV)、6-O- α -L-rhamnosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranosyl-dammarane-(E)-20(22)-ene-3 β , 6 α , 12 β , 25-tetraol(V)、20(S)-人参皂苷-Rg₂(VI)、20(R)-人参皂苷-Rg₂(VII)、20(S)-人参皂苷-Rg₃(VIII)、20(R)-人参皂苷-Rg₃(IX)、3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranosyl-dammar-(E)-20(22)-ene-3 β , 12 β , 25-triol(X)。结论 化合物 I~III、V 和 X 为首次从西洋参水解产物中分得。

关键词:西洋参; 人参皂苷; 乙酸水解; 化学成分

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)12-1876-04

西洋参 *Panax quinquefolium* L. 为五加科人参属植物, 俗名美国人参、花旗参、洋参、广东参。原产于北美洲加拿大的蒙特利尔、魁北克和美国东部。药用部分为干燥的根, 味甘、微苦, 性凉, 归心、肺、肾经, 补气养阴, 清热生津, 主要用于气虚阴亏, 内热, 咳喘痰血, 虚热烦倦, 消渴, 口燥咽干等症^[1]。本研究继前文^[2]后又对西洋参总皂苷进行了乙酸水解, 经大孔树脂柱分离, 从 70% 乙醇洗脱部位的正丁醇萃取物中得到了 10 个三萜皂苷类化合物, 分别为 6-O- α -L-rhamnosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-(6'-acetyl)-glucopyranosyl-dammarane-(E)-20(22), 24-diene-3 β , 6 α , 12 β -triol(I)、20(S)-人参皂苷-Rs₃(II)、人参皂苷-Rg₄(III)、人参皂苷-Rg₅(IV)、6-O- α -L-rhamnosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranosyl-dammarane-(E)-20(22)-ene-3 β , 6 α , 12 β , 25-tetraol(V)、20(S)-人参皂苷-Rg₂(VI)、20(R)-人参皂苷-Rg₂(VII)、20(S)-人参皂苷-Rg₃(VIII)、20(R)-人参皂苷-Rg₃(IX)、3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranosyl-dammar-(E)-20(22)-ene-3 β , 12 β , 25-triol(X)。其中化

合物 I~III、V 和 X 为至今尚未见于西洋参中分离报道的化合物。

1 仪器与材料

NMR 采用 Varian^{UNITY} INOVA600 超导核磁共振谱仪测定(TMS 内标); FAB-MS 采用 Micromass Zab-Spec 高分辨磁质谱仪测定; 制备型 HPLC 采用 LC-8A 制备型色谱仪、SPD-M10A 检测器、SIL-10A 自动进样器和 FRC-10A 自动馏份收集器(日本岛津公司); 半制备色谱柱为 Shim-pack PRC-ODS(20 mm $\times$ 25 cm; Shimadzu, Kyoto)(日本岛津公司); 柱色谱硅胶(100~140 目和 200~300 目)和薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂); AB-8 大孔吸附树脂(沧州宝恩化工有限公司); 乙腈为色谱纯, 其余均为分析纯。西洋参购于河北以岭药业安国饮片厂, 产地为吉林靖宇, 经河北省药品检验所中药鉴定室孙宝惠主任药师鉴定。

2 提取与分离

西洋参干燥药材 1 kg, 粉碎, 用 8 倍量 50% 乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 合并滤液, 回收乙醇至无醇

收稿日期: 2009-06-07

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划(2006BAI08B04-09)

作者简介: 王宗权(1977-), 男, 黑龙江省双城市人, 河北以岭医药研究院, 工程师, 硕士, 从事中药创新药物开发工作。

Tel: (0311)85901304 E-mail: wzq03yjs@163.com

* 通讯作者 贾继明 Tel: (0311)85901304 E-mail: jjm_0451@163.com