

- [3] Kim H J, Chun Y J, Park J D, *et al.* Protection of rat liver microsomes against carbon tetrachloride-induced lipid peroxidation by red ginseng saponin through cytochrome P450 inhibition [J]. *Planta Med.* 1997, 63, 415-418.
- [4] 王金辉, 王永金, 李 锐. 加拿大产西洋参茎叶中的一个新三萜皂苷[J]. *沈阳药科大学学报*, 1997, 14(2): 135-136.
- [5] 王金辉, 李 文, 李 锐. 加拿大产西洋参茎叶中的新三萜皂苷——西洋参皂苷 L<sub>2</sub>[J]. *中国药物化学杂志*, 1997, 7(4): 275-276.
- [6] Wang J H, Li W, Li X. A new saponin from the leaves and stems of *Panax quinquefolium* L. collected in Canada [J]. *Asia Nat Prod Res*, 1998, 1, 93-97.
- [7] 于德全, 杨峻山, 谢晶曦. 分析化学年册(第五分册. 核磁共振波谱分析)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [8] Miki K, Sasaya T. Dihydrobenzofuran derivatives from inner bark of *Larix leprolepis* gord [J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 1979, 25(6): 437-441.

## 垫状卷柏化学成分研究

郑 兴<sup>1\*</sup>, 廖瑞芳<sup>1</sup>, 朱炳阳<sup>1</sup>, 庞勤慧<sup>1</sup>, 许云龙<sup>2</sup>

(1. 衡阳医学院, 湖南 衡阳 421001; 2 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)01-0017-02

垫状卷柏 *Selaginella pulvinata* Hoor et Grev. 为卷柏科卷柏属植物, 广布于四川、云南、西藏、广西、广东、江西、湖北、河南和河北等地。民间生用治经闭、跌打损伤、腹痛和哮喘; 炒炭用治吐血、便血、尿血和脱肛等<sup>[1]</sup>, 其化学成分未见报道。

从云南省药材公司购买的垫状卷柏地上部分的乙醇提取物中经反复柱层析, 得到 4 个化合物, 经光谱鉴定为:  $\beta$ -谷甾醇(I)、海藻糖(II)、芹菜素(III)和对羟基苯甲酸(IV)。这 4 个化合物均系首次从该植物中获得, 其中 IV 为首次从卷柏科植物中获得。

### 1 仪器

熔点由 Kofler 显微熔点仪测定(未经校正)。红外光谱由岛津 IR-450 红外光谱仪测定。<sup>13</sup>CNMR 由 Bruker AM-400 型核磁共振仪测定, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N 与 D<sub>2</sub>O 作溶剂, TMS 为内标。质谱仪为 Finnigan-4510 型。

### 2 提取与分离

1.0 kg 垫状卷柏, 粉碎, 用工业酒精热回流提取, 减压回收溶剂后, 依次用石油醚和乙酸乙酯萃取, 分别减压浓缩, 回收溶剂, 得到石油醚部分(A)和乙酸乙酯部分(B)。

A 进行硅胶柱层析, 先用石油醚洗脱, 然后用石油醚-丙酮梯度洗脱, 得结晶性化合物 I。

B 用 CHCl<sub>3</sub>-MeOH 梯度洗脱, 经反复柱层析, 得 2 个结晶性化合物 III 和 IV。

将乙酸乙酯提取后的水母液浓缩长时间放置后析出结晶性化合物 I。

### 3 鉴定

化合物 I: 白色针状结晶(CHCl<sub>3</sub>), C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O, mp 139 C~141 C。IR、MS 数据与文献<sup>[2]</sup>报道的  $\beta$ -谷甾醇基本一致, 故确证 I 为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 II: 白色片状结晶(BuOH), C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, mp 208 C~210 C。FAB-MS: 341[M-1]<sup>-</sup>; <sup>13</sup>CNMR(D<sub>2</sub>O): 96.1(C-1), 75.0(C-2), 75.3(C-3), 73.9(C-4), 72.5(C-5), 63.4(C-6)。

化合物 III: 黄色针状结晶(MeOH), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, mp 345 C~347 C。UV $\lambda_{max}^{EtOH}$  nm: 270, 300, 340; MS: 270(M<sup>+</sup>), 242, 241, 153, 152, 123, 121; <sup>13</sup>CNMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N): 160.0(C-2), 104.0(C-3), 182.9(C-4), 158.7(C-5), 95.0(C-6), 164.8(C-7), 100.2(C-8), 162.8(C-9), 105.1(C-10), 122.5(C-1'), 129.0(C-2'), 117.0(C-3'), 163.3(C-4'), 110.7(C-5'), 129.0(C-6'), 以上数据与文献<sup>[3]</sup>报道的芹菜素一致。

化合物 IV: 白色粉末, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, mp 216 C~218 C。MS: 138(M<sup>+</sup>), 121; IR $\nu_{max}^{KBr}$  cm<sup>-1</sup>: 3 450, 3 000, 2 850, 2 650, 2 550, 1 660, 1 590, 1 510, 1 450; <sup>13</sup>CNMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N): 163.2(C-1), 116.1(C-2), 132.7(C-3), 123.6(C-4), 169.0(-COOH), 以上数据与文献<sup>[3]</sup>报道的对羟基苯甲酸一致。

致谢: 所有光谱数据均由中科院昆明植物研究所植物化学开放实验室仪器测试中心测定。原植物由中科院昆明植物所分类室武素功研究员鉴定。

### 参考文献:

- [1] 江苏新医学院编. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科技出版社, 1997.

[2] 蓝树彬. 齿叶泥花草化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 1996, 21(1): 38-39.

[3] 国家医药管理局中草药情报中心站编. 植物药有效成分手册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.

## 手掌参的化学成分研究

李 帅<sup>1</sup>, 王 栋<sup>1</sup>, 匡海学<sup>2</sup>, 冈田嘉仁<sup>2</sup>, 奥山徹<sup>2</sup>

(1. 黑龙江中医药大学药学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 日本国明治药科大学)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)01-0018-01

中药手掌参系兰科植物手掌参 *Gymnadenia conopsea* R. Br. 的块茎, 为少常用中药和常用蒙藏药。分布于东北、华北、西北等地<sup>[1]</sup>。中医临床用于补肾益精、生津止渴、消痰和理气止痛。关于该药化学成分的研究, 有报道其地上部分成分及块茎中营养成分的研究<sup>[2,3]</sup>, 但尚未见块茎中次生成分的研究报道。为了寻找该药的有效成分, 我们对其块茎进行了化学成分的提取分离和结构鉴定。

将手掌参块茎用 95% 乙醇回流提取, 回收乙醇后加水悬浮, 以乙醚、正丁醇依次萃取, 分别得乙醚和正丁醇萃取物。乙醚萃取物经硅胶柱层析, 分得 3 个化合物, 经结构鉴定分别为十八烷 (I)、丁香酚 (II) 和  $\beta$ -谷甾醇 (III); 正丁醇萃取物经硅胶柱层析、配合硅胶制备薄层, 分得 4 个化合物, 经结构鉴定分别为 5-羟甲基糠醛 (IV)、正丁基-吡喃果糖苷 (V)、薯蓣皂苷 (VI) 和果糖 (VII)。

### 1 仪器与材料

手掌参药材购于黑龙江中药联营公司, 经黑龙江中医药大学中药鉴定教研室王喜军教授鉴定为兰科植物手掌参 *G. conopsea* R. Br. 的块茎。薄层层析及柱层析硅胶为青岛海洋化工厂产; 试剂均为分析纯。熔点测定用 X-4 型显微熔点测定仪 (温度计未校正); 紫外光谱仪用岛津 UV-190 型; 红外光谱仪用岛津 IR-408 型, KBr 压片或液膜法; 核磁共振仪用 Bruker AM-270GAJF; TMS 为内标; 质谱仪用 JMS-DX30 型。

### 2 提取和分离

手掌参药材 4 kg 以 95% 乙醇回流提取 4 次, 过滤, 合并滤液, 回收乙醇, 得浸膏。加水稀释, 水层分别用乙醚和正丁醇萃取, 乙醚层回收溶剂, 蒸干, 得干膏 58 g。正丁醇层减压回收溶剂, 蒸干, 得干膏 87

g。乙醚萃取物上硅胶柱, 以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 分得化合物 I ~ III。正丁醇萃取物经硅胶柱层析, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 配合硅胶制备薄层, 分得化合物 IV ~ VII。

### 3 鉴定

化合物 I: 白色蜡状固体, mp 45.0 C ~ 46.5 C; EI-MS (m/z): 284 [M<sup>+</sup>], 270, 256, 227, 185, 143, 115, 97, 43. IR<sub>v</sub> (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3 440, 2 900, 2 850, 1 705. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.95 (3H, t, J = 7 Hz, H-18), 1.26 (28H, s, 14 个 CH<sub>2</sub>), 1.63 (2H, m, H-3), 2.34 (2H, J = 8 Hz, H-18). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 14.4 (C-18), 22.7 (C-17), 24.7 (C-16), 28.0 ~ 31.0 (C-4 ~ C-15), 31.9 (C-3), 34.1 (C-2), 180.1 (C-1)。鉴定为十八烷酸。

化合物 II: 黄色液体, 有芳香气味。EI-MS (m/z): 164 [M<sup>+</sup>], 2; UV $\lambda_{max}^{MeOH}$  nm: 236, 280; IR<sub>v</sub> (液膜) cm<sup>-1</sup>: 3 400 (OH), 2 900, 2 850, 2 760 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH), 1 620 (C=C), 1 590 (苯环)。经与文献<sup>[4]</sup> EI-MS, <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 数据对照, 鉴定为丁香酚。

化合物 III: 白色结晶, mp 139 C ~ 140 C, IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 和 MS 谱经与文献<sup>[5]</sup>对照, 鉴定为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 IV: 黄色液体, Molisch 反应阳性, 经与文献<sup>[6]</sup>的 EI-MS, <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 数据对照鉴定为 5-羟甲基糠醛。

化合物 V: 白色针晶, mp 153.5 C ~ 154.5 C; FAB-MS (m/z): 236 [M<sup>+</sup>]. EI-MS (m/z): 205 (M - CH<sub>2</sub>OH), 163, 149, 133, 127, 113, 103. Molisch 反应阳性。按文献<sup>[7]</sup>方法进行酸水解薄层层析, 以标准果糖对照, 样品中具果糖斑点。 <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ :

(下转第 38 页)

收稿日期: 2000-01-10

作者简介: 李 帅, 男, 27 岁。黑龙江中医药大学药学院, 讲师, 药物化学专业硕士, 北京中医药大学中药专业博士研究生, 日本明治药科大学天然药物学教研室访问学者。主要从事中药及复方有效成分和中药质量标准方面的研究。Tel: (0451) 2107847