

党参化学成分研究

朱恩圆, 贺庆, 王峥涛*, 徐珞珊, 徐国钧

(中国药科大学药学研究室, 南京 210038)

摘要 目的 对党参的化学成分进行研究。方法 采用水提取、溶剂萃取、硅胶柱层析、重结晶等从桔梗科植物党参的根中提取分离活性成分。通过波谱解析及化学方法进行结构鉴定。结果 自党参水提物的氯仿部分和正丁醇部分分得4个化合物。结论 除文献报道过的苍术内酯 III(atractylenolide III)外,还首次从党参中分到香豆素类成分白芷内酯(angelicin),补骨脂内酯(psoralen)和琥珀酸(succinic acid)。

关键词 苍术内酯 III; 白芷内酯; 补骨脂内酯; 琥珀酸; 党参

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-5048(2001)02-0094-04

党参(*Radix Codonopsis*)为常用中药,具有补中益气,和脾胃,除烦渴之功效,可用于治疗脾肺虚弱,气短心悸,食少便溏,虚喘咳嗽,内热消渴等症状,并常作为人参的替代品。现代药理研究表明,党参具有调节血糖,促进造血机能,降压,抗缺氧,耐疲劳,增强机体免疫力,调节胃肠收缩及抗溃疡多种作用。中国药典 2000 版一部收载党参 *Codonopsis pilosula* (Franch.) Nannf.、素花党参 *C. pilosula* Nannf. var. *modesta* (Nannf.) L. T. Shen 和川党参 *C. tangshen* Oliv. 三种^[1]。

对党参成分研究的报道较多,主要有多糖,党参甙 I, II, III IV(tangshenoside I, II, III IV),正己基-β-D-葡萄糖甙(*n*-hexyl-β-D-glucopyranoside),α-D-果糖乙醇甙(ethyl-α-D-frucofuranoside)等;甾醇类成分如 α-波甾醇(α-spinasterol),豆甾醇(stigmasterol)等;三萜类成分有蒲公英萜醇(taraxerol),蒲公英萜醇乙酸酯(taraxeryl acetate),木栓酮(friedelin);含有生物碱如党参碱(codonopsine),胆碱(choline),5-羟基-2-羟甲基吡啶(5-hydroxy-2-hydroxymethyl pyridine)等;还含有倍半萜内酯类成分苍术内酯 II, III(atractylenolide II, III),5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethyl-2-furaldehyde)等。

党参水提醇溶性部分具有胃肠粘膜保护作用,近来王峥涛等发现党参水提醇溶性部分可对抗酸碱等引起的应激性胃溃疡^[2]。

为寻找反映党参质量的化学成分,我们对党参进行进一步化学研究,从水提物醇溶性部位的氯仿和正丁醇部分分得4个化合物,除文献报道的苍术内酯 III(atractylenolide III)外,还首次从党参中分到香豆素类成分白芷内酯(angelicin),补骨脂内酯(psoralen)和琥珀酸(succinic acid)。通过光谱数据和理化常数,鉴定了它们的结构。

1 仪器和试剂

熔点用 X4 显微熔点仪测定(温度计未校正);红外光谱用 Nicolet Impact410 型红外光谱仪测定(KBr 压片);质谱用 JMS-D300 质谱仪;氢谱和碳谱用 ACF-300 Bruker 型核磁共振仪测定,以 CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标;试剂均为分析纯。

党参药材购自山西长治,经王峥涛教授鉴定为党参 *C. pilosula* (Franch.) Nannf., 凭证标本存放于中国药科大学标本馆。

2 提取与分离

党参饮片 50 kg 以 810 倍水煎煮 3 次,合并煎液,离心,常压浓缩至 1 kg/L,搅拌下加工业酒精至含醇量达 60%~70%,低温放置过夜,滤过,滤液回收酒精后,加水溶解,依次以石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取,回收溶剂。其中氯仿部分 294.5 g、正丁醇部分 483 g。以低压硅胶柱层析梯度洗脱

的方法对氯仿、正丁醇部分进行分离纯化。氯仿部分以石油醚-丙酮梯度洗脱, 从 5966 流份重结晶得到化合物 1, 约 29 mg, 从 68 流份重结晶得到化合物 2, 约 15 mg, 从 7274 流份重结晶得到化合物 3, 约 12 mg。正丁醇部分以氯仿-甲醇梯度洗脱, 从 67126 流份重结晶得到化合物 4, 约 396 mg。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色针晶, mp 140-142 $^{\circ}$ C; MS m/z : 186.0 (M^+ , 100.00%), 158.0(86.06), 130.0(15.33), 102.0(29.47), 76.0(15.45), 75.0(13.79), 51.0(29.50); IR ν KBr (cm^{-1}): 1727, 1709, 1615, 1583, 1567, 1122; 1H NMR($CDCl_3+TMS$): 7.80(1H, d, $J=9.7$ Hz, 4-H), 7.69(1H, d, $J=1.1$ Hz, 2'-H), 7.43(2H, d, 5-H, 6-H), 7.13(1H, d, $J=2.1$ Hz, 3'-H), 6.38(1H, d, $J=9.7$ Hz, 3-H); ^{13}C NMR($CDCl_3+TMS$): 160.2(C-2), 153.7(C-7), 148.5(C-10), 145.9(C-2'), 144.4(C-4), 123.8(C-5), 116.9(C-8), 114.1(C-3), 113.5(C-9), 108.9(C-6), 104.1(C-3'). 经与文献波谱数据核对^{3,4}, 鉴定此化合物为白芷内酯。

化合物 2: 无色针晶, mp 169.5-172 $^{\circ}$ C; 1H NMR($CDCl_3+TMS$) δ 4.86, 4.60(各 1H, d, $J=1.3$ Hz, 15-H, 15(-H)), 3.1(1H, br. s, 8-OH), 2.64(1H, dd, $J=13.3, 3.3$ Hz, 6(-H)), 2.46(1H, br. d, $J=13.0$ Hz, 6(-H)), 2.36(1H, br. d, 3-H), 2.27(1H, d, $J=13.7$ Hz, 9(-H)), 1.97(1H, m, 3'-H), 1.85(1H, 5-H), 1.82(3H, s, 13-H), 1.73-1.60(3H, m, 2 α , 2 β -H, 1-H), 1.53(1H, d, $J=13.7$ Hz, 9 β -H), 1.2(1H, m, 1'-H), 1.03(3H, s, 14-H); ^{13}C NMR($CDCl_3+TMS$): 172.4(C-11), 161.0(C-7), 148.6(C-4), 122.1(C-12), 106.8(C-15), 103.6(C-8), 51.7(C-5), 51.3(C-6), 41.4(C-3), 36.7(C-10), 36.1(C-9), 24.6(C-1), 22.3(C-2), 16.6(C-14), 8.2(C-13)。经与文献波谱数据核对³, 鉴定此化合物为苍术内酯 III。

化合物 3: 无色针晶, mp 165-166 $^{\circ}$ C; MS m/z : 186.0(M^+ , 100%), 158(62.28), 130.0(15.55), 102.0(21.03), 76.0(9.

92), 75.0(2.37), 51.0(23.47); 1H NMR($CDCl_3+TMS$) δ 7.8(1H, d, $J=9.6$ Hz, 4-H), 7.70(1H, d, $J=1.8$ Hz, 2'-H), 7.69(1H, s, 5-H), 7.48(1H, s, 8-H), 6.83(1H, dd, $J=2.5, 0.9$ Hz, 3'-H), 6.38(1H, d, $J=9.6$ Hz, 3-H); ^{13}C NMR($CDCl_3+TMS$): 160.8(C-2), 156.4(C-9), 151.7(C-7), 146.9(C-2'), 144.0(C-4), 124.8(C-6), 119.8(C-5), 115.2(C-10), 114.7(C-3), 106.3(C-3'), 99.9(C-8)。经与文献光谱数据核对^{6,7}, 鉴定此化合物为补骨脂内酯。

化合物 4: 白色结晶, 通过与文献光谱数据对照, 鉴定此化合物为琥珀酸。

据文献报道, 补骨脂内酯具光敏、抗癌、止血和抗菌作用; 白芷内酯具中枢抑制、解痉、光敏活性等作用; 琥珀酸具抗菌、抗溃疡、中枢抑制、解毒等作用; 苍术内酯 II 具明显抗炎等作用。这些化合物与党参的药理活性有一定相关性, 是否能反映党参的质量, 尚有待于进一步探讨。

参考文献

- [1] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2000: 233.
- [2] Wang ZT, Du Q, Xu GJ, *et al.* Investigations on the protective action of *Codonopsis pilosula* (Dangshen) extract on experimentally-induced gastric ulcer in rats[J]. *J Gen Pharmacol*, 1997, **28**(3): 469.
- [3] Paolo M, Paolo R, Giovanni P, *et al.* 1H NMR spectra of various methylangelicins[J]. *J Magn Reson Chem Biol*, 1985, **23**(5): 386-387.
- [4] Bose AK, Fujiwara H, Kamat VS, *et al.* ^{13}C NMR spectra of some furanocoumarins[J]. *J Tetrahedron*, 1979, **35**(1): 13.
- [5] Wang ZT, Xu GJ, Hattori M, *et al.* Constituents of the roots of *Codonopsis pilosula*[J]. *生药学杂志(日)*, 1988, **42**(4): 339-342.
- [6] Razdan TK, Kadroo V, Harker S, *et al.* Furanocoumarins from *heracleum canescens*[J]. *Phytochemistry*, 1982, **21**(4): 923-927.
- [7] Dieter B, Zsuzsa R, Iuliu M, *et al.* Beitrag zur ^{13}C -NMR-spektroskopie von rutaceen-cumarinen[J]. *Arch Pharm*, 1978, **311**(12): 1026-1029.

Chemical Study on the Root of *Codonopsis pilosula*

ZHU En-Yuan, HE Qing, WANG Zheng-Tao, XU Luo-Shan, XU Guo-Jun

Department of Pharmacognosy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China

ABSTRACT AIM Bio-active constituents were expected to be obtained from *Codonopsis pilosula*. **METHODS** It is extracted with water, distributed by different solvents, isolated via column chromatography on silica gel and purified by crystallization. **RESULTS** A chemical study on the chloroform and n-butanol fractions of the water decoction of *Codonopsis pilosula* root was carried out. Four compounds atractylenolide III, angelicin, psoralen and succinic acid have been isolated and identified. **CONCLUSION** Angelicin, psoralen and succinic acid have been isolated from *C. pilosula* for the first time.

KEY WORDS Atractylenolide III; Angelicin; Psoralen; Succinic acid; *Codonopsis pilosula*