

丹参中有效成分原儿茶醛的分离鉴定*

姚俊严** 陈占甲** 邵志高*** 曹杭 罗厚蔚 赵守训

A Note on the Isolation and Identification of the Protocatechuic Aldehyde Found in *Salvia miltiorrhiza*

Yao Junyan Chen Zhanjia Shao Zhigao Cao Hang Luo Houwei
Zhao Shouxun

提 要

从中药丹参根的水溶性成分部分分离出一种酚醛化合物，鉴定为原儿茶醛

中药丹参系唇形科植物丹参 *Salvia miltiorrhiza* Bunge 的干燥根，为中医常用的活血化瘀药物。近年来各地广泛制备丹参水溶性成分注射剂，用于治疗冠心病有较好的疗效^[1]。

丹参根含多种呋喃并菲二萜醌类色素^[2]：丹参酮 I (Tunshinone I)、丹参酮 II A (Tanshinone II A)、丹参酮 II B (Tanshinone II B)、隐丹参酮 (Crypto tanshinone)^[3]、异丹参酮 I (Isotanshinone I)、异丹参酮 II (Isotanshinone II)、异隐丹参酮 (Iso-crypto-tanshinone)、丹参酮甲酯 (Methyl-tanshinonate)、羟基丹参酮 II A (Hydroxy-tanshinone II A)^[4]。另含丹参新酮 (Miltirone)、丹参酚 (Salviol)^[5]。这十一种成分均为脂溶性成分，已有综述，其水溶性成分未见报导^[6]。

我院曾在分析丹参水溶性成分注射剂时用薄层层析检查，可见其中含有与原儿茶醛 (Protocatechuic aldehyde) 比移值、显色反应相近的斑点。原儿茶醛曾从四季青中提取分离^[7]经动物实验证明其具有增加冠脉血流量作用^[8]。为此，我院七五届应届毕业生在南京市工人医院制剂室毕业实习期中，进行了丹参中“原儿茶醛”的提取、分离、鉴定。自丹参所得的结晶，经与原儿茶醛合成品^[7]作混合熔点测定，其熔点不下降，薄层层析行为及化

* 本文于1975年3～6月在应届毕业生毕业实践时完成。

** 南京药学院1975届毕业生。

*** 南京工人医院药房药师。

学反应一致，它们的紫外吸收光谱及红外吸收光谱相符。

实验部分

取丹参根1公斤切碎，加入约八倍量水煎煮两次，每次1小时。合并药液浓缩至250毫升左右，加入95%乙醇至溶液含醇量约80%，静置过液，抽滤，取滤液蒸馏回收乙醇。将此溶液用6N盐酸调至pH3，用乙醚萃取四、五次，乙醚溶液合并，加无水硫酸钠脱水，回收乙醚，得棕红色固体物。取此固体溶于适量乙醚，加入约3倍量硅藻土或硅胶研和均匀，自然干燥后，加于50倍量硅胶(100~140目)柱顶端，用苯、含2%甲醇苯、5%甲醇苯、10%甲醇苯、甲醇，依次冲淋，每流份约20毫升。另取硅胶-CMC薄板或滤纸片一方，用软铅笔划分成数拾小格，以2,4-二硝基苯肼试剂检查各流份。将示有醛基的流份，再经薄层层析(硅胶-CMC薄层，氯仿-丙酮-甲醇7:2:1展开)，合并含相比移值的醛化合物部分，减压浓缩抽干。残渣溶于少许无水乙醇中，加入适量苯，滤去析出絮状物，其滤液含其他成分仍多，适当浓缩后未得到结晶。故再减压抽干，依法进行硅胶柱层析，依次用苯、乙醚、丙酮为洗脱剂，检查方法同上。将示有相当于“原儿茶醛”的乙醚流份合并，回收溶剂，加水溶解，滤除不溶于水的红色胶状物。此水溶液经减压蒸干，加少许无水乙醇溶解，滴入适量苯，滤液适当浓缩后放置，即有微黄色针晶检出，重结晶，熔点150~151℃。

[分析] $C_7H_6O_3$

计算值(%): C 60.87 H 4.38

实测值(%): C 60.80, 60.95 H 4.31, 4.34

紫外光谱 $\lambda_{\text{高峰}}^{\text{ETOH}}$ 206、231、279、314毫微米。

红外光谱 $\nu_{\text{高峰}}^{\text{KBr}}$ 3200~3320(S)、2820(W)、2730(W)、1640(S)、1590(S)。

1530(m)、1440(S)、870(m)、805(m)厘米⁻¹。

自丹参中所得结晶为微黄色针晶，溶于冷水，易溶于热水、乙醚、丙酮、乙醇，难溶于苯，遇三氯化铁试剂显绿色，氨制硝酸银试剂显棕黑色，2,4-二硝基苯肼试剂显桔红色。本品经与原儿茶醛合成品测混合熔点不下降，薄层层析(条件见上)行为及显色反应完全一致。依文献[7]进行2,4-二硝基苯腙及乙酰化衍生物的薄层原位反应，均与标准样品结果一致；其紫外吸收光谱及红外吸收光谱与标准样品对照结果亦相符。

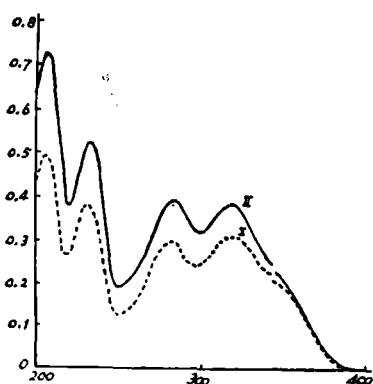
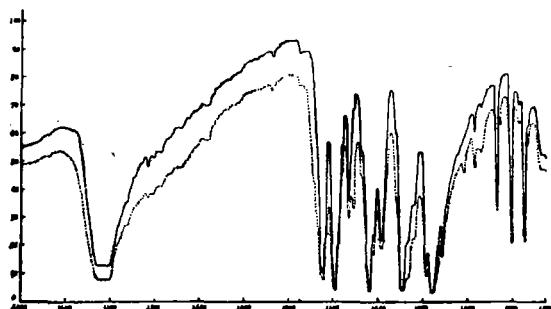


图 I 丹参中所得结晶(I)与原儿茶醛
合成品的紫外吸收光谱比较



图Ⅰ 丹参中分离所得结晶(虚线)与原儿茶醛合成品的红外吸收光谱比较

红外吸收光谱及紫外吸收光谱测定由我院董善士同志进行。

参考文献

- [1] 南京药学院：中草药学(下册)，847～851，江苏人民出版社(即将出版)
- [2] 中尾万三、福岛忠胜、Friz von Wessely、王序、泷浦洁等：中药研究文献摘要(1820～1961)，113页(刘寿山主编)，科学出版社，1963版
- [3] Baillie A C, et al: J Chem Soc (C) 1968, 48
- [4] Kakisawa H et al: Tetrahedron Letters, 1968, 3231, 1969, 301
- [5] Hayashi T et al: Chem Commun 1970, 299, 1971, 541
- [6] 白东鲁：国外医学参考资料(药学分册)，(6):335, 1975
- [7] 王明时：药学资料(南京药学院) (3):9, 1973
- [8] 江苏新医学院医学系药理学教研组：中草药通讯，(2):37, 1975