

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淤药物。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]。

丹参根含多种呋喃萘二萜醌类色素^[2]: 丹参酮 I (Tanshinone I)、丹参酮 II_A (Tanshinone II_A)、丹参酮 II_B (Tanshinone II_B)、隐丹参酮 (Cryptotanshinone)^[3]、异丹参酮 I (Isotanshinone I)、异丹参酮 II (Isotanshinone II)、异隐丹参酮 (Isocryptotanshinone)、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届毕业学员。

*** 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%，静置过夜，抽滤，取滤液蒸馏回收乙醇。将此溶液用 6 N 盐酸调至 pH 3，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，用软铅笔划分成数十小格，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），合并含相同 R_f 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〕 C₇H₆O₃

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 2,4-二硝基苯肼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。

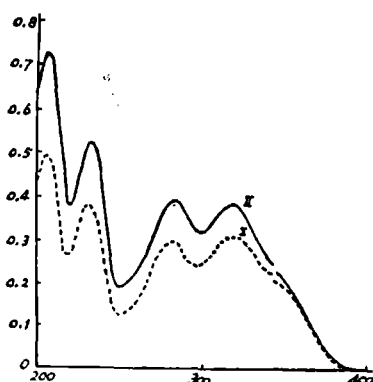
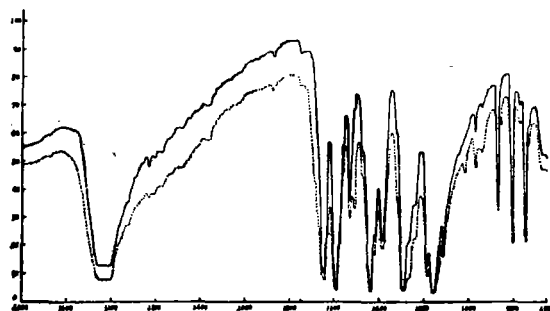


图 I 丹参中所得结晶(I)与原儿茶醛合成品的紫外吸收光谱比较



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、沈浦洁等: 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