

人参茎叶挥发油中含氧化合物的分离与结构鉴定

刘在群 王 慧 林英杰 罗旭阳 王建辉 孙允秀*

(吉林大学化学学院 长春 130023)

王丽凤

李 静

(中国人民解放军军需大学基础部 长春)

(吉林大学新民校区基础部 长春)

关键词 人参茎叶挥发油,组成鉴定

中图分类号: O629.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)02-0196-03

人参系五加科 (Araliaceae) 属 (panax) 多年生直根系草本植物^[1] (*Panax Ginseng* C. A. Meyer). 人参是我国传统中药材, 具有良好的生理活性^[2,3]. 近年来国内外学者对人参根的化学成分进行了深入系统的研究^[3-5], 但对人参茎叶化学成分的研究相对较少, 本研究组张惠祥等^[6-9]在研究人参茎叶挥发油中发现其中倍半萜烯类及含氧化合物达 54% 以上, 经药理实验证明具有抗癌活性^[10], 我们曾对人参茎叶挥发油进行了分组和单独分离化学成分的研究^[9,11,12], 为药理学和药效学的研究提供了科学依据. 本文采用冷冻、薄层和柱层析方法从人参茎叶挥发油的含氧组分中单独分离并鉴定出 6 种含氧化合物: 棕榈酸 (I)、1,7,7-三甲基二环 [2,2,1] 己烷-2,3-二酮 (II)、(2E,4E)-癸二烯醛 (III)、 $\Delta^{4(8)}$ -薄荷烯-3-酮 (IV)、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (V) 和 2-甲基十六烷酸甲酯 (VI). 这是首次从人参茎叶挥发油中分离得到的单一化合物, 尚未见文献报道.

所用仪器为上海科艺 254 nm 紫外灯; 日本岛津 GC-9A 气相色谱仪; 美国 Nicolet FTIR-5DX 红外光谱仪; 美国 HP GC/MS HP 5890-5988A 色谱-质谱仪; 美国 PE 240C 自动元素分析仪; 日本岛津 240-紫外光谱仪; 美国 Varian Varsity-400 MHz 核磁共振仪. 所用化学试剂均为分析纯. 本研究组采用减压、冷阱及水蒸气蒸馏法获得人参茎叶挥发油.

将提取的茎叶挥发油封入 5 mL 的安瓶中, 放入冰箱 4℃ 保存, 上层为黄绿色油状液体, 下层为固体物, 离心分出固体. 以石油醚和四氯化碳为溶剂重结晶, 得浅黄色片状晶体 (I).

在 10 cm×20 cm 板上铺 0.2 mm 厚度的硅胶 G, 以 $V(\text{正己烷}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 28 : 1$ 展开, 采用 254 nm 紫外照射及含有质量分数为 1% 香兰素的浓硫酸喷雾法定位, 分成 7 个组分^[9], 将 $R_f = 0.58$ 和 $R_f = 0.49$ 组分分别收集、纯化得 2 个单一成分 II 和 III.

在 3 cm×40 cm 玻璃柱内干法填充层析硅胶 G, 用正己烷洗脱溶胀后加入 2 mL 挥发油, 用正己烷洗脱非极性部分, 后用正己烷-乙酸乙酯梯度洗脱, 最后用乙酸乙酯洗脱, 每 50 滴为 1 瓶共 128 瓶, TLC 同板层析, 将同一 R_f 值成分合并, 分别纯化得 3 个单一成分的 IV、V 和 VI.

结果与讨论

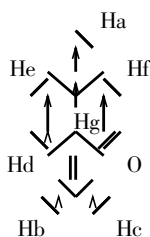
化合物 I, mp 63~65℃, 与标准品混合且熔点不下降. IR, ν/cm^{-1} : 3 000 (ν_{OH}), 2 842, 1 706 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1 430, 938, 1 410, 730, 723 (W_{CH_2}), 1 350, 1 180. MS, m/z , M^+ : 256(25), 227(8), 213(20), 199(9), 185(15), 171(11), 129(19), 115(9), 97(18), 83(22), 73(81), 60(75), 43(100). 元素分析 (按 $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$) 实测值 (计算值) %: C 74.95(75.00), H 12.68(12.50). 鉴定结果为: $\text{C}_{16}\text{H}_{32}(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$.

化合物 II 为 $R_f = 0.49$ 的组分, 经纯化为一色谱峰, 保留时间 18.32 min. 元素分析 (按 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$) 实测值 (计算值) %: C 72.25(72.29), H 8.51(8.43). IR, ν/cm^{-1} : 2 964, 2 930, 2 877, 1 746,

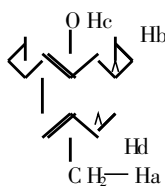
1 720($\nu_{C=O}$), 1 454, 1 416, 1 380(ν_{CH_3}), 1 320, 1 080, 1 045, 779. MS, m/z , M^+ , 166(37), 151(33), 123(33), 109(40), 95(100), 83(30), 67(60), 41(30). 鉴定结果为 1, 7, 7-三甲基二环[2, 2, 1]-2, 3-己二酮, 是含氧单萜化合物.

化合物Ⅲ为 $R_t = 0.58$ 组分, 用 254 nm 紫外灯照射有蓝色荧光, 色谱为一单峰. 元素分析 (按 $C_{10}H_{16}O$) 实测值 (计算值) %: C 78.99(78.94), H 10.55(10.53). IR, ν/cm^{-1} : 3 010, 2 710, 1 680($C=C$), 1 630($C=C$), 1 590, 1 260. MS, m/z , M^+ , 152(8), 123(3), 95(10), 81(100), 67(24), 55(24), 41(90). UV, λ_{max}/nm 245.3, OD 值为 1.400. 鉴定结果为 (2E, 4E)-癸二烯醛.

化合物Ⅳ的色谱为单一峰, 保留时间为 10.53 min. IR, ν/cm^{-1} : 3 049, 2 959, 2 877, 1 740($C=O$), 1 644($C=C$), 1 384(ν_{CH_3}), 1 451, 1 082. MS, m/z , M^+ , 152(6), 136(5), 124(6), 109(76), 96(50), 93(46), 81(100), 67(65), 55(30). 元素分析 (按 $C_{10}H_{16}O$) 实测值 (计算值) %: C 78.85(78.94), H 10.61(10.53). 1H NMR (计算值), δ 0.90(0.89) (dd, 3H, Ha), 1.90(1.80) (s, 3H, Hb), 1.94(2.00) (s, 3H, Hc), 2.30~2.40(2.30) (d, 2H, Hd), 1.46~1.48(1.25) (dd, 2H, He), 2.61(2.50) (dd, 2H, Hf), 1.58(1.50) (ddd, 1H, Hg). 鉴定结果为 $\Delta^{4(8)}$ 薄荷烯-3-酮.



(IV)



(V)

化合物Ⅴ为针状白色晶体, 色谱为一单峰, 保留时间为 12.50 min. IR, ν/cm^{-1} : 3 648(ν_{OH}), 3 074, 2 959, 2 869, 1 604(ν_{CH_3}), 1 495, 1 231, 804. MS, m/z , M^+ , 220(30), 205(100), 177(30), 121(20), 105(26), 91(26), 77(20), 65(10), 57(60). 元素分析 $C_{15}H_{24}O$ 实测值 (计算值) %: C 81.80(81.81), H 10.98(10.90). 1H NMR (计算值), δ 2.22(2.30) (s, 3H, Ha), 1.41(1.10) (s, 10H, Hb), 5.85(5.80) (s, 1H, Hc), 6.96(7.00) (s, 2H, Hd). 鉴定结果为: 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚, 是一种抗氧化剂.

化合物Ⅵ为无色油状物, 经纯化色谱为一单峰, 保留时间为 26.00 min. IR, ν/cm^{-1} : 2 955, 2 925, 2 856, 1 738.1($\nu_{C=O}$), 1 458.8, 1 371.5, 1 159.5, 1 026. MS, m/z , M^+ , 284(35); 239(20), 157(38), 88(100), 69(20), 57(25), 43(40). 元素分析 $C_{18}H_{36}O_2$ 实测值 (计算值) %: C 76.00(76.05), H 12.70(12.67). 鉴定结果为: 2-甲基十六烷酸甲酯.

上述 6 种化合物经人工图谱解析及标准谱图对照而确定, 从人参茎叶挥发油中分离得到上述单一纯品, 将为人参茎叶挥发油的综合利用, 及进一步研究各组分在药理学上的协同作用提供依据.

参 考 文 献

- 1 HE Jing-Dong(何景东), ZENG Cang-Jiang(曾沧江). *Acta Plants Clarifying*(植物分类学报) [J], 1973, **11**: 431
- 2 Gillis C N. *Biochem Pharm* [J], 1997, **54**: 1
- 3 WANG Ben-Xiang(王本祥), WANG Tie-Sheng(王铁生), XU Dong-Ming(徐东铭), *et al.* Research of Development Ginzeng(人参研究进展) [M]. Tianjin(天津): Tianjin Science and Technology Press(天津科学技术出版社), 1991, 83
- 4 Sanada S. *J Pharm* [J], 1974, **22**: 2 401
- 5 Shiuchi Sanada, Junzo Shoji. *Chem Pharm Bull* [J], 1978, **26**(1): 1 694
- 6 ZHANG Hui-Xiang(张惠祥), SUN Yun-Xiu(孙允秀), WANG Shu-Qi(王树歧), *et al.* *Chin Sci Bull*(科学通报) [J], 1984, **18**: 1 111
- 7 SUN Yun-Xiu(孙允秀), ZHANG Jia-Ning(张嘉宁), *et al.* *Chin Sci Bull*(科学通报) [J], 1986, **7**: 520

8 SUN Yun-Xiu(孙允秀), ZHANG Hui-Xiang(张惠祥). *Acta Scientiarum Naturalium Univ Jilinensis*(吉林大学自然科学学报) [J], 1987, (2): 109

9 WANG Hui(王慧), LIU Zai-Qin(刘在群), WANG Jian-Hui(王建辉), *et al.* *Acta Scientiarum Naturalium Univ Jilinensis*(吉林大学自然科学学报) [J], 2001, (1): 88

10 LI Feng-Wen(李风文), WANG Man-Xia(王满霞), ZHANG Li-Shi(张立石). *Medical Sci Research Bull*(医学研究通讯) [J], 1991, (9): 4

11 ZHANG Hui-Xiang, SUN Yun-Xiu, *et al.* *Chin Sci Bull* [J], 1990, **35**(18): 1 526

12 ZHANG Hui-Xiang, SUN Yun-Xiu, MAO Kun-Yuan, *et al.* *Korean J Ginseng Sci* [J], 1990, **14**: 229

Isolation and Identification of Oxo-Compounds from
Volatile Oil of Ginseng Stems and Leaves

LIU Zai-Qun, WANG Hui, LIN Ying-Jie, LUO Xu-Yang, WANG Jian-Hui, SUN Yun-Xiu*
(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

WANG Li-Feng
(Department of Fundamental Courses, the Quartermaster University of PLA, Changchun)

LI Jing
(Department of Fundamental Courses, Jilin University(Xinmin Campus), Changchun)

Abstract Following six compounds have been at first time isolated from the stems and leaves of Ginseng *Panax ginseng* C. A. Meyer by TLC technique and identified by IR, LC-MS and NMR as (I) hexadecanoic acid, (II) 1, 7, 7-trimethyl-bicyclo [2, 2, 1]-2, 3-hexandione, (III) (2*E*, 4*E*)-decadienal, (IV) $\Delta^{4(8)}$ -d-menthene-3-one, (V) 2, 6-di-tert-butyl-4-methylphenol and (VI) 2-methylmethahexadecanoate.

Keywords *Panax Ginseng* C. A. Meyer, stem, leave, volatile oil, component identification