

3) (1→6) 及 (1→4) 甙键的葡聚糖肽, 肽链中以丝氨酸及苏氨酸以 O-甙键与糖基相连接。

3.3 GLSP₃ 为白色片状结晶, 分子量 14100, 红外光谱在 895cm⁻¹ 处有吸收峰, 表明有 β-甙键, 而不存在 α-甙键吸收峰。并在 3394、1609、1415cm⁻¹ 处有酰胺基特征峰。完全酸水解仅检出葡萄糖, 过碘酸盐氧化, 100h 完成, 并有甲酸生成, Smith 降解产物检出丙三醇和赤藓醇, 说明含有 (1→6) 及 (1→4) 甙键的糖基组成, 肽链的氨基酸组成 (mol%) 以谷氨酸 (16.2)、缬氨酸 (13.1)、亮氨酸 (10.5)、丙氨酸 (9.3)、甘氨酸 (9.2)、天冬氨酸 (7.6) 等为主, 亦有丝氨酸 (5.6) 及苏氨酸 (5.0) 存在, 肽含量占总糖肽的 12.3%。β-消去反应证明, 除在紫外光谱 240nm 处出现吸收峰外, 氨基酸定量分析结果, 丝氨酸由 0.59% 降到 0.26%, 苏氨酸由 0.60% 减少到微量。GLSP₃ 按改良的 Hakomori 法甲基化, 全甲基化多糖产物经水解、还原、乙酰化, 进行气相层析及气质联用分析, 与标准品对照, 可见有 2,3,4,6-Me₄-Glc (质谱碎片峰 m/z: 205, 161, 145, 129, 117, 101, 87, 71)、2,3,6-Me₃-Glc (233, 117, 113, 101, 99, 87) 及 2,3,4-Me₃-Glc (189, 161, 129, 117, 101, 99, 87) 主要产物, 并以峰面积校正后计算其摩尔质量比为 3:1:1。以上证明 GLSP₃ 为含有 β-(1→6) 及 (1→4) 甙键的葡聚糖肽, 2 种甙键糖基组成比例为 1:1, 且有分枝存在。肽链与糖的连接方式为以丝氨酸及苏氨酸以 O-甙键方式相结合。

致谢: 北京医科大学药学院实验仪器中心测光谱及元素分析; 军事医学科学院放射医学研究所测分子量; 北京市中药研究所作氨基酸分析。

参 考 文 献

- 林志彬, 等. 灵芝. 第二版. 北京: 科学出版社, 1985. 93
 - 李荣正, 等. 北京医科大学学报, 1987, 19(6): 431
 - 李荣正, 等. 北京医科大学学报, 1991, 23(6): 473
 - 张翼仲, 等. 吉林师范大学学报, 1979(2): 80
 - 方积年. 药物研究, 1979, 25: 23
 - Dixon J S, et al. Anal Chem, 1954, 26: 1092
 - Hakomori S I. J Biochem, 1964, 55: 205
 - Anthony B, et al. Carbohydr Res, 1985, 140: 319
 - Nakajama J, et al. J Biol Chem, 1974, 249: 7697
 - 戈苏国, 等. 微生物学报, 1983, 23(3): 265
- (1993-04-20 收稿)

辛夷花有效成分研究

军事医学科学院毒物药物研究所 (北京 100850)

顾国明 周宇红 于桂华 贾玲

辛夷为木兰科植物辛夷 *Magnolia liliflora* Desr. 的花蕾, 具有祛风通窍的作用, 用于治疗头痛, 鼻塞, 鼻塞不通等症。化学成分主含挥发油 (江苏新医学院. 中药大辞典. 下册, 1977, 2345)。早在 50 年代, 国外曾对木兰属植物的树皮及根皮进行生物碱成分的研究, 近年来对辛夷花蕾中木脂素成分的研究, 国内外报道较多。但对该花蕾水溶性成分的研究, 国内外未见报道。作者从辛夷花蕾的乙醇提取物中分出一种水溶性生物碱, 经紫外、红外、氢谱、碳谱、质谱等光谱分析, 确定其为水溶性季铵碱—木兰碱 (magnoflorine) [Nakano,

Chem Pharm Bull, 1954, 2(2): 329]。药理实验表明, 该化合物具有显著的肌肉松弛的作用。

1 提取和分离

辛夷花蕾粗粉, 以乙醇回流提取。提取液减压浓缩后, 用 2% 酒石酸溶解。酒石酸提取液以氨水碱化至 pH 9~10, 乙醚萃取。母液减压浓缩至小体积, 加乙醇至醇浓度为 90%, 得醇溶和醇不溶 2 部分。取上清乙醇溶液, 减压浓缩至干, 水溶后经反复硅胶柱层析 [溶剂为甲醇-氨水 (94:6)], 制备性纸层析 [溶剂为正丁醇-冰醋酸-水 (4:1:5)] 最后将制备液冷冻干燥得类白色粉状物。该物

(下转第 411 页)

表4 不同部位白屈菜生物碱测定结果(%)

生物碱	叶	茎	花	根
原鸦片碱	微	0.009	0.013	0.019
白屈菜碱	0.069	0.195	0.077	0.709
黄连碱	0.248	0.118	0.463	0.187
四氢黄连碱	0.136	0.037	0.174	0.042
6-甲氧基二氢 血根碱	0.007	0.016	0.011	0.071
小檗碱	微	微	0.006	0.016
6-甲氧基二氢 白屈菜红酸	0.007	0.016	0.010	0.072
二氢血根碱	0.003	0.010	0.006	0.031
总生物碱	0.470	0.401	0.760	1.141

6.2 除四氢黄连碱外,其它各生物碱都是地下部含量大于地上部的含量。地上部分生物碱总量为0.3%~0.8%,地下部分生物碱总量为1.5%~2.5%,这与文献记载的总碱量基本一致。

6.3 不同地区采集的白屈菜,其生物碱含量相差悬殊。白屈菜的不同植物部位,各个生物碱含量也不相同;四氢黄连碱和黄连碱在花中含量最高,其它生物碱都是在根中含量最高;除四氢黄连碱和黄连碱外,叶中生物碱含量最低。白屈菜中各生物碱的含量随贮存时间而降低。

总之,白屈菜在不同生长期,不同产地及植物部位其生物碱含量有所不同。通过本文的实验,证明文献记载^[3]的白屈菜采收期为夏秋两季是合理的,但笔者认为更合理的采收期应在7月份,这是由于7月份植物生长茂盛,产量比10月份高,采收更为合理。本文为充分开发利用白屈菜资源提供了科学依据。

参 考 文 献

- 1 张昌纯. 中药材, 1986(12): 22
- 2 Niu Chang-gun, et al. J Chromatogr, 1991, 542(1): 193
- 3 中国医学科学院, 等编. 中药志. 第四册. 第二版. 北京: 人民卫生出版社, 1988. 290
(1993-02-08收稿)

(上接第397页)

质经HPLC、TLC和PLC检查,证明为单峰和单一色点。

2 鉴定

mp248°C(分解), FAB-MS测得分子量为342; 元素分析: C 69.14%; H 6.82%; N 4.13%。根据以上结果得分子式为 $C_{20}H_{24}O_4N$ 。UV $\lambda_{max}^{H_2O}$ nm: 270 (log ϵ 4.9), 315(log ϵ 4.8)。IR (KBr) cm^{-1} : 3420, 2960, 2840, 1640, 1460, 1260, 1045。 1H NMR δ ppm: 6.49(1H, s, C_3 -H), 2.18(1H, ddd, C_4 -HA), 2.45(1H, ddd, C_4 -HB), 3.01(1H, ddd, C_6 -HA), 3.36(1H, ddd, C_6 -HB), 4.34(1H, dd, C_{8a} -H), 2.82(1H, dd, C_7 -HA), 3.48

(1H, dd, C_7 -HB), 6.42(1H, d, C_9 -H), 6.69(1H, d, C_9 -H), 2.64(3H, s, $N<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$), 3.12(3H, s, $N<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$), 3.74(3H, s, OCH_3), 3.82(3H, s, OCH_3)。 ^{13}C NMR δ ppm: 149.18(C_1), 118.29(C_{1a}), 17.60(C_{1b}), 152.65(C_2), 110.63(C_3), 122.97(C_{3a}), 24.81(C_4), 62.47(C_5), 70.59(C_{6a}), 31.36(C_7), 126.63(C_{7a}), 123.19(C_8), 112.08(C_9), 151.14(C_{10}), 148.57(C_{11}), 121.40(C_{11a}), 44.20, 54.89($N<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$), 57.08, 57.38(OCH_3)。

(1993-01-30收稿)