

ppm。IR (KBr 压片 cm^{-1}): 3 400 (宽峰), 1 448, 1 360, 1 160, 1 100, 1 065, 1 055, 1 015。 ^{13}C -NMR 见表 1。

化合物 VI: 羊齿烯醇, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$, $M = 426$ 。无色针晶(氯仿和甲醇混合液)。EI-MS m/z : 426(M), 408, 274(基峰), 259, 231, 205, 189, 175, 152, 134, 122, 107, 95, 81, 69。

致谢: 承蒙本所仪器分析中心各位同仁帮助测定 IR、NMR、UV 及 MS、FAB-MS 谱图。

参考文献

- 1 江苏省植物研究所, 等. 新华本草纲要. 第 2 册. 上海: 上海科技出版社, 1981; 381

- 2 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海科技出版社, 1995; 291
- 3 Meuska K H F, et al. The Alkaloids Chemistry and Physiology. vol 1. 1950; 376
- 4 Southon W, et al. Dictionary of Alkaloids. vol 1. 1989; 1006
- 5 Bhakuni B S, et al. Phytochemistry, 1976; 15: 574
- 6 Spiteller G, et al. Helv Chim Acta, 1964; 47: 878
- 7 Pakrashi S C, et al. Tetrahedron Letters, 1971; 365
- 8 Aufdem S, et al. Archiv Pharmazie, 1970; 303: 243
- 9 Arthur HR, et al. Tetrahedron Lett, 1965; 14: 937
- 10 Jensen S R, et al. Phytochemistry, 1981; 20(1):
- 11 Jensen S R, et al. Phytochemistry, 1980; 19: 2685
- 12 Asaka Y, et al. Tetrahedron, 1962; 18: 1046
- 13 Knights B A. J Gas Chromatogr, 1967; 5: 273
- 14 Hesse M, et al. Helv Chim Acta, 1965; 48: 674
- 15 Bisset N G, et al. Tetrahedron, 1973; 29: 4137

(1997-07-02 收稿)

Chemical Constituents from Maqianzi (*Strychnos nux-vomica*)

Liu Xikui and Li Wei (Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract By means of silica gel and aluminum oxide CC, six compounds were isolated from *Strychnos nux-vomica* L. According to spectral and physico-chemical data, they were identified as strychnine (I), vomicine (II), loganin (III), ursolic acid (IV), stigmasterol glycoside (V) and simiarenol (VI). Among them, V was a new compound, IV and VI were obtained from *S. nux-vomica* for the first time.

Key words *Strychnos nux-vomica* stigmasterol glycoside simiarenol loganin

大黄愈伤组织化学成分的研究

北京医科大学药学院(100083) 鲁宽科* 佟文勇 胡 蓉 果德安 郑俊华 王 竣

摘 要 从大黄的愈伤组织中分到 7 种成分, 经化学和光谱方法鉴定它们的结构为: 大黄酚 (I)、大黄素甲醚 (II)、 β -谷甾醇 (III)、芦荟大黄素 (IV)、大黄素 (V)、d-儿茶素 (VI) 和 3', 4', 5'-三羟甲基苯甲酰葡萄糖 (VII)。

关键词 大黄 愈伤组织 化学成分

大黄是我国临床最常用的中药之一, 素有“将军”之称, 在中药复方中应用相当广泛, 有“泻热通肠、凉血解毒、逐瘀通经、攻积导滞、利胆退黄”之功效⁽¹⁾, 《神农本草经》称大黄“主下瘀血、血闭、寒热、破症瘕积聚、留饮、宿食、荡涤肠胃、通利水谷、调中化食、安和五脏”。对大黄的化学成分研究已有一百多年历

史⁽²⁾, 研究工作者已从其同属植物中分离到蒽醌类、萜类、苯丁酮苷类、鞣质类、色原酮类、萘类、有机酸、糖、蛋白质、甾醇等 150 多种成分, 然而, 由于其在中药中的重要性, 对其化学成分的研究仍在继续。

组织培养相对于自然界条件来说, 具有生长周期短, 生长条件和自然相差较远, 次生

* Address: Lu Kuanke, College of Pharmacy, Beijing University of Medical Sciences, Beijing

代谢途径、步骤和代谢产物可能和自然界不相同的特点,因此,利用组织培养也就成为一个寻找新的药用成分的方法。

对大黄的组织培养方面的研究不多,且大都集中于各种因素(培养基成分、激素、光照等)对大黄愈伤组织中蒽醌类化合物含量的影响^[3~5]。只见到 Tsutomu 等^[4]人从大黄愈伤组织中分离得到大黄酚。我们对大黄的愈伤组织的化学成分进行了深入的研究,从中分离到 12 个化合物,鉴定了其中 7 个化合物。它们是大黄酚(I)、大黄素甲醚(II)、 β -谷甾醇(III)、芦荟大黄素(IV)、大黄素(V)、d-儿茶素(VI)、3',4',5'-三羟甲基苯甲酰葡萄糖(VII)。另 5 个化合物正在鉴定中。

1 材料和仪器

大黄种子 1995 年购于陕西陇县,原植物由我校药学院天然药物系生物技术室郑俊华教授鉴定为掌叶大黄 *Rheum palmatum* L., 琼脂粉为北京原平生物技术有限公司产品(进口分装),柱层析用硅胶(200 目~300 目)、薄层层析用硅胶 G、H 均为青岛海洋化工厂产品,柱层析用聚酰胺为江苏无锡生化制品厂产品,聚酰胺薄膜为浙江黄岩四青生化材料厂产品, Sephadex-LH-20 是德国 Pharmacia 公司产品。培养基为 MS 培养基中附加蔗糖 3%、琼脂粉 0.7%、BAP 1.0 mg/L、NAA 1.0 mg/L、2,4-D 1.0 mg/L 以及 Eu^{3+} 1.0 mg/L,灭菌(120 °C, 25 min)前将培养基的 pH 调到 5.8;所有有机溶剂均为国产分析纯。

熔点仪为 X-4 型(北京电光科学仪器厂生产,温度未校正);核磁共振仪为 Bruker ARX400 型, TMS 内标;质谱仪为 V6-mm-70H 型;红外光谱仪为 Perkin-Elmer 98 型;高效液相色谱仪为 LKB 公司生产的 LKB250 型,反相色谱柱是北京潮声技术开发公司生产的 CS-1000 型(4.6 mm × 250 mm);UV 监测器波长为 290 nm。

2 大黄无菌苗的培养

掌叶大黄种子经自来水漂洗一夜后,用

0.1% HgCl_2 溶液表面灭菌 10 min,用无菌水洗涤 5 次~6 次,放置过夜,再用 0.1% HgCl_2 溶液表面灭菌 10 min,无菌水洗涤 5 次~6 次后,接种于不含任何激素的 MS 培养基上,室温下培养成幼苗以备用。

3 大黄愈伤组织的诱导及培养

将上述无菌条件下培养的大黄幼苗,在无菌条件下切成 0.5 cm 长的段或片,接种于 MS 培养基上,在室温(20 °C~30 °C)下培养 20 d,得到大黄的愈伤组织,选择那些色白、长势良好大黄愈伤组织,转移到新的 MS 培养基上,再继续培养 2 个月,大部分大黄愈伤组织生长基本停止,外观颜色已经变成褐色时收获,在室温下风吹晾干,共得干重 323.85 g 愈伤组织。

4 提取和分离

大黄愈伤组织粉碎后,用甲醇热回流提取至提取液近无色为止。蒸去甲醇得甲醇浸膏 107.8 g,将浸膏悬浮于 900 mL 的热水中,依次用石油醚(60 °C~90 °C)、乙醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取。蒸去萃取溶剂得到石油醚萃取物 6.4 g,乙醚萃取物 2.6 g,乙酸乙酯萃取物 3.7 g 和正丁醇萃取物 10.2 g。经 TLC 分析,石油醚萃取物、乙醚萃取物的化学成分相近,将其二者合并,在 200 目~300 目的硅胶柱上梯度洗脱(石油醚-乙酸乙酯 25:1~1:1),得到化合物 I~V,再分别进行重结晶得到纯品 I(25 mg), II(17 mg), III(30 mg), IV(8 mg), V(20 mg)。

乙酸乙酯部分、正丁醇部分经硅胶柱层析(CHCl_3 - CH_3OH 梯度洗脱)、聚酰胺柱层分离(纯甲醇洗脱)、再经 Sephadex-LH-20 柱(纯甲醇洗脱)和 HPLC 分离,分别得到 VI(15 mg), VII(12 mg)。

5 鉴定

化合物 I:黄色针晶(乙酸乙酯), mp 197 °C,硅胶 TLC 的 R_f 值与大黄酚标准品一致,与标准品大黄酚混合,熔点不下降。且 ^1H NMR 与文献^[6]报道一致,因此确定 I 为大黄酚。

化合物Ⅱ:黄色针晶(乙酸乙酯),mp 206℃~208℃,硅胶TLC的R_f值与大黄素甲醚标准品一致,与标准品大黄素甲醚混合,熔点不下降。¹H NMR与文献^[7]一致,故确定Ⅱ为大黄素甲醚。

化合物Ⅲ:无色针晶,mp 136℃~138℃,硅胶TLC与β-谷甾醇标准品R_f值一致,与标准品β-谷甾醇混合,熔点不下降。经HPLC分析,保留时间与β-谷甾醇一致,因此确定Ⅲ为β-谷甾醇。

化合物Ⅳ:橙黄色针晶(乙酸乙酯),mp 224℃~225℃,硅胶TLC与标准品芦荟大黄素的R_f值一致,与标准品芦荟大黄素混合,熔点不下降。EIMS给出分子离子峰为270。经HPLC分析,保留时间和标准品芦荟大黄素一致,故确定Ⅳ为芦荟大黄素。

化合物Ⅴ:黄色针晶(乙酸乙酯)。mp 255℃~256℃,硅胶TLC与标准品大黄素的R_f值一致,HPLC分析,保留时间和标准品大黄素一致。与标准大黄素混合,熔点不下降,故确定Ⅴ为大黄素。

化合物Ⅵ:无定形粉末,与标准品d-儿茶素对照R_f值一致。¹H NMR数据与文献^[8]完全一致,故确定为d-儿茶素。

化合物Ⅶ:FeCl₃反应为深蓝色,示为酚类化合物,IR(KBr)cm⁻¹:3 434, 1 712, 1

621, 1 547, 1 447。¹H NMR(CD₃OD)ppm: 7.11(2 H, s, C_{2',6'}-H), 5.65(1 H, dd, J₁=2.48 Hz, J₂=5.56 Hz, C₁-H), 4.60(3 H, s, C_{3',4',5'}-OH), 3.86~3.42(6 H, C_{2,3,4,5,6}-H)。¹³C NMR及DEPT135°(CD₃OD)ppm: 166.90(羰基), 146.32(季碳), 140.18(C_{3'}, C_{5'}), 120.55(季碳), 110.38(CH, C_{2'}, C_{6'}), 95.77(CH, C₁), 78.62(CH, C₅), 78.00(CH, C₃), 73.93(CH, C₂), 70.91(CH, C₄), 62.15(CH₂, C₆)。 ¹H NMR和¹³C NMR数据与文献报道一致^[9],故确定为6-O-3',4',5'-三羟基苯酰基葡萄糖(6-O-galloylglucose)。

致谢:北京大学波谱室代测核磁共振谱和质谱,本校药学院教学中心代测红外光谱。

参考文献

- 1 王筠默,等主编. 中药研究与文献检索. 上海:远东出版社,1994;123
- 2 高晓山,等. 大黄. 北京:中国医药科技出版社,1988
- 3 Ohshima Y. *Planta Med*,1988;54(1):20
- 4 Tsutomu F, *et al.* *Phytochemistry*,1975;14:1457
- 5 Fumiya K, *et al.* *Phytochemistry*,1992;3(18):2735
- 6 王振月,等. 中医药学报,1996;2:54
- 7 徐任生. 天然产物化学. 北京:科学出版社,1993:627
- 8 Genichiro N, *et al.* *Chem Pharm Bull*,1973;25(9):2300
- 9 Genichiro N, *et al.* *Chem Pharm Bull*,1983;31(5):1652

(1997-11-04 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Rheum's Callus

Lu Kuanke, Tong Wenyong, Hu Rong, *et al.* (School of Pharmaceutical Sciences, Beijing Medical University, Beijing 100083)

Abstract 7 compounds were separated from 323.85 g callus of Rheum. They were chrysophanol, physcion, β-sitosterol, aloe-emodin, emodin, d-catechin, and 6-O-galloylglucose.

Key words Rheum callus

安徽高校联合培训部

兽医函授及中医函授大专班常年招生

经省教委批准,第七期兽医函授大专班及第十二期中医函授大专班继续向全国常年招生。使用全国高等院校统编教材,由专家教授辅导,详情见招生简章。凡初中以上文化程度者,可免试入学。报名费5元,邮至安徽合肥市五里墩邮政9—901信箱邱瑛收,款到寄给招生简章和入学登记表。

邮编:230031 电话:(0551)5112949