

围为 2~7 万。基质辅助激光解吸电离质谱作为一种新的“软电离”技术,由于其在分子量测定等方面快捷、直接、优质及良好的软电离型近年来在生物化学领域得到广泛应用。本试验在对应用该技术测定多糖分子量研究^[5]基础上,成功地测定了 PPQI-1~4 的分子量。糖组成分析显示,它们的中性糖部分组成糖主要是阿拉伯糖和半乳糖,有的含有少量葡萄糖。进一步的甲基化分析测定了各组成糖在多糖结构中的连接位点。借鉴化学实验式概念以糖残基实验式表述不同连接位点的糖残基在多糖结构中所占比例,如此表述方便于比较复杂的多糖化合物结构上的差异。研究结果显示,PPQI 系列多糖的组成糖中,末端、2-3 或 5 位分支的阿拉伯糖残基数目基本相当,半乳糖的连接位点则有较大差别,PPQI-1 中 3 或 6 位分支的半乳糖占较大比例,PPQI-2 中 1,6 连接半乳糖为主,PPQI-1~3 中 1,6 连接半乳糖多于其它方式连接,PPQI-4 则以

3 或 6 位分支半乳糖为主,不含葡萄糖。不同多糖的糖组成分析与甲基化分析结果显示中性糖组成比例大体一致,甲基化分析过程较为复杂,造成误差的机会加大,但却提供了糖组成分析中无法提供的单糖间连接位点的信息。西洋参多糖结构的复杂性和作用的相似性,阐明构效关系比较困难,本研究为进一步的构效关系研究提供了基础数据,有待进一步深化。

参考文献

- 1 马秀俐,等. 中国发明专利, 1998, 13(52): CN116838A
- 2 李岩,等. 白求恩医科大学学报, 1996, 22(2): 137
- 3 朱伟,等. 白求恩医科大学学报, 1997, 23(3): 236
- 4 朱伟,等. 中国药理学通报, 1997, 13(1): 76
- 5 Hao Chunyan, et al. Rapid Communication in Mass Spectrometry, 1998, 12: 345
- 6 Stanb A M. Method in Carbohydrate Chemistry (V). 1956: 5
- 7 Sandford P A, et al. Biochemistry, 1966, 5: 1508
- 8 Blumenkrantz N, et al. Analytical Biochemistry, 1973, 54: 84

(1999-04-15 收稿)

太白米的甾体生物碱类成分研究

北京医科大学药学院 (100083) 吴卫中* 田晶 屠鹏飞 郑俊华

摘要 从太白米 *Notholirion bulbuliferum* 干燥小鳞茎的正丁醇提取物中分离并鉴定了 3 个甾体生物碱苷, 经 IR、¹³CNMR、MS 等方法分别鉴定为茄次碱-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (solanidine-3-O-β-D-glucopyranoside, I), 茄次碱-3-O-α-L-吡喃鼠李糖基-(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (solanidine-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-β-D-glucopyranoside, II), 茄次碱-3-O-α-L-吡喃鼠李糖基-(1→2)-[β-D-吡喃葡萄糖基-(1→4)]-β-D-吡喃葡萄糖苷 (solanidine-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-[β-D-glucopyranosyl-(1→4)]-β-D-glucopyranoside, III)。其中化合物 I 为首次从本植物中分得。

关键词 太白米 假百合属 甾体生物碱

太白米为百合科假百合属假百合 *Notholirion bulbuliferum* (Lingelsh.) Stearn 的干燥小鳞茎,主产于我国秦岭及西南高山地区。本品性温,味辛,微甘苦。具有宽胸理气、健胃、镇痛等功效,临床用于治疗胃腹胀痛、呕吐、咳嗽等症。近年来,用于治疗胃癌、食道癌,取得了较好的效果。据报道,本品含有甾体生物碱及其苷类成分^[1~3]。为了阐明其抗癌、镇痛活性成分,我们对其进行了较系统的化学成分研究,分离鉴定了 17 个化合物,主要为酚酸类^[4]和甾体生物碱苷类成分。本文报道 3 个甾体生物碱苷类成分

的分离与结构鉴定。

化合物 I 为白色颗粒状结晶,与生物碱试剂反应呈阳性。FAB-MS *m/z* 560 (*M*+1), 396, 380 (*M*-葡萄糖基)。IR 显示有 OH (3 384 *cm*⁻¹), C=C (1 643 *cm*⁻¹), C-O (1 071 *cm*⁻¹)。¹HNMR 显示有 1 个烯氢 δ5.33 (1H, brs) 和 4 个甲基 δ0.68 (3H, s), 0.82 (3H, d, *J*=7 Hz), 0.91 (3H, d, *J*=7 Hz), 0.95 (3H, s), 此为茄次碱类甾体生物碱的特征信号, FAB-MS 中的 204 和 150 碎片也支持了该推断;同时显示有 β-D-葡萄糖的端基质子 δ4.92 (1H, d, *J*=

* Address: Wu Weizhong College of Pharmacy, Beijing University of Medical Sciences, Beijing

屠鹏飞 男, 1963 年出生, 北京医科大学药学院教授, 博士生导师。1990 年毕业于中国药科大学, 获博士学位, 期间 1988 年至 1989 年在日本富山医科药科大学和汉药研究所学习, 1990 年至 1992 年在北京医科大学药学院进行博士后研究。主要从事中药和天然药物的活性成分、质量评价等方面研究。先后承担国家“七五”、“八五”攻关项目、国家自然科学基金青年基金项目、国家重点项目、原国家教委、卫生部等项目 10 多项, 研究成果获国家科技进步一等奖、三等奖各一项, 国家中医药管理局科技进步一等奖二项。发表科研论文 50 余篇。

7 Hz)。将该化合物进行酸水解, TLC检查含有葡萄糖。因此推断该化合物可能为甾体生物碱葡萄糖苷。将其¹³C NMR数据(见表 1)和¹H NMR数据与文献^[5]报道的 solanidine-3-O-β-D-glucopyranoside 比较, 完全一致。同时将其与标准品进行 TLC比较, R_f值完全一致。因此鉴定化合物 I 为茄次碱-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(solanidine-3-O-β-D-glucopyranoside), 为首次从本植物中分离得到。

化合物 II 为白色粉末, 与生物碱试剂反应呈阳性。FAB-MS m/z 706(M+ 1), 558, 542(M- 鼠李糖基), 396, 380(M- 鼠李糖基-葡萄糖基), 说明末端为鼠李糖基, 葡萄糖直接与苷元相连。IR 显示有 OH(3 404 cm⁻¹), -C=C-(1 626 cm⁻¹), -C-O-(1 033 cm⁻¹)。¹H NMR 显示有 1 个烯氢 δ 5.35(1H, brs)和 4 个甲基 δ 5.35(1H, brs)和 4 个甲基 δ 0.73(3H, s), 0.98(3H, s), 1.05(3H, d, J= 7 Hz), 1.19(3H, d, J= 7 Hz); 结合 FAB-MS 中的特征碎片 204 和 150, 推断其苷元为茄次碱类甾体生物碱; 同时显示有 β-D 构型糖的端基质子 δ 5.12(1H, d, J= 7 Hz), α-L 构型糖的端基质子 δ 5.00(1H, brs)和甲基糖的甲基信号 δ 1.76(3H, d, J= 7 Hz)。将该化合物进行酸水解, TLC 检出鼠李糖和葡萄糖。因此推断该化合物可能为连接有鼠李糖基和葡萄糖基的甾体生物碱苷。将其¹³C NMR 数据(见表 1)和¹H NMR 数据与文献^[2,5]报道的 solanidine-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-β-D-glucopyranoside 比较, 基本一致。同时将其与标准品进行 TLC 比较, R_f值完全一致。因此鉴定化合物 II 为茄次碱-3-O-α-L-吡喃鼠李糖基-(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖苷(solanidine-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-β-D-glucopyranoside)。

化合物 III 为白色粉末, 与生物碱试剂反应呈阳性。FAB-MS m/z 868(M+ 1), 720, 704(M- 鼠李糖基), 704, 688(M- 葡萄糖基), 396, 380(M- 2 个葡萄糖基-鼠李糖基), 说明该化合物的糖部分是末端有鼠李糖和葡萄糖的支链三糖。IR 显示有 OH(3 429 cm⁻¹), -C=C-(1 626 cm⁻¹), -C-O-(1 060 cm⁻¹)。¹H NMR 显示有 1 个烯氢 δ 5.30(1H, brs)和 4 个甲基 δ 0.80(3H, s), 1.01(3H, s), 1.20(3H, d, J= 7 Hz), 1.40(3H, d, J= 7 Hz); 结合 FAB-MS 中的特征碎片 204 和 150, 推断其苷元为茄次碱类甾体生物碱; 同时显示有二个 β-D 构型糖的端基质子 δ 5.15, 4.30(每个 1H, d, J= 7 Hz), α-L 构型糖的端基质子 δ 6.25(1H, s)和甲基糖的甲基信号 δ 1.76(3H, d, J= 7 Hz)。将该化合物进行酸水解, TLC 检

出鼠李糖和葡萄糖。因此推断该化合物可能为连接有鼠李糖基和 2 个葡萄糖基的甾体生物碱苷。将其¹³C NMR 数据(见表 1)和¹H NMR 数据与文献^[2,5]报道的 solanidine-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-β-D-glucopyranosyl-(1→4)]-β-D-glucopyranoside 比较, 基本一致。同时将其与标准品进行 TLC 比较, R_f值完全一致。因此鉴定化合物 III 为茄次碱-3-O-α-L-吡喃鼠李糖基-(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→4)-β-D-吡喃葡萄糖苷(solanidine-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-β-D-glucopyranosyl-(1→4)]-β-D-glucopyranoside)。

1 仪器与材料

熔点测定用 X 型显微熔点测定仪(未经校正); 红外光谱用 Perkin-Elmer 983G 型仪测定; 核磁共振光谱用 Bruker AM-500 MHz 型仪测定; 质谱用 VG20-253 型和 MS-50 型质谱仪测定。大孔吸附树脂 D101 型为天津农药厂产品; 柱色谱硅胶(200~300 目)、硅胶 H 及硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品。太白米 *Notholirion bulbuliferum* (Lingelish.) Stearn 干燥小鳞茎购自陕西省太白县药材公司。

2 提取和分离

太白米的干燥小鳞茎 6.3 kg, 用 10 倍量的 95% EtOH 60℃ 温浸, 过滤, 滤液减压浓缩, 得浸膏 800 g, 将浸膏混悬于 500 mL 水中, 依次用石油醚 CHCl₃-EtOAc-n-BuOH 萃取(2 000 mL×5), 减压浓缩, 得石油醚萃取物(100 g)、CHCl₃萃取物(21 g)、EtOAc 萃取物(10 g)、n-BuOH 萃取物(120 g)。n-BuOH 萃取物, 采用大孔树脂柱处理, 先以水洗脱, 除去糖、氨基酸等杂质, 再以 MeOH 洗脱, 收集 MeOH 洗脱液, 浓缩得浸膏 80 g。MeOH 洗脱物(30 g)经硅胶柱色谱分离, CHCl₃-MeOH-H₂O(7:1:0.2→5:1:0.2)梯度洗脱得化合物 I、II、III 的粗品, 再经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化, 得化合物 I(20 mg)、II(40 mg)、III(50 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色颗粒状结晶(95% EtOH), mp 240℃~244℃, IR cm⁻¹: 3 384(OH), 2 915(C-H), 1 643(C=C), 1 071(C-O)。¹H NMR(DMSO-d₆) δ 5.33(1H, brs, 6-H), 4.92(1H, d, J= 7 Hz, 1-H), 0.95(3H, s, 19-CH₃), 0.91(3H, d, J= 7 Hz, 21-CH₃), 0.82(3H, d, J= 7 Hz, 27-CH₃), 0.68(3H, s, 18-CH₃)。 ¹³C NMR 数据及归属见表 1。FAB-MS(m/z): 560(M+ 1), 396, 380(M- glc)。以上 ¹H 和

¹³CNMR数据与文献^[5]报道的 solanidine-3-O-β-D-glucopyranoside一致。

表 1 化合物I ~ III的¹³CNMR化学位移 (δ)及其归属 (DMSO-D₆)

碳位	I	II	III*	碳位	I	II	III*
1	36.8	37.6	37.6	24	31.1	30.9	30.3
2	31.4	30.2	30.3	25	31.1	31.3	31.1
3	77.0	77.7	77.8	26	60.0	61.0	60.0
4	41.9	42.0	38.6	27	19.7	19.0	19.5
5	140.5	140.4	141.0	1'	100.8	98.2	100.2
6	121.2	121.2	12.19	2'	73.5	79.1	78.4
7	32.1	32.3	32.4	3'	76.7	76.8	76.3
8	31.4	31.5	31.7	4'	70.2	70.6	82.1
9	49.6	49.5	50.5	5'	76.8	76.8	77.5
10	36.2	36.8	37.2	6'	61.1	61.0	62.5
11	20.6	20.3	21.1	1''		100.0	101.9
12	40.0	40.1	40.0	2''		72.1	72.9
13	40.3	40.4	40.4	3''		71.9	72.5
14	56.2	55.7	56.7	4''		73.8	73.8
15	33.4	33.3	33.3	5''		70.5	70.2
16	70.2	70.3	69.5	6''		17.7	18.7
17	62.9	63.0	63.0	1'''			105.3
18	16.8	16.6	16.4	2'''			75.0
19	19.1	18.9	19.5	3'''			78.5
20	36.2	36.8	36.8	4'''			71.4
21	18.6	18.9	18.7	5'''			78.5
22	74.7	74.7	74.2	6'''			62.1
23	29.3	29.1	29.0				

* Pyridine-d₅为溶剂

化合物II: 白色粉末 (MeOH), mp 282℃~ 285℃。IR cm⁻¹: 3 404(OH), 2 928(C-H), 1 626 (-C=C-), 1 033 (-C-O-) ¹HNMR (DMSO-d₆) δ 5.35 (1H, brs, 6-H), 5.12(1H, d, J= 7 Hz, 1'-H), 5.00 (1H, brs, 1''-H), 1.76(3H, d, J= 7 Hz, 6''-CH₃), 1.19(3H, d, J= 7 Hz, 21-CH₃), 1.05(3H, d, J= 7 Hz, 27-CH₃), 0.98(3H, s, 19-CH₃), 0.73(3H, s, 18-CH₃) ¹³CNMR数据见表 1 FAB-MS m/z 706

(M+ 1, 13), 558(3), 542(4), 396(11), 380(42), 258(5), 204(25), 185(43), 150(100) 将其 ¹³CNMR数据 (见表 1)和 ¹HNMR数据与文献^[2,5]报道的 solanidine-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-β-D-glucopyranosyl比较,基本一致。

化合物III: 白色粉末 (80% 2-Propanol), mp 272℃~ 274℃。IR cm⁻¹: 3 429(OH), 2 928(C-H), 1 626(-C=C-), -C-O-(1 060 cm⁻¹) ¹HNMR (Pyridine-d₅) δ 6.25(1H, s, 1''-H), 5.30(1H, brs, 6-H), 5.15(1H, d, J= 7 Hz, 1'-H), 4.30(1H, d, J= 7 Hz, 1'''-H), 1.76(3H, d, J= 7 Hz, 6''-CH₃), 1.40(3H, d, J= 7 Hz, 21-CH₃), 1.20(3H, d, J= 7 Hz, 27-CH₃), 1.01(3H, s, 19-CH₃), 0.80(3H, s, 18-CH₃) ¹³CNMR数据与归属见表 1 FAB-MS m/z 868(M+ 1, 6), 720(2), 704(3), 688(2), 396(12), 380(33), 258(6), 204(24), 185(58), 150(100) 将其 ¹³CNMR数据和 ¹HNMR数据与文献^[2,5]报道的 solanidine-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-β-D-glucopyranosyl-(1→4)]β-D-glucopyranoside比较,基本一致。

致谢: 太白米药材由陕西中医学院植物教研室胡本祥副教授鉴定,红外光谱由本院教学中心测定,核磁共振和质谱分别由本校波谱室和中科院化学所测试室测定。

参考文献

- 1 丘方龙,等. 云南植物研究, 1982, 4(4): 419
- 2 徐文豪,等. 药学报, 1986, 21(3): 177
- 3 徐文豪,等. 药学报, 1988, 23(1): 61
- 4 屠鹏飞,等. 药学报, 1999, 34(1): 39
- 5 Kitajima J, et al. Phytochemistry, 1982, 21(1): 187

(1999-01-04收稿)

中药王不留行化学成分的研究 (II)[△]

中国科学院上海药物研究所 (200031) 桑圣民* 劳爱娜** 王洪诚 陈仲良

摘要 从河北产麦蓝菜 *Vaccaria segetalis*的种子王不留行中分离并鉴定了 6个化合物: 氢化阿魏酸 (hydroferulic acid, I), 尿核苷 (uridine, II), 王不留行环肽 A (segetalin A, III), 王不留行环肽 B (segetalin B, IV), 王不留行环肽 D (segetalin D, V) 和王不留行环肽 E (segetalin E, VI) 其中化合物I 和II 为首次从该植物中分得, 化合物III和IV 有较强的雌激素样活性。

关键词 麦蓝菜 王不留行 环肽

王不留行系石竹科麦蓝菜 *Vaccaria segetalis* (Neck) Garcke的种子, 为传统常用中药, 有行血通

经, 催生下乳, 消肿敛疮等功效, 疗效显著。其植物资源丰富, 除华南外, 全国各地均有分布, 尤以河北产

* Address: Sang Shengmin, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai

** 联系人

△本课题为国家自然科学基金资助项目 (No. 29632050)