

光果莼的化学成分研究

张永红¹, 汪汉卿^{1*}, 郭新华², 芦志刚^{3*}

(1 中国科学院兰州化学物理研究所 OSSO 国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2 兰州医学院药理学系, 甘肃 兰州 730000; 3 中国农业科学院兰州畜牧与兽药研究所, 甘肃 兰州, 730050)

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)12-1069-02

莼属植物的许多种类都有药用价值^[1]。光果莼 *Caryophyllis tangutica* Maxim. 系马鞭草科莼属植物, 在甘肃分布较广, 俗称“兰花茶”, 有活血止痛, 消食理气的作用。为探讨其活性成分, 我们对光果莼进行了化学成分的研究, 分离鉴定出 8 个化合物, 并进行了理化测试和光谱分析。

1 仪器与试剂

Nicolet 170-SX 红外光谱仪; ZAB-MS 质谱仪; UV-260 紫外光谱仪; Bruker AM-400 MHz 核磁共振仪; Sephadex-LH 20 柱层析硅胶 200-300 目, 薄层层析硅胶 10-40 μ 均为青岛海洋化工厂产品。

2 提取与分离

3 kg 光果莼全草粗粉经 95%, 70% 乙醇室温浸泡提取, 浓缩后分别用石油醚, 乙酸乙酯, 正丁醇进行萃取, 再分别将这 3 个部分进行柱层析, 分别用硅胶柱, Sephadex-LH 20 柱等手段, 进行系统的化学成分研究。从石油醚部分得化合物 VII; 从乙酸乙酯部分得化合物 I ~ IV; 从正丁醇部分得化合物 V ~ VII。

3 鉴定

化合物 I: 黄色针晶, mp 328 $^{\circ}$ C ~ 330 $^{\circ}$ C (乙醇); UV $\lambda_{max}^{M\epsilon OH}$ nm: 254, 267, 291, 351; EMS m/z 286(M⁺), 285, 258, 153(A⁺+1), 152(A⁺), 137(B⁺), 134(B⁺); 以上数据与文献^[2]报道的木犀草素 (luteolin) 完全一致, 故鉴定 I 为木犀草素。

化合物 II: 无定型粉末; $[\alpha]_D^{17}$ -115 $^{\circ}$ (c 2.0 M ϵOH); Molish 试验阳性; UV, IR, FAB-MS, ¹HNM R 数据与文献^[3]报道的一致, 故鉴定 II 为 ajugoside。

化合物 III: 无定型粉末; $[\alpha]_D^{20}$ -68.7 $^{\circ}$ (c 0.690 M ϵOH); 与三氯化铁试剂显绿色, Molish 试验阳性。UV $\lambda_{max}^{M\epsilon OH}$ nm: 328, 285, 237; IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3400 (OH), 1705 (C=O), 1640, 1612, 1520 (芳环),

1040 推测为苯丙素苷类化合物; FAB-MS m/z 659 [M+Li]⁺, 675 [M+Na]⁺; ¹HNM R (CD₃OD, 400 MHz) δ 6.74 (1H, brs H-2), 6.80 (1H, d J=8.1 Hz H-5), 6.69 (1H, d J=8.1 Hz H-6), 3.66, 3.90 (2 \times 1H, m, H-7), 2.73 (2H, t J=7.3 Hz H-8), 7.20 (1H, brs H-2'), 6.82 (1H, d J=8.3 Hz H-5'), 7.08 (1H, d J=8.3 Hz H-6'), 6.37, 7.66 (2 \times 1H, d J=15.9 Hz H- α, β), 3.71, 3.80 (2 \times 3H, s, OCH₃), 4.36 (1H, d J=7.9 Hz glc-1), 5.01 (1H, brs rha-1), 0.96 (3H, d J=6.2 Hz rha-6)。以上数据与文献^[4]中报道的角胡麻苷 (martynoside) 的数据完全一致, 故鉴定 III 为角胡麻苷。

化合物 IV: 白色粉末, mp 301 $^{\circ}$ C ~ 303 $^{\circ}$ C (丙酮), IR 与胡萝卜苷的 IR 光谱一致, 与对照品 Co-TLC 的 R_f 值一致, 因此确定 IV 为胡萝卜苷 (daucosterol)。

化合物 V: 无定型粉末; $[\alpha]_D^{17}$ -132 $^{\circ}$ (c 1.04 M ϵOH); Molish 试验阳性; UV $\lambda_{max}^{M\epsilon OH}$ nm: 210; IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3419 (OH), 1712 (C=O), 1653 (稀醚键), 1376, 1287, 1076 推测为环稀醚萜苷类化合物; FAB-MS m/z 407 [M+1]⁺; ¹HNM R (CD₃OD, 400 MHz) δ 6.36 (1H, d J=6.3 Hz H-3), 5.92 (1H, s H-1), 4.89 (1H, d J=6.0 Hz H-4), 1.98 (3H, s, Ac-CH₃), 1.38 (3H, s H-10), 4.45 (1H, d J=7.8 Hz glc-1)。与化合物 II 比较, C-5 位被 OH 基取代, 与文献^[3]报道的数据一致, 故鉴定 V 为 8-acetylharpagide。

化合物 VI: 黄色针状结晶; mp 275 $^{\circ}$ C ~ 277 $^{\circ}$ C (甲醇); ¹HNM R (DM SO-d₆) δ 12.9 (1H, s OH-5), 9.41 (1H, s B \oplus H 环), 6.64 (1H, s H-3), 6.94 (1H, d J=2 Hz H-2'), 6.86 (1H, dd, J=8.2 Hz H-6'), 6.81 (1H, d J=8 Hz H-5'), 6.76 (1H, d J=2

* 收稿日期: 2001-01-15

作者简介: 张永红, 理学博士, 兰州医学院副研究员, 毕业于兰州大学化学系, 现为中国科学院兰州化学物理研究所博士后, 主要从事天然产物化学的研究工作。

* 通讯联系人 Tel (0931) 8278319

H_zH-8), 6 45(1H, d, J= 2H_zH-6), 5 08(1H, d, J= 7H_zglc-1) 与木犀草素-7-葡萄糖苷标准品对照, 二者 Co-TLC 的 R_f值一致, 因此鉴定 VI 为木犀草素-7-葡萄糖苷。

化合物 VII: 黄色针状结晶; m_p 258 °C~ 260 °C (甲醇); ¹H NMR (DM SO-*d*₆) δ 12 37(1H, s, OH-5), 8 68(1H, s, B-OH 环), 6 64(1H, s, H-3), 7 98(2H, d, J= 7 4H_zH-2', 6'), 6 96(2H, d, J= 7 4H_zH-3', 5'), 6 83(1H, d, J= 2H_zH-8), 5 08(1H, d, J= 7H_zglc-1)。以上数据与文献^[2]中 4'-羟黄酮素-7-葡萄糖苷的数据完全一致, 故鉴定 VII 为黄酮素-7-葡萄糖苷 (scutellarin)。

化合物 VIII: 无色针晶; m_p 139 °C~ 141 °C (乙酸

乙酯), IR 与 β-谷甾醇的 IR 光谱一致, 与对照品 Co-TLC 的 R_f值一致, 因此确定 VIII 为 β-谷甾醇 (β-sitosterol)。

致谢: 原植物由兰州大学生物系张国梁教授鉴定。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [2] 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室. 黄酮体化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [3] Leticia J E I-N aggar, Jack L B. Iridoids. A review [J]. J Nat Prod, 1980, 43(6): 649-707.
- [4] Jia Z J, Gao J J, Liu Z M. Iridoid and phenylpropanoid glycosides from *Pedicularis plicata* Maxim [J]. Indian J of Chem, 1994, 33B(5): 460-464.

头孢霉 AL031 真菌次生代谢产物的挥发性成分

毕韵梅¹, 汪汉卿^{1*}, 陈远腾³, 谢金伦^{2*}

(1 中国科学院兰州化学物理研究所 O SSO 国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000 2 云南大学省工业微生物发酵工程重点实验室, 云南 昆明 650091)

中图分类号: R284 1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)12-1070-02

头孢霉 AL031 菌株是本课题组从云南省哀牢山箭竹上分离筛选到的一株丝状真菌。通过抗菌活性试验证明, 其次生代谢产物具有良好的抗细菌、真菌活性, 可望开发为药用真菌。该真菌为我们首次获得, 并且通过数年的引种驯化培育, 现已可通过液体发酵, 而在实验室中大量制备此真菌。经初步研究, 从该真菌的次生代谢产物中分离到 3, 4-二氢异香豆素类化合物 (另文报道)。异香豆素衍生物具有较高的生物活性, 是国内外学者们的重要研究课题^[1]。然而, 对产生异香豆素类化合物的头孢霉属真菌及其次生代谢产物的研究至今 8 尚未见报道。

本工作采用毛细管气谱-质谱联用法, 分离并分析鉴定了头孢霉 AL031 真菌次生代谢产物的挥发性化学成分的结构, 用气相色谱面积归一法测定了各成分的结构, 用气相色谱面积归一法测定了各成分的相对百分含量, 为该真菌的进一步研究和开发奠定了基础。

1 材料与方 法

1.1 材料的制备——真菌的液体发酵

1.1.1 菌种: 筛选自滇中哀牢山, 经云南大学生物系杨发蓉教授鉴定为丛梗孢科头孢霉属 *Cephalosporium Corde* 真菌。

1.1.2 培养基: 液体种子和摇瓶发酵培养基: 马铃薯 20% (取汁), 葡萄糖和蔗糖 (1: 2) 2%, 磷酸二氢钾 0.1%, 硫酸镁 0.05%, 维生素 B₁ 0.001%。

1.1.3 培养方法: 500 mL 摇瓶装入 200 mL 培养基, 接入 10% 的液体种子, 在往复式摇床上于 24 °C 培养 4 d。

1.2 样品制备: 培养 4 d 的发酵物经过滤分为发酵液和菌丝体两部分。取发酵液 10 L, 用乙酸乙酯萃取 6 次, 回收乙酸乙酯, 得浸膏 8 g, 拌 16 g 硅胶, 用石油醚彻底洗脱, 减压浓缩洗脱液得淡黄色有香味的油状液体 0.3 g。菌丝体 1 kg 用工业丙酮浸泡 6 次, 回收溶剂, 提取浸膏拌入硅胶后, 用石油醚彻底洗脱, 减压浓缩洗脱液得黄色有特殊气味的油状物

1.6 g

* 收稿日期: 2001-06-20

基金项目: 云南省工业微生物发酵工程重点实验室开放基金资助项目 (KF 200013)

作者简介: 毕韵梅, 博士, 云南师范大学副教授。

* 通讯联系人 Tel: (0931) 8278319