

核磁共振谱;军事医学科学院仪器测试中心代测紫外光谱、红外光谱、质谱。

参考文献

- 1 余志立,等.质谱学报,1995,16(1): 59
- 2 肖崇厚,等.中药化学.上海:上海科技出版社,1987: 156,157
- 3 王振月,等.中医药学报,1996,(2): 54
- 4 徐任生.天然产物化学.北京:科学出版社,1993: 628

- 5 徐任生.天然产物化学.北京:科学出版社,1993: 627
- 6 国家医药管理局中草药情报中心站.植物药有效成分手册.北京:人民卫生出版社,1986: 38
- 7 袁阿兴,等.中草药,1994,25(7): 339
- 8 Hikaru O,*et al.* Chem Pharm Bull,1973,21(6): 1254
- 9 王升启,等.中草药,1989,20(4): 11

(1999-07-05收稿)

狭序唐松草化学成分的研究 (III)[△]

中国医学科学院 药用植物研究所(北京 100094) 高光耀* 陈四保 王立为 杨峻山** 肖培根**
中国协和医科大学

摘要 从狭序唐松草 *Thalictrum atriplex* Finet et Gagnep. 地上部分分离并鉴定了 6 个化合物,其中 4 个为生物碱,即: *N*-methyllaurotetanine (I)、isoboldine (II)、thalisopynine (III)和 *N*-methylcocularine (IV),2 个为非生物碱,即:异槲皮苷(V)和乙酸-(3,4-二羟基)-苯乙酯(Ⅵ)。6 个化合物均为首次从该植物中分出。

关键词 狭序唐松草 异槲皮苷 生物碱

Studies on the Chemical Constituents of Narrowraceme Meadowrue (*Thalictrum atriplex*) III

Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College (Beijing 100094) Gao Guangyao, Chen Sibao, Wang Liwei, Yang Junshan and Xiao Peigen

Abstract Six compounds were isolated from the aerial part of *Thalictrum atriplex* Finet et Gagnep. (*Ranunculaceae*). Four of them were alkaloids, *i. e.* *N*-methyllaurotetanine (I), isoboldine (II), thalisopynine (III) and *N*-methylcocularine (IV). Another two compounds were quercetin-3-*O*-glucopyranoside (isoquercitrin) (V) and 3,4-dihydroxy-phenylethyl-acetate (VI). All of them were isolated from *T. atriplex* for the first time.

Key words *Thalictrum atriplex* Finet et Gagnep. isoquercitrin alkaloid

唐松草属植物是我国民间草药“马尾连”的主要植物资源,在民间有 10 余种该属植物的根用于治疗痢疾、肠炎等消化系统疾病。国内外曾发现该属植物中的生物碱、皂苷具有抗肿瘤活性。近年发现某些生物碱尚具有良好的钙拮抗作用。为寻找新的天然药物资源,我们对该属植物狭序唐松草 *Thalictrum atriplex* Finet et Gagnep. 化学成分进行了系统研究,现报道从地上部分分出的 6 个化合物,其中 4 个为生物碱,即: *N*-methyllaurotetanine (I)、isoboldine (II)、thalisopynine (III)、*N*-methylcocularine (IV); 2 个非生物碱:异槲皮苷(V)和乙酸-(3,4-二羟基)-苯乙酯(Ⅵ)。6 个化合物均为首次从该植物中分得。

1 材料和仪器

狭序唐松草采自四川省阿坝州马尔康,标本经中科院植物所王文采院士鉴定学名为 *Thalictrum atriplex* Finet et Gagnep.。Fisher-Johns 熔点测定仪(温度计未校正),Pekin-Elmer 983 G 型红外光谱仪,Philips PYE Unicun Pu 8800 紫外光谱仪, KYKY-2SP-50 型质谱仪,AM-500 型核磁共振仪(TMS 为内标),薄层层析用硅胶 GF₂₅₄ 柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。

2 提取和分离

狭序唐松草地上部分 11.5 kg,分别用 5 倍量 95% 及 70% 的工业酒精提取 2 次,每次 2 h,合并提

* Address: Gao Guangyao, Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Peking Union Medical College, Beijing

高光耀 男,1986 年毕业于北京中医药大学中药系,1999 年协和医科大学博士毕业,现为中国医学科学院协和医科大学药用植物研究所副研究员;主要从事药用植物资源学、植物化学研究,发表学术论文 30 余篇。

** 研究生导师

△本课题为国家自然科学基金资助项目 批准号: 39570085

取液回收酒精后,得浸膏(2 476 g)。浸膏用 5% 醋酸溶解,酸水液用乙酸乙酯萃取,回收乙酸乙酯部分得浸膏 A (260 g)。酸水液加氨水碱化调节 pH8~9,用乙醚萃取 3~4 次,回收乙醚得生物碱 B 部分。将 B 部分用乙醚溶解后加 4% 氢氧化钠溶液处理,醚层用水洗后,加无水硫酸钠干燥,回收乙醚得非酚性生物碱 B1(64.5 g)。氢氧化钠溶液加氯化铵饱和后用乙醚萃取数次,乙醚液水洗,干燥后,回收得酚性生物碱 B2(9 g)。经多次柱层析从 B2 部分得化合物 I~IV,从 A 部分得化合物 V~VI。

3 鉴定

化合物 I: 白色无定形粉末(石油醚-丙酮), mp $85^{\circ}\text{C} \sim 87^{\circ}\text{C}$, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 216, 280, 300, 314, 318; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 2.53 (3H, s, $N\text{-CH}_3$), 2.40~3.19 (7H, m, H-4, 5, 6a, 7), 3.65 (3H, s, 1-OCH₃), 3.87 (3H, s, 2-OCH₃), 3.88 (3H, s, 10-OCH₃), 6.57 (1H, s, H-3), 6.79 (1H, s, H-8), 8.04 (1H, s, H-11); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 29.1 (C-4), 34.2 (C-7), 43.8 ($N\text{-CH}_3$), 53.2 (C-5), 55.8 (2-OCH₃), 56.1 (10-OCH₃), 60.1 (1-OCH₃), 62.5 (C-6a), 110.4 (C-3), 111.3 (C-11), 114.0 (C-8), 123.9 (C-11a), 127.1 (C-1a), 127.2 (C-1b), 128.8 (C-3a), 130.2 (C-7a), 144.3 (C-10), 144.9 (C-1), 145.4 (C-9), 151.9 (C-2); MS m/z (%): 341 (M^+ , 80.5), 340 ($\text{M}^+ - 1$, 100), 326 (46.4), 310 (18.5), 298 (17.5), 283 (13.8), 267 (18.4)。NOE 实验,照射 3.62, 3.88 峰时, 8.04-H 产生增益,照射 3.87 峰时, 6.57-H 产生增益,确定 3.65, 3.87, 3.88 峰分别为 1, 2 和 10 位的 OCH₃。对照文献^[1,2]鉴定化合物 I 为 *N*-methyllaurotetanine。

化合物 II: 白色片状结晶(丙酮), mp $130^{\circ}\text{C} \sim 132^{\circ}\text{C}$, 分子式 $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 208, 226 (sh), 266 (sh), 278, 308; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 440, 3 200, 2 960, 2 840, 2 800, 2 580, 1 610, 1 520, 1 490, 1 470, 1 410, 1 380, 1 340, 1 320, 1 290, 1 260, 1 220, 1 120, 1 090, 1 020, 990, 970, 880, 860, 820, 770, 755, 705; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 2.52 ($N\text{-CH}_3$), 2.48~3.16 (7H, m, H-4, 5, 6a, 7), 3.48 (s, D₂O 交换消失, -OH), 3.90 (3H, s, 2-OCH₃), 3.91 (10-OCH₃), 6.53 (1H, s, H-3), 6.80 (1H, s, H-8), 8.01 (1H, s, H-11); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 29.0 (C-4), 34.3 (C-7), 43.9 ($N\text{-CH}_3$), 53.5 (C-5), 56.1 (2-OCH₃), 56.1 (10-OCH₃), 62.7 (C-6a), 108.8 (C-3), 111.7 (C-11), 113.9 (C-8), 119.7 (C-1a), 124.0 (C-11a),

124.3 (C-1b), 127.5 (C-3a), 129.9 (C-7a), 140.6 (C-1), 144.6 (C-10), 145.0 (C-9), 145.8 (C-2); MS m/z (%): 327 (M^+ , 83.9), 326 ($\text{M}^+ - 1$, 100), 325 (16.0), 312 (27.6), 310 (16.7), 296 (7.0), 295 (8.8), 284 (30.4), 269 (7.9), 253 (16.9), 240 (4.6), 164 (13.4), 148 (11)。NOE 实验,照射 3.90, 3.91 峰时, 6.53, 8.01-H 产生增益,照射 8.01-H 仅 δ 3.91 峰产生增益,说明 3.90, 3.91 峰分别为 2, 10 位的 OCH₃, -OH 分别位于 1, 9 位。对照文献^[3]鉴定化合物 II 为 *isoboldine*。

化合物 III: 淡黄色无定形粉末(石油醚-丙酮), mp $152^{\circ}\text{C} \sim 154^{\circ}\text{C}$ ($110^{\circ}\text{C} \sim 113^{\circ}\text{C}$ 初熔), 分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 228 (sh), 284, 320; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 400, 3 240, 2 960, 1 615, 1 520, 1 450, 1 380, 1 280, 1 120, 1 020, 840; $^1\text{H NMR}$ (CD_3OD) δ 2.87 (3H, s, $N\text{-CH}_3$), 3.00~3.67 (7H, m, H-1, 1a, 3, 4, 6a, 7), 4.42 (1H, t, $J = 7.10, 6.20$ Hz, H-1), 6.15 (1H, s, H-8), 6.74 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-11, 13), 6.77 (1H, s, H-5), 6.98 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-10, 14); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 23.4 (C-4), 40.4 ($N\text{-CH}_3$), 40.9 (C-1a), 56.5 (6-OCH₃), 66.3 (C-1), 112.7 (C-5), 115.7 (C-8), 116.7 (C-11), 116.7 (C-13), 122.2 (C-4a), 124.1 (C-9), 127.3 (C-8a), 131.8 (C-10), 131.8 (C-14), 146.4 (C-6), 149.5 (C-7), 157.9 (C-12); EI-MS m/z (%): 192 (100), 177 (15.2), 148 (3.3); FAB-MS m/z (%): 300 (M^+ , 1), 299 (M^+ , 100), 192 (85), 178, 154, 136, 89, 77。综合分析鉴定化合物 III 为 *N*-methylcocularine。

化合物 IV: 白色片状结晶, mp $180^{\circ}\text{C} \sim 182^{\circ}\text{C}$, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 218, 242, 280, 300, 314; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 2.53 (3H, s, $N\text{-CH}_3$), 3.39~3.08 (7H, m, H-4, 5, 6a, 7), 3.71 (3H, s, 1-OCH₃), 3.88 (3H, s, 3-OCH₃), 3.91 (3H, s, 10-OCH₃), 3.95 (3H, s, 2-OCH₃), 6.81 (1H, s, H-8), 7.92 (1H, s, H-11); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 23.76 (C-4), 43.9 ($N\text{-CH}_3$), 53.0 (C-5), 56.2 (10-OCH₃), 60.3 (1-OCH₃), 60.5 (2-OCH₃), 60.9 (3-OCH₃), 62.8 (C-6a), 110.9 (C-11), 113.9 (C-8), 122.8 (C-1a), 123.1 (C-3a), 123.9 (C-11a), 129.7 (C-1b), 130.9 (C-7a), 144.6 (C-10), 145.2 (C-9), 145.3 (C-2), 149.2 (C-1), 149.6 (C-3)。MS m/z (%): 371 (M^+ , 48.1), 370 ($\text{M}^+ - 1$, 64.8), 369 (100), 356 (22.9), 355 (10.5), 354 (44), 340 (24.1), 328 (8.8), 311 (4.5), 297 (6.4), 282 (3.0), 185 (25.3), 170

(14. 8), 134(6. 6) NOE实验,照射 3. 71, 3. 91峰, 7. 92-H均产生增益,结合二者不同的化学位移,确定 3. 71为 1位 OCH₃, 3. 91峰 10位 OCH₃ 照射 6. 81-H,仅 2. 94-2. 97-H产生增益,确定 6. 81-H在 8位, OH位 9位 对照文献^[14]鉴定化合物IV为 thalisopyrine

化合物V: 黄色粉末 (MeOH), mp 205℃~ 206℃, UV, ¹H, ¹³CNMR数据与文献^[5]对照鉴定化合物V为异槲皮苷。

化合物VI: 淡黄色针晶 (丙酮), mp 73℃~ 75℃, ¹HNM R (CDCl₃) δ 2. 04 (3H, s, -CH₃), 2. 78 (2H, t, J= 7. 1 Hz, CH₂-), 4. 22(2H, t, J= 7. 1 Hz, CH₂-O), 6. 28(2H, br. s, D₂O交换消失, -OH), 6. 60 (1H, d, J= 7. 9 Hz, Ar-5'-H), 6. 72(1H, d, J= 2. 0

Hz, Ar-2'-H), 6. 79(1H, dd, J= 7. 9, 2. 0 Hz, Ar-4'-H); ¹³CNMR (CDCl₃) δ 21. 0(-CH₃), 34. 3(-CH₂-), 65. 6(CH₂-O), 111. 5(C-2'), 115. 9(C-5'), 121. 2(C-6'), 130. 3(C-1'), 142. 5(C-4'), 143. 0(C-3'), 172. 4(-C=O); EI-MS m/z(%): 196(M⁺, 3. 0), 137(10. 3), 136(100), 123(41. 9), 77(8. 3), 51(6. 7), 43(38. 0),鉴定化合物VI为 3, 4-dihydroxy phenylethyl acetate

参考文献

- 1 Shobha T, *et al.* Phytochemistry, 1972, 11: 1149
- 2 Hm U, *et al.* Phytochemistry, 1972, 11: 3057
- 3 Helene G, *et al.* J Nat Prod, 1975, 38(4): 285
- 4 Helene G, *et al.* J Nat Prod, 1983, 46(6): 791
- 5 于德泉,等. 分析化学手册 (第五册). 北京: 化学工业出版社, 1989 758

(1999-04-02收稿)

螺旋藻酸性杂多糖的分离纯化和分析[△]

广西师范大学化学化工系 (桂林 541004) 张文雄* 梁 宏 覃海错 黄文榜

摘 要 螺旋藻藻粉经热水抽提,乙醇沉淀,Sevag法去蛋白质,十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)沉淀得酸性杂多糖,再经 DEAE纤维素柱层析分级纯化两次得多糖 PSP₁和 PSP₂。PSP₁和 PSP₂经 HPLC的 Carbohydrate Analysis柱层析为单一对称峰,证明为均一多糖。纸层析和硫酸-呋唑反应分析表明: PSP₁主要由 D-半乳糖、D-甘露糖、葡萄糖醛酸及 D-葡萄糖四种残基组成,比例为 2. 1: 3. 0: 1. 9: 2. 8; PSP₂主要由 D-甘露糖和葡萄糖醛酸两种残基组成,比例为 6. 2: 3. 8。由粘度法测得其分子量分别为 12 400和 16 800。IR、¹HNM R和 ¹³CNM R证明: SP₁主要含 α型糖苷键及部分 β型糖苷键, PSP₂主要含 α型糖苷键。

关键词 螺旋藻 酸性杂多糖 PSP₁ PSP₂

Separation, Purification and Structural Analysis of Acidic Heteropolysaccharides from *Spirulina platensis*

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University (Guilin 541004) Zhang Wenxiong, Liang Hong, Qin Haicuo and Huang Wenbang

Abstract Crude polysaccharides were prepared by ethanol precipitation of the hot water extract of powdered *Spirulina platensis* and deproteinized by Sevag method. Complex acidic heteropolysaccharides of *S. platensis* (PSP₁) and (PSP₂) were then obtained by further treatment with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and chromatographed on DEAE-cellulose column. Their homogeneity was proved by HPLC carbohydrate analysis. Their mean molecular weights were estimated to be 12 400 and 16 800, respectively. According to paper partition chromatography (PPC) and Dische analysis, PSP₁ proved to be composed of D-galactose, D-mannose, glucuronic acid and D-glucose in a molar ratio of about 2. 1: 3. 0: 1. 9: 2. 8 and PSP₂ was composed of D-mannose and glucuronic acid in a molar ratio of about 6. 2: 3. 8. IR, ¹HNM R and ¹³CNM R indicated that PSP₁ had α and β configurations, and PSP₂ had α configuration.

Key words *Spirulina platensis*, *S. platensis* polysaccharide (PSR) *S. platensis* polysaccharide (PSB)

螺旋藻的主要成分是蛋白质,占干重的 60%~ 70%,且包含人体所需的 8种氨基酸及多种生物活

* Address Zhang Wenxiong, Department of Chemistry and Chemical Industry, Guangxi Normal University, Guilin

张文雄 1973年生, 1996年毕业于湖南师范大学化学系, 当年入广西师范大学攻读有机化学硕士研究生, 从事螺旋藻的研究与开发工作, 已发表相关文章 3篇。 1999年入南开大学化学系攻读有机专业博士研究生。

[△]广西高校自然科学基金资助项目 (桂教高科 [1995]408号)