

δ_{C-H})。PSP₂ 的谱图分析如下: 3 409 cm^{-1} (ν_{OH}), 2 938 cm^{-1} (ν_{C-H}), 1 700 cm^{-1} (ν_{COOH}), 1 651 cm^{-1} (ν_{NHCOCH_3}), 1 525 cm^{-1} (δ_{N-H}), 1 489 cm^{-1} , 1 377 cm^{-1} , 1 243 cm^{-1} (δ_{C-H}), 1 419 cm^{-1} (羧基的 ν_{C-O}), 1 173 cm^{-1} , 1 060 cm^{-1} (ν_{C-O-H} , ν_{C-O-C}), 837 cm^{-1} (α 端基差向异构体的 δ_{C-H})。

2.4 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图分析: PSP₁ 和 PSP₂ 的 ^1H NMR 谱图分析这 2 种多糖为杂多糖, 多糖 PSP₁ 的 4 种单糖残基的 C₁ 上质子的信号化学位移是 5.1, 5.0, 4.9, 4.8, PSP₂ 为 5.0, 4.9, 3.2~4.5 难于辨认。 ^{13}C NMR 谱图分析: PSP₁ 化学位移在 97~105 之间, 主要出现 4 个峰, 化学位移分别是 103.8, 100.4, 99.7, 97.0, 分别为 *D*-半乳糖、*D*-甘露糖、葡萄糖醛酸、葡萄糖 C₁ 上的化学位移, 通过抗门控实验技术, 由峰的相对高度可推知这 4 种单糖残基的比例约为 2.1 3.0 1.9 2.8, 与文献^[6] 组成基本相符。174.5 为羧基碳的化学位移。PSP₂ 主要由 3 种单糖残基组成, 化学位移是 100.3, 96.9, 它们分

别是 *D*-甘露糖和葡萄糖醛酸 C₁ 上的化学位移, 172 为羧基碳的化学位移, 通过抗门控实验技术, 由峰的相对高度可推知这 2 种糖残基组成比例约为 6.2

3.8。

2.5 结论: 本文首次从螺旋藻中得到 2 个酸性杂多糖 PSP₁ 和 PSP₂, PSP₁ 与文献^[6] 组成相似, 但由 IR、 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 得出 PSP₁ 含 α 型和 β 型糖苷键 (文献仅 α 型), PSP₂ 是一种新的杂多糖, 主要含 α 型糖苷键。2 种多糖的活性测定有待进一步研究。

致谢: 中山大学测试中心为样品测试。

参考文献

- 1 Riccardi G, *et al.* J Bacteriol, 1981, 147: 1001
- 2 郭宝江, 等. 植物学报, 1992, 34(10): 809
- 3 Whistler L R. Removal of Protein: Savage Method in Carbohydrate Chemistry. Acadmic Press, New York and London, 1965, v. 25
- 4 复旦大学等编. 物理化学实验. 北京: 高等教育出版社, 1993: 177
- 5 Oische Z J. J Biol Chem, 1947, 167: 189
- 6 庞启深, 等. 生物化学与生物物理学报, 1989, 21(5): 45

(1999-06-15 收稿)

褐圆孔牛肝菌化学成分的研究

华东理工大学制药工程学院(上海 200237) 万 辉*

摘 要 从褐圆孔牛肝菌 *Gyropous castaneus* 中分离得到 6 种化合物, 分别鉴定为 β -麦角甾醇(β -ergosterol,), $5\alpha, 8\alpha$ -过氧麦角甾-6, 22-双烯- 3β -醇($5\alpha, 8\alpha$ -epidioxyergosta-6, 22-dien- 3β -ol,), 麦角甾-6, 22-双烯- $3\beta, 5\beta, 8\beta$ -三醇(ergosta-6, 22-dien- $3\beta, 5\beta, 8\beta$ -triol,), 烟酸(nicotic acid,), 反-肉桂酸(*trans*-cinnamic acid,), 亚油酸(linoleic acid,)。以上物质均是首次从褐圆孔牛肝菌中获得, 其中化合物 的构型未见有其它文献报道。

关键词 褐圆孔牛肝菌 麦角甾醇 麦角甾醇衍生物

褐圆孔牛肝菌是圆孔牛肝菌属(*Gyropous* Qu l)的一种真菌, 主要分布在我国的云南、江苏和四川等省。我国是生物资源大国, 充分利用这些宝贵的自然资源有十分重大而实际的意义。现在真菌资源已广泛地用于食品、保健品和药品等领域。但真菌种类很多, 到目前为止, 我们对圆孔牛肝菌这一种属的真菌了解得还很少。本文着重研究了褐圆孔牛肝菌脂溶性部分的化学成分, 分离鉴定出 6 种化合物。

化合物 为白色片状结晶, Rf 0.19(CHCl_3 , 5% CH_3OH)。TLC 上用 5% 硫酸的乙醇溶液显色为蓝色。熔点 245 ~ 249 $^{\circ}\text{C}$ 。 ^{13}C NMR (见表 1) 表明共有 28 个 C。将其碳谱数据与 、 和麦角甾-6, 22-双烯- $3\beta, 5\alpha, 8\alpha$ -三醇(ergosta-6, 22-dien- $3\beta, 5\alpha, 8\alpha$ -triol, a)^[1] 的碳谱数据相比较, 的 C-15~C-28 化

学位移和 、 (a) 的 C-15~C-28 化学位移几乎完全一样, 而且它们的 C-1~C-14 位移值也有很多相同之处, 这表明化合物 的结构与 、 以及(a) 非常相似, 很可能也是一种麦角甾醇的衍生物, 其结构的不同由官能团引起。化合物 的 C-6~和 C-7 化学位移值表明 6, 7 位是双键, 其 C-3 化学位移值与 及(a) 的 C-3 化学位移值相差很小, 故 的 3 位碳也应是-OH(β)。其 C-5 和 C-8 化学位移值分别是 76.08 和 73.23, 也位于和羟基相连碳的化学位移范围, 而且化合物 的极性比 和 的明显要大, 与一种麦角甾双烯三醇的极性很相近^[2], 因此我们推测 的 C-5 和 C-8 应是-OH。故化合物 的结构可能是麦角甾-6, 22-双烯- $3\beta, 5, 8$ -三醇($\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_3$), 分子量是 430。质谱在 412(25%) 和 394(14%) 出峰, 这

* Address: Wan Hui, College of Pharmaceutical Engineering, East China University of Sciences and Technology, Shanghai

表明我们推测的结构是合理的, 因为连有 3 个羟基的甾醇在 70 eV 电子轰击下极易失去 1 个 H₂O 和 2 个 H₂O。文献^[1]指出(a)的熔点为 178 ~ 180 , 文献^[3]指出麦角甾-6, 22-双烯-3 α , 5 α , 8 α -三醇(b)的熔点为 178 ~ 181 。化合物 的 C-5 和 C-8 化学位移值与(a)的 C-5 和 C-8 化学位移值不同, 其熔点和(a)、(b)的熔点相差甚远, 故化合物 的 5, 8 位

羟基不应是 α , 文献^[4]指出有一种麦角甾双烯三醇的熔点是 241 ~ 242 , 文献^[2]也指出, 一种未定出构型, 但可能是化合物(a)异构体的甾醇, 熔点是 257 , 这与化合物 的熔点相近。综合以上分析, 我们确定化合物 的结构是麦角甾-6, 22-双烯-3 β , 5 β , 8 β -三醇(ergosta-6, 22-dien-3 β , 5 β , 8 β -triol, C₂₈H₄₆O₃)。化合物 ~ 的结构式见图 1。

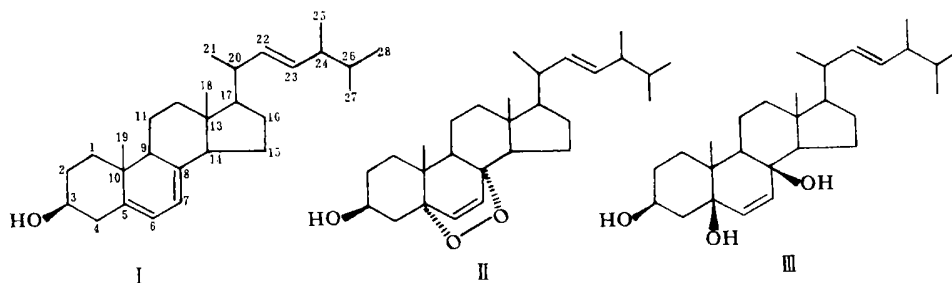


图 1 化合物 ~ 的化学结构式

表 1 化合物 ~ 的碳谱数据(CDCl₃, TMS 为内标)

C-No.				C-No.			
1	39.19	37.05	38.93	15	23.09	23.48	22.87
2	32.07	30.14	30.41	16	28.36	28.71	27.89
3	70.54	66.46	67.41	17	55.85	56.29	55.96
4	37.12	34.79	36.99	18	12.13	12.95	12.18
5	139.87	82.27	76.08	19	16.37	18.25	18.29
6	119.69	135.29	143.43	20	40.87	39.78	40.36
7	116.39	130.70	117.67	21	21.20	20.96	21.02
8	141.41	79.52	73.23	22	135.65	135.53	135.43
9	46.36	51.19	43.12	23	132.08	132.39	132.06
10	38.47	37.05	32.75	24	42.96	42.86	42.78
11	21.20	20.71	21.93	25	33.18	33.15	33.03
12	40.49	39.43	39.23	26	19.73	19.72	19.55
13	42.92	44.65	43.62	27	20.03	20.03	19.85
14	54.65	51.77	54.69	28	17.69	17.64	17.50

1 仪器和材料

X-4 型显微熔点仪, 未校正; HP5989A 型质谱仪, 70 eV, EI; IR-408 型红外光谱仪; DPX300 型核磁共振仪, 氢谱 300 MHz, 碳谱 75 MHz, TMS 内标; 硅胶 H(10~40 μ m) 为青岛海洋化工厂产品。

实验采用的真菌样品由昆明植物研究所提供, 上海有机化学研究所岳健民教授鉴定。

2 提取与分离

将 370 g 干燥的褐圆孔牛肝菌切碎, 用 95% 的工业酒精在 70 下抽提 4 h, 抽提液浓缩至粘稠状, 再用乙酸乙酯在同样的温度下提取此粘稠状物 3 h。乙酸乙酯抽提液浓缩后得到 7 g 褐圆孔牛肝菌的脂溶性部分。将这一脂溶性部分用硅胶 H(10~40 μ m) 通过石油醚(60~90)-丙酮的梯度柱层析分离(80 1~1 2), 得到 21 个组分(组分 1~21)。组分 6 经浓缩蒸干得化合物 (80 mg), 组分 12 和组分 20 经同样的处理分别得到化合物 (40 mg) 和化合物 (12 mg)。将组分 13~18 合并、浓缩, 再用硅胶 H(10~40 μ m) 通过石油醚-丙酮的梯度柱层

析(15 1~1 1)得到 6 个组分(组分 1~6)。组分 6 蒸去溶剂得化合物 (8 mg); 将组分 13~18 合并、浓缩, 也用硅胶 H(10~40 μ m) 通过石油醚-丙酮的梯度柱层析(20 1~3 1)得 4 个组分(组分 1~4)。组分 2 浓缩后得化合物 (8 mg); 组分 7~8 合并、浓缩, 用自制的制备性 TLC, 石油醚(60~90)-丙酮(2 1)为展开剂分得化合物 (60 mg)。

3 鉴定

化合物 : 白色针晶, mp 153 ~ 155 , 其 mp、IR、MS、¹H, ¹³CNMR 光谱数据与文献^[5,6]中的 β ergosterol 的相应值完全一致, 故鉴定化合物 为 β ergosterol。

化合物 : 白色松针状结晶, mp 177 ~ 179 , 其 mp、IR、MS、¹H, ¹³CNMR 光谱数据与文献^[7,8]中的 5 α , 8 α -epidioxyergosta-6, 22-dien-3 β -ol 相应值完全一致, 故鉴定化合物 为 5 α , 8 α -epidioxyergosta-6, 22-dien-3 β -ol。

化合物 : 白色片状结晶; mp 245 ~ 249 , Rf 0.19 (CHCl₃, 5% CH₃OH); MS (70 eV) m/z

(%) : 412[M - H₂O]⁺ (5), 394[M - H₂O]⁺ (3), 382 (35), 378(87), 376(15), 364(10), 336(10), 312(4), 287(7), 268(38), 250(61), 241(17), 227(23), 215 (22), 197(24); ¹³CNMR(CDCl₃, TMS) 见表 1。

化合物 : 白色结晶, MS、¹H, ¹³CNMR 数据与文献^[9,10]报道一致, 鉴定为 为烟酸。

化合物 : 无色结晶, mp 128 ~ 133 , MS、¹H, ¹³CNMR 光谱数据与文献^[11]报道一致, 故鉴定为反式-肉桂酸。

化合物 : 淡黄色油状物, mp - 3 ~ - 5 。¹³CNMR 数据与文献^[12]报道的一致, 鉴定为亚油酸。

参 考 文 献

1 Hou ZF, *et al.* Indian J of Chem, 1997, 36B: 293

2 Heinz D, *et al.* Z Physiol Chem, 1965, 342(4): 199
3 Irmscher K. Naturwissenschaften, 1960, 47: 425
4 Windaus A, *et al.* Ann, 1930, 481: 119
5 Chiang H C, *et al.* J Chin Chem Soc, 1991, 38: 71
6 Robert J, *et al.* Organic Magnetic Resonance, 1976, 8: 308
7 Marina D G, *et al.* Gazzetta Chmica Italiana, 1990, 120: 391
8 Kirsti K, *et al.* Planta Med, 1989, 55: 389
9 Sadtler Research Laboratories INC. Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra, vols. 69-72, 13806C
10 Sadtler Research Laboratories INC. Nuclear magnetic Resonance spectra, vols. 22, 14671M
11 Sadtler Research Laboratories INC. Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra, vols. 45-48, 8955C
12 Sadtler Research Laboratories INC. Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra, vols. 49-52, 9608C

(1999-04-15 收稿)

洋铁酸模中的蒽醌类成分

第二军医大学药学院(上海 200433) 原 源* 陈万生** 杨银金 李 力 张汉明

摘 要 从蓼科酸模属植物洋铁酸模 *Rumex patientia* L. 根中分得 6 个蒽醌类成分, 经化学方法和光谱分析(IR、NMR、2DNMR、MS), 分别鉴定为大黄酚(chrysophanol,)、大黄素甲醚(phycion,)、大黄素(emodin,)、大黄酚-8-O-β-D-葡萄糖苷(chrysophanol-8-O-β-D-glucopyranoside,)、大黄素甲醚-8-O-葡萄糖苷(phycion-8-O-β-D-glucopyranoside,)及大黄素-8-O-β-D-葡萄糖苷(emodin-8-O-β-D-glucopyranoside,)。其中 、 、 为首次从该植物中分得。

关键词 洋铁酸模 蒽醌 化学成分

洋铁酸模 *Rumex patientia* L. 又名巴天酸模、牛西西、土大黄等, 为蓼科酸模属植物, 广泛分布于我国长江以北地区, 为较常用草药, 以根入药, 性味苦、酸、寒。有清热解毒、活血止血、通便杀虫之功效, 能治疗多种皮肤病、出血症及各种炎症^[1~5]。

洋铁酸模化学成分研究报道较少, 仅从中分离或分析检查出大黄素、大黄素甲醚、大黄酚 3 个化合物^[5~7]。其化学成分的系统研究未见报道。为了寻找洋铁酸模活性成分, 我们对其化学成分进行了系统研究。从其根中分得了 6 个蒽醌类成分, 经化学方法和光谱分析(IR、NMR、2DNMR、MS), 分别鉴定为大黄酚(chrysophanol,)、大黄素甲醚(phycion,)、大黄素(emodin,)、大黄酚-8-O-β-D-葡萄糖苷(chrysophanol-8-O-β-D-glucopyranoside,)、大黄素甲醚-8-O-葡萄糖苷(phycion-8-O-β-D-glucopyranoside,)及大黄素-8-O-β-D-葡萄糖苷(emodin-8-O-β-D-glucopyranoside,)。其中 、 、 为首次从该植物中分离得到。

化合物 为黄色针状结晶, mp 202 ~ 204

, IR(KBr) cm⁻¹: 3 410(OH), 1 670(free C=O), 1 630(chelated C=O), 显示为蒽醌类化合物; FAB-MS m/z: 417(M⁺ + 1), EI-MS m/z: 254(M⁺ - glc), 结合¹³CNMR 及 DEPT 给出本化合物分子式为 C₂₁H₂₀O₉。DEPT 谱显示典型的三取代蒽醌骨架, ¹HNMR 给出 12.74 为 1 个酚羟基, 7.66, 7.78, 7.79 为 3 个相邻的芳氢信号, 7.05, 7.33 为 1 组间位芳氢信号, 2.32(3H, s) 为 1 个苯甲基信号, 在 COLOC 中糖上端基氢 5.12(1H, d) 与 158.2 的季碳有相关点, 同时从 NOESY 谱中也发现了糖上端基氢与 7 位芳氢有相关点, 表明苷元为大黄酚。DEPT 谱给出 60.71 至 100.46 有葡萄糖 6 个碳原子信号, ¹H-¹³CCOSY 及¹HNMR 显示端基氢信号偶合常数为 7.38 Hz, 表明为 β 构型, 确证为 β-D-葡萄糖; 水解液经 HPTLC 检查出有 D-葡萄糖。根据以上证据确定本化合物为大黄酚-8-O-β-D-葡萄糖苷; 其¹HNMR、¹³CNMR 谱数据与文献基本一致^[8]。

1 仪器和材料

1.1 仪器: ZMD83-1 型电热熔点测定仪(未校正);

* Address: Yuan Yuan, College of Pharmacy, The Second Military Medical University, Shanghai
** 联系人
国家自然科学基金资助项目(No 29902009)