

化合物II和III都是无色针晶, Libermann反应都是阳性, mp分别为 151.0°C~153.0°C和 147.0°C~150.0°C。EI-MS (m/z): II: 516(M^+), 403(M-侧链), 385, 219; III: 514(M^+), 401(M-侧链)。表明III比II多一个双键, 403和401碎片峰说明II和III也是四环三萜。II是I的去乙酰化物。II、III的 ^{13}C NMR(表1)与文献^[2]报道的葫芦素DI一致, 化合物II鉴定为 cucurbitacin D, 化合物III鉴定为 cucurbitacin I。

化合物IV: 白色针状结晶, mp 35.0°C~37.0

°C; Libermann反应和 Molish反应都是阴性, $FeCl_3$ 反应阳性。EIMS (m/z): 108, 93, 90, 75; 1H , ^{13}C NMR数据与 Sadtler Standard图谱对照, IV鉴定为对-甲基苯酚。

参考文献

- 1 中国医学科学院药用植物研究所. 中药志. 第4册. 北京: 人民卫生出版社, 1998: 532
- 2 Vincent V V and David Lavie. Tetrahedron, 1983, 39(2): 317
- 3 Mesbah U A, Enamal M and Ranjit R S, et al. Phytochemistry, 1994, 36(2): 421

(1999-05-12收稿)

空心莲子草的化学成分研究

上海中医药大学肝病研究所(200032) 熊卫国*
深圳市三九集团生产部 刘雅士
湖北中医学院植化教研室 刘焱文

空心莲子草 *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb 为苋科莲子草属植物, 是一种民间中药, 具有清热解毒、利尿凉血的功效^[1]。现代药理实验证明空心莲子草有良好的抗病毒作用, 毒副作用小^[2,3]。为了寻找其抗病毒的有效成分, 我们从空心莲子草全草中提取分离到6个化合物, 其中4个分别鉴定为齐墩果酸(oleanolic acid)、焦谷氨酸(pyroglutamic acid)、硝酸钾和甜菜碱(betaine), 另2个化合物正在进一步的研究。焦谷氨酸和甜菜碱是首次从莲子草属植物中分离得到。

1 材料与仪器

空心莲子草采自湖北省武汉市武昌区沙湖湖畔, 经本院鉴定教研室黄先石教授鉴定, 实验用其全草。WC-1型显微熔点测定仪(温度计未经校正)、MOD1106型元素分析仪、NICOLET 170SXFT红外光谱仪、JEOL-500 MHz核磁共振仪、73 μ 阳离子交换树脂(郑州化学试剂厂)、柱层析用薄层硅胶G为中国青岛海洋化工厂生产。所用试剂均为分析纯。

2 提取分离

干燥空心莲子草全草 15 kg加水煎煮2次, 煎煮液加适量的95%乙醇, 使含醇量为63%, 静置48 h, 过滤, 滤液减压回收乙醇, 得浸膏1280 g。浸膏用

500 g 硅藻土拌匀, 低温烘干, 粉碎, 置于索氏提取器中, 依次用石油醚、乙醚、乙酸乙酯、乙醇提取。各提取液减压回收溶剂, 得到石油醚提取物1.4 g、乙醚提取物3.4 g、乙酸乙酯提取物68 g、乙醇提取物103 g。

乙醚部分经低压硅胶柱层析, 用石油醚-乙醚-乙醇(7:3)梯度洗脱, 得到化合物I。乙酸乙酯部分经低压硅胶柱层析, 用氯仿-甲醇(8:2)梯度洗脱, 得到化合物II。乙醇提取液放置得到化合物III。乙醇部分用蒸馏水溶解, 调节pH至5~6, 然后通过73 μ 阳离子交换树脂柱。先用蒸馏水冲洗至中性, 再用5%氨性乙醇洗脱, 收集5%氨性乙醇部分, 减压浓缩至干, 残留物用水溶解, 再用水饱和正丁醇萃取, 减压回收正丁醇, 得到浸膏3 g。将此浸膏经低压柱层析, 用氯仿-甲醇-水(7:3:1)梯度洗脱, 流份1~4进行制备性薄层层析分离, 得到化合物IV和V。107~109流份再经过硅胶柱析纯化, 得到化合物VI。

3 鉴定

化合物I: 白色针晶(石油醚-氯仿), mp 307°C~309°C, Liebermann-Burchard反应阳性。IR光谱与文献报道的齐墩果酸的标准图谱一致, 与齐墩果酸混合熔点不下降, 共TLC R_f值一致, 故确定化合

* 熊卫国, 助理研究员, 1998年于湖北中医学院获医学硕士学位, 植物化学专业。主要从事中药及其制剂的有效成分研究和新药的研究与开发工作。曾参与多项新药的研究与开发。

物I 为齐墩果酸

化合物II: 无色针晶(氯仿-乙酸乙酯), mp 158 °C~ 160 °C, 茚三酮反应呈阳性。IR ¹H NMR数据与文献^[4]报道的焦谷氨酸一致, 故确定化合物II 为焦谷氨酸

化合物III: 无色棱晶, mp 334 °C~ 335 °C, 与 KNO₃ 测定混合熔点不下降, 故确定化合物III 为硝酸钾

化合物VI: 白色棱晶, mp 297 °C~ 299 °C, Dragendorff 反应阳性。IR ¹H NMR光谱数据与文

献^[5]报道的甜菜碱的数据一致, 故鉴定IV 为甜菜碱。

参考文献

- 1 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志. 北京: 科学出版社, 1979 232
- 2 曲春枫, 杨占秋, 向进敏, 等. 中国中药杂志, 1993, 18(5): 304
- 3 杨占秋. 华西药理学杂志, 1989, 4(4): 217
- 4 Sadler Research Laboratories. Sadler Standare Spectra Infrared Spectra. 1972 24568k; NMR Spectra, 1991 53826m
- 5 成都科技大学分析化学教研室. 分析化学手册. 第 2册. 北京: 化学工业出版社, 1982 777

(1999-06-10收稿)

桑枝水提取物化学成分的研究[△]

中国医学科学院 药物研究所 陈震* 汪仁芸 朱丽莲 梁晓天
中国协和医科大学

桑枝是桑科植物桑 *Morus alba* L. 的干燥嫩枝,《中华人民共和国药典》记载为祛风湿,利关节的常用药,用于治疗肩臂关节酸痛麻木。临床应用于关于肿痛、手足麻木、风湿痹痛、瘫痪等多种疾病。近年来国外研究发现桑属植物中存在多种多羟基生物碱类型化合物,从桑白皮、桑叶及桑椹中分得一些多羟基生物碱具有很好的抑制糖苷酶活性^[1-3]。国内外对桑枝化学成分的研究较少,为了寻找其活性成分,我们从桑枝水提物中分得 4 个多羟基生物碱及 2 个氨基酸,它们分别被鉴定为: 1-deoxynojirimycin (I), N-methyl-1-deoxynojirimycin (II), fagomine (III), 4-O-β-D-glucopyranosyl fagomine (IV), γ-氨基丁酸 (V) 和 L-天门冬氨酸 (VI)。其中化合物IV 为首次从本属植物中分得

1 仪器及材料

熔点用 Bristoline 显微熔点仪测定(未校正); 旋光用 Perkin-Elmer 241 型旋光仪测定; 核磁共振谱用 Bruker Am-500 型核磁共振仪测定; 质谱用 ZAB-2F 型质谱仪测定; 红外光谱用 Perkin-Elmer 683 型红外光谱仪测定

732[△] 型强酸性阳离子交换树脂为上海红星化工厂生产; Amberlite CG-50 Dowex X 2 Dowex 50 W X 8 树脂和 Sephadex C-25 购自 Fluka 或 Acros 试剂公司; 桑枝采自由山东滨州市, 由本所植

物室鉴定。

2 提取和分离

桑枝 5 kg 每次用 10 L 去离子水回流提取了 3 次, 提取液合并后浓缩至 5 L, 加入等体积乙醇, 离心除去沉淀, 上清液通过 732 (H 型) 离子交换树脂, 0.5 mol/L 氨水洗脱, 收集 Dragendorff 试验阳性部分, 浓缩干燥得浸膏。浸膏经 Amberlite CG-50 (NH₄⁺ 型) 离子交换树脂柱分离, 水洗脱部分分为 4 部分。每部分分别选用 Dowex X 2 (OH 型) 离子交换树脂, Dowex 50 W X 8 (H 型) 离子交换树脂及 CM Sephadex C-25 (NH₄⁺ 型) 柱层析分离纯化分得 6 个化合物

3 鉴定

化合物 I: 白色棱状晶体, 分子式 C₆H₁₃N₃O₄ mp 196 °C~ 198 °C, [α]_D²⁰ 44.3° (c, 2.76, H₂O)。¹H, ¹³CNMR 和 EIMS 数据与文献^[1,5]报道的 1-deoxynojirimycin 数据一致, 故鉴定 I 为 1-deoxynojirimycin

化合物 II: 白色固体, 分子式 C₇H₁₅N₃O₄, mp 138 °C~ 140 °C, [α]_D²⁰ 15.2° (c, 1.2, H₂O)。¹H, ¹³CNMR EIMS 光谱数据与文献^[1]报道的 N-methyl-1-deoxynojirimycin 数据一致, 故鉴定 II 为 N-methyl-1-deoxynojirimycin

化合物 III: 白色固体, 分子式 C₆H₁₃N₃O₃ mp 186

* 陈震男, 1999年毕业于中国协和医科大学, 获博士学位。现在中国医学科学院、中国协和医科大学药物研究所工作, 任助理研究员, 主要从事有机合成和降糖天然产物的有效成分研究, 以及新药开发等。

[△]国家自然科学基金资助项目 (No. 39870864) 和北京市自然科学基金资助项目 (No. 7982029)