

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 ¹ H 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 ¹ H 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 Sadtler Research Laboratories. Sadtler 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: l-deoxynojirimycin (I), N-methyl-l-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 C₆H₁₃NO₄ 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 l-deoxynojirimycin 数据一致, 故鉴定 I 为 l-deoxynojirimycin

化合物II: 白色固体,分子式 C₇H₁₅NO₄, 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-l-deoxynojirimycin 数据一致, 故鉴定 II 为 N-methyl-l-deoxynojirimycin

化合物III: 白色固体,分子式 C₆H₁₃NO₃ 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)

$^{\circ}\text{C} \sim 188^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 22.4^{\circ} (\text{c}, 0.67, \text{H}_2\text{O})$ IR ^1H , $^{13}\text{CNMR}$ 及 EIMS 光谱数据与文献^[1]报道的 fagomine 数据一致, 故鉴定化合物 III 为 fagomine

化合物 IV: 白色晶体, 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}_8$ mp $227^{\circ}\text{C} \sim 229^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 2.9^{\circ} (\text{c}, 0.75, \text{H}_2\text{O})$. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz , D_2O) δ : 1.45 (ddt, 1H, $\text{J}_{\text{ax}-2\text{ax}} = \text{J}_{\text{ax}-2\text{eq}} = 12.9\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{eq}-2\text{ax}} = 4.5\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{ax}-3} = 11.5\text{ Hz}$, H-2ax), 2.05 (dddd, 1H, $\text{J}_{\text{eq}-2\text{eq}} = 2.3\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{ax}-2\text{eq}} = 2.5\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{ax}-2\text{eq}} = 13.0\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{b}-2\text{eq}} = 5.0\text{ Hz}$, H-2eq), 2.62 (dt, 1H, $\text{J}_{\text{ax}-2\text{eq}} = \text{J}_{\text{ax}-2\text{ax}} = 13.0\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{ax}-2\text{eq}} = 2.5\text{ Hz}$, H-1ax), 2.68 (ddd, 1H, $\text{J}_{\text{b}-4} = 9.8\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{b}-6\text{a}} = 2.9\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{b}-6\text{b}} = 5.6\text{ Hz}$, H-5), 3.02 (ddd, 1H, $\text{J}_{\text{ax}-1\text{eq}} = 13.0\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{ax}-1\text{eq}} = 4.5\text{ Hz}$, $\text{J}_{2\text{eq}-1\text{eq}} = 2.3\text{ Hz}$, H-1eq), 3.32 (dd, 1H, $\text{J}_{\text{b}-1'} = 8.0\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{b}-3'} = 9.3\text{ Hz}$, H-2'), 3.39 (dd, 1H, $\text{J}_{\text{b}-5} = 9.8\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{b}-4} = 8.8\text{ Hz}$, H-4), 3.44 (dd, 1H, $\text{J}_{\text{b}-4'} = 9.3\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{b}-5'} = 9.7\text{ Hz}$, H-4'), 3.49 (ddd, 1H, $\text{J}_{\text{b}-5'} = 9.7\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{b}-6'\text{a}} = 5.9\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{b}-6'} = 2.2\text{ Hz}$, H-5'), 3.51 (t, 1H, $\text{J}_{\text{b}-3'} = \text{J}_{\text{b}-4'} = 9.3\text{ Hz}$, H-3'), 3.66 (ddd, 1H, $\text{J}_{\text{b}-2\text{ax}} = 11.5\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{b}-2\text{eq}} = 5.0\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{b}-4} = 8.8\text{ Hz}$, H-3), 3.73 (dd, 1H, $\text{J}_{\text{a}-6'\text{b}} = 12.4\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{a}-5'} = 5.9\text{ Hz}$, H-6'a), 3.76 (dd, 1H, $\text{J}_{\text{a}-6\text{b}} = 11.6\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{a}-5} = 5.6\text{ Hz}$, H-6a), 3.91 (dd, 1H, $\text{J}_{\text{a}-6\text{b}} = 11.6\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{b}-5} = 2.9\text{ Hz}$, H-6b), 3.92 (dd, 1H, $\text{J}_{\text{a}-6\text{b}}$

$= 12.4\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{b}-5'} = 2.2\text{ Hz}$, H-6'b), 4.51 (d, 1H, $\text{J}_{\text{b}-2'} = 8.0\text{ Hz}$, H-1'); $^{13}\text{CNMR}$ (125 MHz , D_2O) δ : 34.9 (C-2), 45.2 (C-1), 62.8 (C-5), 63.6 (C-6'), 63.9 (C-6), 72.5 (C-4'), 74.7 (C-3), 76.3 (C-2'), 78.6 (C-3'), 79.0 (C-5'), 86.4 (C-4), 105.8 (C-1'); FABMS (m/z) 301 ($\text{M}^+ - 1$) 以上数据与文献^[4]报道的 4-O β -D-glucopyranosyl fagomine 数据一致。

化合物 V: 白色晶体, 分子式 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$, 经 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{CNMR}$, MS 及 TLC 和标准品比较鉴定为 γ -氨基丁酸。

化合物 VI: 白色晶体, 分子式 $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$, 经 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{CNMR}$, IR 及 TLC 和标准品比较鉴定为 L 天门冬氨酸。

致谢: 本文红外光谱、核磁共振谱及质谱由本所仪分室代测。

参考文献

- Naoki A, Emiko T, Hanhisa K, *et al.* Carbohydr Res, 1994, 253: 235
- Naoki A, Kengo O, Emiko T, *et al.* Carbohydr Res, 1994, 259: 243
- J P 1994 6-329671
- Stephen V E, Alson R H, Linda E F, *et al.* Tetrahedron Letters, 1985, 26(11): 1465
- Yagi M, Kouno T, Aoyagi Y, *et al.* Nippon Nokei Kagaku Kaishi, 1976, 50: 571

(1999-04-09 收稿)

关于天麻素分子式的商榷

上海市金山区药品检验所 (201500) 顾雪中*

天麻 *Gastrodia elata* Blume. 为常用中药, 始载于《神农本草经》, 列为上品, 原名“赤箭”。具有平肝息风止痉的功效。

中国药典 (1995 年版) 一部对天麻 (第 45 页) 的质量进行控制, 即用高效液相法测定天麻素的含量, 这对于提高中药的质量和地位无疑起到相当大的作用, 但在倒数第 4 行把天麻素的分子式写成 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$, 似有误, 查阅勘误表, 未见列出。在 2000 年版药典即将发行之时, 特此指出, 望予修正。

天麻素是天麻的主要有效成分之一, 除天麻素外, 还有对羟基苯甲醇、对羟基苯甲醛、琥珀酸及 β -

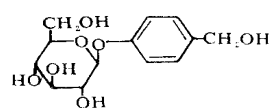


图 1 天麻苷的化学结构式

谷甾醇, 尚含赤箭苷 (gastrodioside)、4-羟苄基甲醚、4-(4-羟苄氧基)苄基甲醚、双(4-羟苄基)醚等。这些成分中, 没有一种成份的分子式是 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$

天麻素又名天麻苷 (gastrodin), 其化学名为对羟基苯甲醇 β -D-葡萄糖吡喃苷, 结构式见图 1

分子式应为 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$; 分子量为 286.27

(1999-04-08 收稿)

* 顾雪中, 毕业于上海中医药大学中药专业, 学士, 主管药师。曾从事过教学工作, 也曾任在药厂从事新产品开发及质量标准的研究工作。担任了银杏叶提取物的成分分析及制剂的开发, 蜈蚣毒、雷公藤等的鉴定, 以及紫草萃取物的制备及开发利用等工作。现主要从事中药的分析检验及药品质量的研究工作。