

参考文献:

- [1] 贾玉海. 中国海洋湖沼药物学 [M]. 北京: 学苑出版社, 1995.
- [2] Halstead B W. Poisonous and Venomous Marine Animals of the World (2nd revised edition) [M]. Princeton: The Darwin Press, 1988.
- [3] Norton R S. Structure and structure-function relationships of sea anemone proteins that interact with the sodium channel [J]. *Toxicol*, 1991, 29: 1051-1084.
- [4] Beress L. Biologically active compounds from coelenterates [J]. *Pure & Appl Chem*, 1982, 154(10): 1981-1994.
- [5] 付宏征, 张晓威, 张启发, 等. 黄海棠化学成分研究 [J]. *中国海洋药物杂志*, 1998, (1): 13-16.
- [6] Alan J J, David M G, Michael W W, *et al.* Carbon-13 Magnetic Resonance. XVII Pyrimidine and Purine Nucleosides [J]. *J Am Chem Soc*, 1970, 92(13): 4079-4087.
- [7] Christine D J D, Oley J D T. Investigation of the structure of Purines, Pyrimidines, Ribose Nucleosides and Nucleotides by Proton Magnetic Resonance II [J]. *J Am Chem Soc*, 1960, 82: 222-223.
- [8] 常琪, 陈迪华, 斯建勇, 等. 毛梗红毛五加的化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 1998, 18(3): 162-164.
- [9] John A, SIII, Anita S F, Bennett L L, *et al.* Synthesis and biologic evaluation of 8-substituted derivatives of nebularine (9 β -D-ribofuranosylpurine) [J]. *Nucleosides & Nucleotides*, 1994, 13(5): 1017-1029.
- [10] Quinn R J, Gregson R P, Cook A F, *et al.* Isolation and synthesis of 1-methylisoguanosine, A potent pharmacologically active constituent from the marine sponge *Tedania digitata* [J]. *Tetrahedron Lett*, 1980, 21: 567-568.

粟米脂质的分离与鉴定 (I)

王海棠, 时清亮, 尹卫平*

(洛阳工学院 化工系天然产物研究室, 河南 洛阳 471039)

摘要: 目的 研究粟米脂质的化学成分。方法 用色谱方法分离, 波谱方法鉴定成分结构。结果 从粟米浸提物中分得 3 个甘油酯化合物, 分别为二亚油酸甘油酯 (I), 一亚麻酸甘油酯 (II) 和 α, β -二半乳糖基 α' -亚麻酰基甘油酯 (III)。结论 均为首次从粟米中获得, 其中 III 为新的糖脂化合物。

关键词: 粟米; 单、双甘油酯; 糖酯; α, β -二半乳糖基 α' -亚麻酰基甘油酯

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)04-0291-03

Isolation and identification of lipide from *Setaria italica* I

WANG Hai-tang, SHI Qing-liang, YIN Wei-ping

(Department of Chemical Engineering, Luoyang College of Technology, Luoyang Henan 471039, China)

Abstract Object To study the lipoidal constituents of *Setaria italica* Beauv.. **Methods** The constituents were isolated by chromatography and structurally elucidated on the basis of spectral analysis. **Results** The three glycerides were isolated as dilinolein (I), monolinolenin (II), α, β -digalactosyl- α' -linolenic-glyceride (III). **Conclusion** These compounds were obtained from the plant for the first time. Compound III is a new glycolipin.

Key words *Setaria italica* Beauv.; di- and monoglycerides; glycolipin; α, β -digalactosyl- α' -linolenic-glyceride

粟, 为禾本科狗尾草属植物梁 *Setaria italica* Beauv. 的果子。是世界上古老的作物之一, 在我国有悠久的栽培、食用、药用历史。粟米, 俗称小米, 是植物粟 (俗称谷子) 的种仁。味甘咸, 性凉 (陈粟米: 味苦, 性寒), 有和中、益肾、除热、解毒等功效。主治脾胃虚弱、反胃呕吐、消渴、泄泻。陈粟米: 止痢、解烦闷^[1]。据分析^[1,2], 粟米中含蛋白质 9.7%, 脂肪 3.5%, 多种矿物质和维生素, 还含有胡萝卜素和叶

黄素等脂色素。粟米的脂肪含量高于大米、小麦, 尤其不饱和脂肪酸亚油酸、亚麻酸高达 85.75%^[3], 高于其他作物。但是目前对粟米, 尤其是对粟米脂质 (脂肪及其伴随物脂色素等) 的化学成分研究及开发利用尚未见报道。为了探明粟米某些独特生理作用和防治疾病的内在机理, 我们由粟米的石油醚-乙醇提取物, 经反复柱层析、制备薄层等方法初步分得 5 个化合物, 根据理化性质分析和光谱鉴定, 确认它们

* 收稿日期: 2000-06-12

基金项目: 河南省科技攻关资助项目 (981070015)

作者简介: 王海棠 (1945-), 女, 河南新安县人, 副教授, 1968年毕业于郑州大学化学系, 1972年 3月正式分配来洛阳工学院任教至今。主要研究方向: 天然产物的提取、分离及产品的开发应用, 精细化学品 (尤其食品、饲料添加剂、表面活性剂) 的开发应用研究。
Tel 河南洛阳工学院化工系 邮政编码: 471039 Tel (0379) 4231914, 4231915, 3911283

属油酸、亚油酸、亚麻酸的甘油酯以及糖酯。本文报道前 3 个化合物的结构鉴定。它们是二亚油酸甘油酯,一亚麻酸甘油酯和 α, β -二半乳糖基- α' -亚麻酰基甘油酯

1 仪器与材料

熔点用天津产 X₄ 型显微熔点仪测定。IR 光谱用 Pekin-Elmer 983 G 型红外光谱仪测定,液膜法。UV 光谱用岛津 260 分光光度计测定。NMR 用 Burker DPX 400 MHz 型仪器测定。TMS 为内标。MS 用 MM7070 型质谱仪 (EIMS) 和 MS-50 型质谱仪测定 (HRMS)。

柱层析硅胶 (100~ 200 目),薄层析硅胶用 GF₂₅₄ 均由青岛海洋化工厂生产。所有化学试剂均为分析纯。

实验用粟米购自洛阳市粮油市场,由洛阳农业高等专科学校植物系张益民教授鉴定为禾本科狗尾草属谷子 (*S. alica*) 的种仁。

2 提取与分离

黄色粟米 2.5 kg,经水漂洗、红外快速干燥,得 2.335 kg 干净米,石油醚浸提 2 次,过滤,滤液减压回收溶剂得石油醚粗提物约 22 g (杏红色油状液体),取 20 g 进行硅胶湿柱层析分离,以正己烷-氯仿梯度洗脱得淡黄色油状液体化合物 I。经石油醚提取后的残米 (仍呈黄色),再以无水乙醇浸提 2 次至米呈白色,滤去残米,滤液经高速离心,黄色上清液浓缩回收溶剂,得杏红色油膏状乙醇提物 67 g。取乙醇粗提物 39.5 g,先后经石油醚和乙酸乙酯萃取,萃取液合并浓缩回收溶剂得 4.4 g 杏红色油膏,拌入硅胶行硅胶干柱层析,以石油醚-丙酮 (7:3) 展层,分成 4 个色带,切成 4 段,取第 2 段洗脱液浓缩后再次进行硅胶干柱层析,分得化合物 II 和 III。

3 鉴定

化合物 I: 黄色油状液体: Liebermann 反应阴性。EIMS m/z 616, HRMS 616.5410, 597.5150, [M-H₂O]。据此推断该化合物的分子式为 C₃₉H₆₈O₅ IR ν_{\max}^{film} cm⁻¹: 2928, 2856, (CH₂-CH₂-), 1738 (C=O), 1466, 909 (-CH=CH-), 735 (CH₂)_n, ¹HNM R (CHCl₃): δ 5.34 (ddd, 6.4, 6.0, 8 H, C₁₈-CH =, H-9, H-10, H-12, H-13), 4.29 (dd, 7.6, 4.0, 4 H, α -H, α' -H), 4.14 (d, 6.4, 1 H, β -H), 2.77 (t, 6.4, 4 H, H-8), 2.29 (t, 7.6, 2.4, 8 H, H-2, H-3), 2.06 (m, 6.8, 12 H, H-17, H-16, H-15), 1.61 (br-OH), 1.32 [m, (CH₂)_n], 0.88 (t, 6.8, 4.0, 6 H, -CH₃ × 2) ¹³CNMR (DEPT) 归属详见表 1 与文献^[4,5]对

照,该化合物被确证为二亚油酸甘油酯 (dilinolein)

表 1 化合物 I ~ III 的 ¹³CNMR DEPT 数据 (CDCl₃, δ)

C	I	II	III
1	173.2(172.6)	174.3	173.8
2	34.0(34.2)	34.0	34.1
3	24.9(24.8)	24.6	24.8
4	29.2(29.1)	29.7	29.8
5	29.2(29.1)	28.2	29.6
6	29.2(29.1)	28.2	29.3
7	29.7(29.7)	29.0	29.1
8	27.2(27.2)	27.2	27.1
9	130.2(130.2)	129.8	130.0
10	128.1(128.1)	127.8	129.7
11	25.6(25.6)	25.6	25.6
12	128.0(128.0)	128.2	128.2
13	130.0(127.9)	127.9	128.0
14	27.9(27.9)	24.8	24.8
15	29.7(29.7)	127.9	127.8
16	31.5(31.9)	130.1	130.2
17	22.7(22.5)	19.7	22.5(22.6)
18	14.0(14.1)	14.3	14.0
Gly α	62.1	62.8	62.4
β	68.7	68.9	67.9
α'	62.1	64.9	67.9
			α (β)
Gla 1'			103.5 (103.5)
2'			70.2 (70.0)
3'			72.3 (71.5)
4'			68.0 (68.4)
5'			73.1 (73.1)
6'			63.2 (65.2)

化合物 II: 黄色油状液体。该化合物的 ¹HNM R 和 ¹³CNMR 与化合物 I 显示为同系物,即均为脂肪酸甘油酯类化合物。IR ν_{\max}^{film} cm⁻¹: 3300, 1028 (-OH), 2945, 2833 (C-H), 1770 (C=O), 1450 (C=C), 735 (-CH₂)_n。在该化合物的 ¹HNM R 图谱中,显示有 6 个烯氢, δ 5.36 (ddd, 4.4), 连氧氢信号 δ 4.29 和 4.18 与烯氢相邻的亚甲基信号 δ 2.77 (m, 7.2) 和位于高场的烷烃吸收共振信号 δ 1.29 (n 个 CH₂) 以及 1 个甲基信号 δ 0.89 (t, 3H), 此为脂肪脂肪酸甘油酯的特征信号。EIMS 中的 m/z 279 和 m/z 95 也支持了该推断,根据质谱显示的分子离子峰, [M]⁺ = 354 故推断该化合物分子式为 C₂₁H₃₆O₄ 将其 ¹³CNMR 数据 (见表 1) 和 ¹HNM R 数据与 Sedtler 标准图谱数据^[6] 比较基本一致,确证该化合物为一亚麻酸甘油酯 (monolinolenin)。

化合物 III: 红色油状液体。IR 显示有 -OH 基吸收 (3354 cm⁻¹), -C=C- (1640 cm⁻¹), -C-O- (1046 cm⁻¹)。 ¹HNM R 有脂肪酸甘油酯的特征信号。在 δ 5.35 (m, 3.2, 1.6, 6 H), δ 4.42 (m, -OCH₂, AX₂ 系统), δ 4.31 (-OCH, AB₂ 系统, 7.4, 4.0), δ 4.26 (1 H, d), δ 4.23 (1 H, d), δ 4.18~ 3.58 (m, 糖上的 H),

δ 2.33 (m, 7.6), δ 1.61 (br, -OH), 烷烃 δ 1.33 [m, $(-CH_2)_n$] 和 δ 0.87 (t, -CH₃)。另外, ¹H NMR 同时显示有 2 个 β -D-半乳糖的端基质子 δ 4.26 (1H, d, J = 7.2 Hz) 和 δ 4.23 (1H, d, J = 7.0 Hz)。将该化合物水解, TLC 检查有半乳糖。因此, 推断该化合物为脂肪酸甘油半乳糖酯。FAB-MS 显示, 该化合物 [M]⁺ 为 678, m/z 401 (M - 亚麻酸), m/z 513 (M - 半乳糖基)。HRFAB-MS 确定分子量为 663.5778, 据此推断该化合物的分子式为 C₃₃H₅₇O₁₄。 ¹³C NMR (DEPT) 表明该分子中具有 2 个半乳糖基, 即 δ 63.2 和 65.2 分别被归属为半乳糖基 C-6 共振信号和 δ 103.5 是半乳糖基的 C-1 共振信号。根据核磁共振 2D-¹³C NMR 谱, 便可推断该甘油糖酯中的糖和脂肪酸 3 个片断与甘油的连接位置。在它们的 HMB C 图谱上, 显示有 δ 62.4 与 δ 4.42 的相关交叉, 说明该分子仍具有单甘油酯的结构, 即亚麻酸其连接在甘油醇的 α' 位上。而 δ 分别与 δ 4.26 和 4.23 有相关交叉峰, 说明有 2 个半乳糖基。其中 δ 67.9 (-OCH₂ 和 -OCH) 均分别与 δ 4.18, δ 3.90 和 δ 3.61 等糖上氢的化学位移信号相关。证明这 5 个半乳糖分别连接在甘油醇的 C β 位和另一个 C α 位上^[7]。由此可推断该化合物的结构式为 α, β 二半乳糖基- α' -亚麻酰基甘油酯。该化合物 III 为首次报道的新的糖酯类化合物^[7]。它的详细的 ¹³C NMR 数据归属见表 1。故该化合物的结构, 通过 2D-¹³C NMR 实验和化学分析手段被推断, 其化学结构如图 1 其中, 甘油酯中的 C-OH 基被糖取代后, 与苷键直接相连的苷元碳 C α 位向低场位移 δ 5.5, 与糖苷中 ¹³C NMR 化学

位移的配糖效应是一致的^[8,9]。而甘油酯的 C β 位化学位移向高场移动, 除考虑该分子中烷基和取代基拥挤, 且分子环的构型 构象刚性系统中, 由于空间效应 ¹³C 化学位移移向高场外^[10], 目前尚无法得到更好的解释。

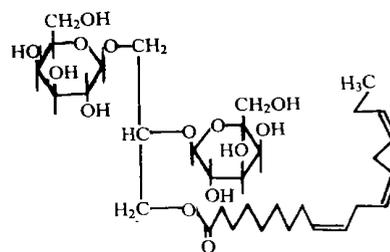


图 1 化合物 III 的化学结构式

致谢: 北京中国医学科学院药物研究所和郑州大学测试中心代测质谱和核磁共振谱。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 下册. 上海: 上海科技出版社, 1993.
- [2] 中国医学科学院卫生研究所编. 食物成份表 [M]. 1985.
- [3] 全建章. 小米的营养与保健作用 [J]. 食品科技, 1996, (2): 36.
- [4] 沈其丰, 徐广智. ¹³C-核磁共振及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
- [5] Sadtler ¹³C NMR Standard spectra 4770.
- [6] Sadtler ¹³C NMR Standard spectra 3458.
- [7] 戴有盛. 食品的生化与营养 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [8] Markham K R, Ternal B, Stanley R, et al. Carbon-¹³ NMR Stijdijs of Flavonoids III [J]. Tetrahedron, 1978, 34(9): 1389-1397.
- [9] Yamasaki K, Kohda H, Kobayashi T, et al. Strijctures of Stevia Diterpene-Glijcosides Application of ¹³C NMR [J]. Tetrahedron Letters, 1976, (13): 1005-1008.
- [10] 赵天增. 核磁共振碳谱 [M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1993.

苦豆子种子中生物碱的分离及 lehmannine 的结构确定

刘 斌, 李金亮, 元英进*
(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 目的 研究苦豆子种子中生物碱的分离及槐果碱转移氢化制备苦参碱的研究。方法 利用离子交换、萃取和柱层, 并结合转移氢化增大不同生物碱理化性质差异进行分离。结果 从苦豆子种子中分得 5 种生物碱, 其结构经元素分析、IR、MS、¹H NMR 和 ¹³C NMR 光谱鉴定为氧化苦参碱、氧化槐定碱、苦参碱、槐定碱和 lehmannine。结论 首次从苦豆子种子中分得 lehmannine。

关键词: 苦豆子; 生物碱; lehmannine

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)04-0293-04

* 收稿日期: 2000-09-13
基金项目: 中国博士后科学基金 (1999) 和天津市英捷科技发展有限公司资助课题
作者简介: 刘 斌 (1961-), 博士后, 副教授, 主要从事天然产物化学研究。