

粟米脂质的分离与鉴定()

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 对粟米脂质的化学成分进行研究。方法 用色谱方法分离, 波谱等方法鉴定成分结构。结果 从粟米的浸提物中分离得到 2 个化合物, 分别为甘油- α - β -二亚麻酸酯- α -鼠李糖苷()和一油酸甘油酯()。结论 均为首次从该植物中获得, 其中 为新化合物。

关键词: 粟米; 甘油酯; 脂质; 糖脂; 甘油- α - β -二亚麻酸酯- α -鼠李糖苷

中图分类号: R 284. 1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)12-1061-03

Isolation and identification of lipoidal constituents in *Setaria italica* ()

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 in *Setaria italica* (L.) Beauv. **Methods** Individual compounds were isolated by chromatography and their structures elucidated by spectral analysis. **Results** Two lipoidals were further isolated. They were identified as glycerol- α - β -dilinolenate- α -rhamno-rhamnoside () and 1-monoolein (). **Conclusion** The two compounds were obtained from this plant for the first time and compound is a new compound.

Key words: *Setaria italica* (L.) Beauv; glyceride; lipid; glycolipin; glycerol- α - β -dilindenate- α -rhamno-rhamnoside

前文^[1]曾报道了禾本科植物粟米具有营养价值和医疗价值, 着重报道了粟米的石油醚-乙醇提取物中 3 个双、单甘油酯的提取、分离和鉴定。有研究表明^[2, 3], 这些双、单甘油酯对皮肤、微血管、中枢神经系统有保护作用, 并可防治动脉硬化和肝硬化, 是脂溶性维生素(A, D, E, K)和脂溶性色素(胡萝卜素)的良好溶剂, 有利于人体吸收这些营养素。而且, 双、单甘油酯还是亲油性能较强的乳化剂和表面活性剂, 在食品、医药、化妆品、油漆、涂料等工业上有广泛用途。可见, 进一步研究粟米脂质的化学成分具有重要的理论和应用价值。本文继续报道从粟米乙醇提取物中得到的 2 个双、单甘油酯的分离与鉴定。

化合物 : 白色粉末状。Liebermann 反应为阴性。FAB-MS m/z : 939 [M + 1]⁺, 631 [M - 鼠李糖 - 鼠李糖基], 663 (M - 亚麻酸基)。¹³CNMR 显示有 β -鼠李糖、2 个异头端基碳和甲基碳共振信号, 该化合物的¹HNMR 显示有 α -D-构型鼠李糖的端基质子 δ 5. 10(1H, brs) 和 β -D-鼠李糖基的端基质子 δ 4. 80 (1H, d, J = 8. 0 Hz) 以及甲基糖的甲基特征信号 δ 1. 23(6H, d, J = 6. 8 Hz)。综上说明该糖脂为二鼠李糖酯。结合质谱碎片离子峰信号, 推测其分子式为

C₅₀H₈₂O₁₆。IR 图谱表明有官能团 - OH 吸收峰: (3 370 cm⁻¹), - C = C - (1 449 cm⁻¹), - C - O (1 029 cm⁻¹, s) 和长链烷基基(-CH₂-)_n(726 cm⁻¹)。¹HNMR 谱图提示有 3 个烯氢 δ 5. 30(4H, 4. 0), δ 5. 14(2H, brs) 1 个甘油醇信号 δ 4. 14[α -H ($\times$ 4), 9. 2, 4. 8], 4. 32 t(9. 2) 和一个链端甲基吸收的共振信号 δ 1. 05(t, 6H, 7. 2, 链端-CH₃), 结合 FAB-MS 中的特征碎片离子和它的核磁共振碳谱, 推断其苷元为二亚麻酸甘油酯。将该化合物水解后, TLC 检出只有鼠李糖。因此推断该化合物可能为二鼠李糖基二亚麻酸甘油酯^[4, 5]。另据文献报道^[6, 7], 植物糖脂中多存在有半乳糖基甘油酯, 鼠李糖基甘油酯尚未见报道, 故认定为新化合物。

综上所述, 化合物的分子结构通过 2DNMR 实验被进一步确定。从它的 DEPT 实验和 HMBC 图谱可观察到: δ 60. 7(-CH₂-) 与 δ 4. 80 有相关交叉信号; δ 103(CH) 与 δ 4. 14 有相关交叉, 而 δ 99. 8(CH) 与 δ 5. 10 有相关交叉。因此, 可归属为 2 个糖基之间以 α 1 $\rightarrow$ 4 苷键链接, 另一个 β 构型的鼠李糖分子以 C-1 位与甘油分子以 β 1 $\rightarrow$ 1 苷键连接成糖苷。另一方面, HMBC 图谱中 δ 66. 9, 62. 7 分

* 收稿日期: 2001-02-26
基金项目: 河南省科技攻关资助项目(981070015)

别为 OCH₂- 和 OCH- 的共振信号均为 δ12.01 有相关信号。与已知的二半乳糖基亚麻酰基甘油酯^[1]对照,可以肯定化合物 为甘油-α,β-亚麻酸酯-α'-鼠李-鼠李糖苷。其化学结构式见图 1。

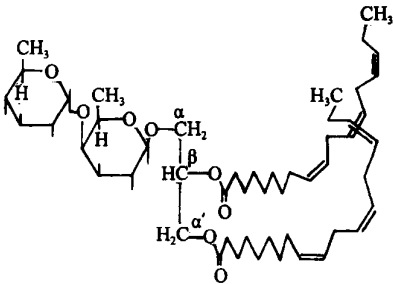


图 1 化合物 的 化学结构式

1 仪器与材料

熔点用天津产 X₃ 型显微熔点仪测定。红外光谱用 PE-580B 型红外光谱仪测定,核磁共振谱: ¹HNMR 用 Bruker DPX-400 MHz 型仪, ¹³CNMR 用 Bruker DPX-100 MHz 型仪测定。质谱用 HP 5859 A 型和

MS-50 型质谱仪测定。柱层析、薄层层析用硅胶均由青岛海洋化工厂出品。粟米购自洛阳市粮油市场。

2 提取与分离

干粟米 2.335 kg,经石油醚提取后的残米,以无水乙醇浸提得乙醇粗提物 67 g,取粗提物浸膏 37 g 用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,将石油醚和乙酸乙酯萃取液合并,浓缩回收溶剂得红色油膏,拌入硅胶进行硅胶干柱层析,以石油醚-丙酮(7 3)展层,分成 4 个色带,切成 4 段,第 4 段洗脱液回收溶剂后得无色液体,放置、结晶得白色棒状物即化合物 。另取乙醇粗提取 20 g 进行硅胶柱层析,石油醚-丙酮梯度洗脱,每份 50 mL 接收,取第 97~112 份洗脱液浓缩得白色粉末状物,即化合物 。

3 结构鉴定

化合物 :甘油-α,β-亚麻酸酯-α'-鼠李-鼠李糖苷[α-dirhanmose (1→4)-α',β-dilinolenic-glycerinate],白色粉末。C₅₀H₈₂O₁₆。IR ν_{max}^{film} cm⁻¹: 3 370, 1 449, 1 029, 729。¹H, ¹³CNMR 光谱数据见表 1。

表 1 化合物 , 的 ¹H 和 ¹³CNMR 信号详细归属(DMSO-d₆, δ)

化合物				化合物			
序号	C(α, β)	H	J(Hz)	序号	C(α, β)	H	J(Hz)
1	172.8(172.5)			1	170.6		
2	33.8(33.7)	2.01 q	(5,6)	2	35.6	2.01 m	
3	24.7(24.7)	1.29~1.20		3	24.7	1.10~1.30 m	
4	29.3(29.1)	1.29~1.20		4	29.2	1.10~1.30 m	
5	29.3(29.1)	1.29~1.20		5	28.9	1.10~1.30 m	
6	29.0(28.9)	1.29~1.20		6	28.7	1.10~1.30 m	
7	28.9(29.7)	1.29~1.20		7	27.3	1.10~1.30 m	
8	26.9(26.9)			8	26.8	1.10~1.30 m	
9	129.9(127.9)	5.30 m		9	129.9	5.34 dd	(6.0)
10	129.9(127.9)	5.30 m		9	127.9	5.34 dd	(6.0)
11	25.5(25.5)			11	25.4	1.10~1.30 m	
12	129.9(127.9)	5.30 m		12	24.6	1.10~1.30 m	
13	129.9(127.9)	5.30 m		13	22.7	1.10~1.30 m	
14	24.7(24.7)			14	22.5	1.10~1.30 m	
15	129.9(127.9)	5.30 m		15	22.3	1.10~1.30 m	
16	129.9(127.9)	5.30 m		16	20.9	1.10~1.30 m	
17	22.4(22.3)			17	18.8	1.25 m	
18	14.3(14.1)	1.05 t	(7.2)	18	14.2	0.87 t	(6.8)
				- OH		1.50 brs	
Gly α	62.7	4.14 m	(9.2,4.8)	Gly α	62.1	4.14	
β	66.9	4.32 t	(9.2)	β	68.2	4.32 t	(7.2)
α'	60.7	4.14 m		α'	64.9	4.02 dd	(7.2)
2rha 1'	103.9(99.8)	5.10 brs	(α-H)				
		4.80 d	(8.0 β-H)				
2'	73.4~68.2(8TH)	47.74~4.20	(16 个 H)				
3'	73.4~68.2(8TH)	47.74~4.20	(16 个 H)				
4'	73.4~68.2(8TH)	47.74~4.20	(16 个 H)				
5'	73.4~68.2(8TH)	47.74~4.20	(16 个 H)				
6'	18.8(18.8)	1.23 d	(6.8)				

注: 、 、 表示数据可以相互交换。

FAB-MS m/z : 938[M^+], 939[$M+1$]⁺, 663[$M-$ 亚麻酰基], 631[$M-$ 二鼠李糖基], 617(43), 599(100), 551(10), 499(15), 467(18), 439(20), 425(25), 367(40), 337(30), 313(15), 223(20), 115(26), 67(80), 55(100)。¹³CNMR 信号归属是根据文献^[1]和 2DNMR 实验确定的。

化合物：一油酸甘油酯(monolein), 白色棒状物(石油醚)。C₂₁H₃₈O₄。IR $\nu_{\max}^{\text{film}}$ cm⁻¹: 3 486, 1 029, 1 663, 822, 759。EIMS m/z : 354[M^+], 340[$M-CH_2$], 278, 93, ¹H, ¹³CNMR 光谱数据见表 1。其¹³CNMR 数据与文献^[5,8]一致, 因此鉴定化合物为

一油酸甘油酯。

参考文献:

- [1] 王海棠, 时清亮, 尹媛平, 等. 粟米脂质的分离与鉴定() [J]. 中草药, 2001, 32(4): 291-293.
- [2] 田仁林. 谷类油酯[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [3] B. E. 考德威尔著, 吉林省农业科学院译. 大豆的改良生产利用[M]. 北京: 农业出版社, 1980.
- [4] 吴卫中, 田 景, 屠鹏飞, 等. 太白米的甾体生物碱类成分研究[J]. 中草药, 2000, 31(3): 167-168.
- [5] 赵天增. 核磁共振碳谱[M]. 郑州: 河南科技出版社, 1993.
- [6] 戴有盛. 食品的生化与营养[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [7] Weenink R O. Lipids of the acetone-insoluble fraction from red clover leaves [J]. Biochemistry. 1964, 93(3), 606-611.
- [8] Sadtler ¹³CNMR Standard Spectra: 3458.

中药紫株的化学成分研究

胡益明, 沈月毛, 顾琼仙*, 左国营, 郝小江**

(中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

摘要: 目的 研究紫株 *Callicarpa pedunculata* R. Brown 的化学成分。方法 利用各种色谱技术进行分离纯化, 通过各种理化方法及光谱(IR, MS, ¹HNMR, ¹³CNMR)分析鉴定其化学结构。结果 从紫株全草的氯仿提取物中分离得到 10 种化合物, 分别鉴定为: 4 个二萜类化合物: 14 α -羟基-7, 15-异松烷二烯-18 烷酸(14 α -hydroxy-7, 15-isopimaradiene-18-oic acid,); 16 α , 17-二羟基-3-氧-扁枝杉烷(16 α , 17-dihydroxy-3-oxo-phyllodadane,); 8, 11, 13, 15-四烯松香烷-18-烷酸(8, 11, 13, 15-abietatriene-18-oic acid,); 6 α -羟基尼刀瑞尔醇(6 α -hydroxy nidorellol,); 2 个黄酮类化合物 5-羟基-3, 4', 7-三甲氧基黄酮(5-hydroxy-3, 4', 7-trimethoxyflavone,); 3, 5-二甲基苜蓿非醇(3, 5-dimethylkaempferol,); 其余的分别为: 熊果酸(ursolic acid,), 肌醇(myoinositol,), β -谷甾醇(β -sitosterol,), β -香树脂素(β -amyrin,)。结论 化合物 ~ 为首次从该种植物中分离得到, 且化合物 ~ 分别为 4 种不同类型的二萜。熊果酸的含量高达 1%, 本植物可作为其资源植物。

关键词: 紫株; 二萜类化合物; 黄酮类化合物

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)12-1063-03

Studies on chemical constituents of *Callicarpa pedunculata*

HU Yi-ming, SHEN Yue-mao, GU Qiong-xian, ZUO Guo-ying, HAO Xiao-jiang

(Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents of whole plant of *Callicarpa pedunculata* R. Brown. **Methods** Various chromatographic techniques were employed for isolation and purification of its constituents; and their structures were identified by spectral analysis (IR, MS, ¹HNMR, ¹³CNMR) and chemical evidences. **Results** Ten compounds were obtained from the chloroform extract of the whole plant. Among them four were diterpenoids which were identified as: 14 α -hydroxy-7, 15-isopimaradiene-18-oic acid (), 16 α , 17-dihydroxy-3-oxo-phyllodanetriol (), 8, 11, 13, 15-abietetraene-18-oic acid (), and 6 α -hydroxy nidorellol (); 2 flavonoids: 5-hydroxy-3, 4', 7-trimethoxy-flavone (), and 3, 5-dimethyl kaempferol (); and the others were ursolic acid (), myoinositol (), β -sitosterol (), and β -amyrin (). **Conclusion** Compounds , , , were found in this plant for the first time and it was of interest to note that they were of different diterpenoid skeletons. The content of ursolic acid at-

* 收稿日期: 2001-04-19

作者简介: 胡益明(1971-), 男, 现为中国科学院昆明植物研究所硕博连读生。方向为中药重要成分的生物合成。E-mail: hyiming@yahoo.com

* 云南中医学院实习生

** 通讯联系人, 博士生导师 Tel: 0871(5223263)