

喃糖基 (1→3)- α -L-阿拉伯吡喃糖苷 (3-O- β -D-glucopyranosyl-(1→3)- α -L-arabinopyranosyl oleanolic acid)。

3 鉴定

化合物I 是白色粉末 (氯仿-甲醇): mp 224 °C ~ 226 °C。 Liebermann-Burchard与 Molish 反应均阳性。 UV $\lambda_{\max}$ (MeOH) (nm): 只有末端吸收 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 400, 3 350 (OH), 1 680 (COOH), 1 640 (C=C), 1100~1000 (糖骨架) $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, TMS内标) δ 8.71 (COOH, s), 5.47 (1H, m, H-12), 5.35 (1H, d, J = 7.57 Hz, glc-H-1), 4.75 (1H, d, J = 7.25 Hz, ARA, H-1), 0.80~1.28 ($\times$ 3H, s, $\times$ CH₃)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, TMS内标) δ C-1~C-30 38.9, 26.7, 88.7, 39.7, 56.0, 18.6, 33.3, 39.8, 48.1, 37.1, 23.8, 122.6, 144.9, 42.2, 28.2, 23.8, 46.7, 42.1, 46.5, 31.0, 34.3, 33.3, 28.8, 17.0, 15.6, 17.5, 26.2, 18.0, 2, 33.3, 23.8 葡萄糖 C-1~C-6 106.4, 75.8, 78.4, 71.8, 78.7, 62.8 阿拉伯糖 C-1~C-5 107.4, 72.0, 84.2, 69.4, 67.0 EIS-MS (m/z): 768.1 [M^+ H⁺

NH⁺], 750.9 [M^+ H⁺], 732.9 [M^+ H⁺ H₂O⁺], 570.8 [M^+ H⁺ H₂O⁺ glc], 439.1 [苷元+ H⁺ H₂O⁺]。取化合物I 10 mg,加 7% H₂SO₄-乙醇液 10 mL水解 4 h,挥去乙醇,用乙醚萃取 4次,萃取物与齐墩果酸共薄层只有一个斑点。水解母液用 BaCO₃中和,过滤,滤液浓缩,与各种标准糖点同一滤纸上进行上行纸色谱,以正丁醇-醋酸-水 (4:1:5上层)和水饱和的苯酚进行二次展开,邻苯二甲酸-苯胺显色,检出葡萄糖 Rf= 0.45,阿拉伯糖 Rf= 0.59 故鉴定为类为齐墩果酸-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基 (1→3)- α -L-阿拉伯吡喃糖苷 (3-O- β -D-glucopyranosyl-(1→3)- α -L-arabinopyranosyl oleanolic acid)。

References

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1977.
- [2] Kang S S, Kim J S, Kim Y H, *et al.* A triterpenoid saponin from *Patrinia scabiosaefolia* [J]. *J Nat Prod*, 1997, 60 (10): 1060-1062.
- [3] Yu D Q. *Handbook for Analytical Chemistry* (V) *NMR Spectrum Analysis* [分析化学手册 (V) 核磁共振波谱分析] [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1989.

宽苞十大功劳茎中生物碱的研究

纪秀红,裴茂伟,田景民,阎玉凝,李家实
(北京中医药大学中药学院,北京 100102)

小檗科十大功劳属植物在世界上有 100多个种,在我国有近 40个种,主要分布于长江以南各省。本属植物绝大多数入药,有清热解毒、消炎止痛、燥湿泻火、清肝明目之功效,民间应用历史悠久。该属植物为多年生小灌木,资源丰富,产量大。十大功劳属植物的化学成分主要是生物碱类^[1],具有抗菌、消炎、抗病毒、抗癌^[2~5]、抗心率失常、降血糖、抗血小板聚集、松弛平滑肌等作用,而且 *Mahonia aquifolium* Nutt. 的提取物治疗牛皮癣疗效确切^[6],受到国内外广泛的关注。宽苞十大功劳 *M. eurybracteata* Takeda 资源丰富,目前尚未见研究报道。本文报道从宽苞十大功劳茎的乙醇提取物中分离出 5个生物碱化合物,根据波谱分析分别鉴定为小檗碱(I),巴马汀(II),药根碱(III),木兰碱(IV)和异粉防己碱

(V)。

1 材料和仪器

宽苞十大功劳采自四川峨嵋山,由中国科学院植物研究所应俊生研究员鉴定为宽苞十大功劳 *M. eurybracteata* Takeda,标本存放在北京中医药大学中药鉴定实验室。

Boetius PHMK 05型熔点测定仪; Nicolet 20SXB Fouries 变换红外光谱仪; JEOL JNM-300型及 Bruker AVANCE DRX-500型核磁共振仪 (TMS内标); ZAB-HS和 APEXII 型质谱仪测定; PE-243B旋光仪。薄层色谱和柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20为 Pharmacia 公司生产。所用试剂均为分析纯。

2 提取和分离

* 收稿日期: 2002-12-26

作者简介: 纪秀红 (1970-),女,山东高唐人,北京中医药大学博士,现为加拿大魁北克大学博士后,主要从事天然产物的研究。

E-mail: jixiahong@sina.com

取药材粗粉 5 kg, 95% 乙醇回流提取, 回收乙醇, 提取物用 0.05 mol/L 硫酸溶解后, 加浓氨水调 pH 9~10, 溶液用氯仿-正丁醇萃取。氯仿部分分离得到化合物 I、II、V; 正丁醇部分得到 III~IV。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色针晶 (甲醇), mp 189 °C~191 °C, 生物碱显色阳性。IR, EI-MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 数据和文献^[7~9]报道基本一致, 故确定为小檗碱 (berberine)。

化合物 II: 黄色针晶 (氯仿-甲醇), mp 194 °C~196 °C, 生物碱显色阳性。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2 844 (OCH_3), 1 606, 1 525, 1 513 (示苯环), 1 635, 1 568 ($\text{C}=\text{N}$)。EI-MS m/z : 353 (M^+), 337 (100), 322, 308, 294, 278 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 9.97 (1H, s, H-8), 8.81 (1H, s, H-13), 8.12 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-12), 8.01 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-11), 7.66 (1H, s, H-4), 7.05 (1H, s, H-1), 4.20, 4.10, 3.99, 3.94 ($4\times 3\text{H}$, $4\times \text{OCH}_3$, 各为单峰), 3.30 (2H, H-5) $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD) δ 153.8, 151.9, 150.9, 146.4, 145.8, 139.8, 135.3, 130.1, 128.0, 124.4, 123.3, 121.3, 120.5, 112.2, 109.9, 62.5, 57.6, 57.3, 57.0, 56.7, 27.8。IR, MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 数据和文献^[7,8]报道基本一致, 故确定为巴马汀 (palmatine)。

化合物 III: 黄色针晶 (氯仿-甲醇), mp 198 °C~199 °C, 和碱显色阳性。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 453 (OH), 2 842 (OCH_3), 1 607, 1 530, 1 449 (苯环)。EI-MS m/z : 337, 323, 308, 294, 278 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ 10.12 (1H, s, OH), 9.86 (1H, s, H-8), 9.01 (1H, s, H-13), 8.20 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-12), 8.02 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-11), 7.71 (1H, s, H-4), 6.89 (1H, s, H-1) $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ 150.1, 150.0, 147.9, 145.2, 143.5, 138.2, 133.2, 128.8, 126.8, 123.2, 121.2, 119.4, 117.6, 114.9, 109.5, 61.9, 57.0, 56.2, 55.4, 25.8。IR, MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 数据和文献^[7,8]报道基本一致, 故确定为药根碱 (jatrorrhizine)。

化合物 IV: 柱状结晶 (无水乙醇), mp 181 °C~185 °C, 生物碱显色阳性, 蓝色荧光。MS, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献^[7]报道值一致, 故确定为木兰碱 (magnoflorine)。

化合物 V: 白色片状结晶 (氯仿), mp 122 °C~125 °C。EI-MS m/z 622 (M^+), 395, 381, 198 (100), 175 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 5.9~7.3 (10H 芳氢), $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD) δ 155.9 ($\text{C}-12'$), 153.5 ($\text{C}-6$), 151.3 ($\text{C}-12$), 150.9 ($\text{C}-6'$), 149.3 ($\text{C}-8$), 148.8 ($\text{C}-11$), 144.9 ($\text{C}-7'$), 138.3 ($\text{C}-7$), 136.4 ($\text{C}-9'$, 9), 133.5 ($\text{C}-14'$), 131.5 ($\text{C}-10'$), 130.5 ($\text{C}-4a'$), 129.9 ($\text{C}-4a$), 128.8 ($\text{C}-8a'$), 124.5 ($\text{C}-8a$), 122.4 ($\text{C}-14$), 122.3 ($\text{C}-13'$), 121.4 ($\text{C}-11'$), 121.1 ($\text{C}-8'$), 117.3 ($\text{C}-10$), 113.2 ($\text{C}-5'$), 112.4 ($\text{C}-13$), 106.9 ($\text{C}-5$), 64.2 ($\text{C}-1'$), 63.3 ($\text{C}-1$), 61.07 (7-OCH_3), 56.7, 56.3, 55.9 (OCH_3), 46.0 ($\text{C}-3'$), 45.2 ($\text{C}-3$), 43.1 ($\text{C}-\text{NCHH}'$), 42.6 ($\text{C}-\text{NCH}_3$), 38.9 ($\text{C}-a$), 37.1 ($\text{C}-a'$), 26.1 ($\text{C}-4'$), 24.7 ($\text{C}-4$)。EI-MS 表明为双苄基异喹啉类, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据和文献^[9,10]报道基本一致。[α]_D²⁵ 132° (CHCl_3) 和文献一致^[11], 故确定为异粉防己碱 [(+)-isotetrandrine]。

References

- [1] *Ch P* (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol I.
- [2] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [3] Flora of Zhejiang Writing Group. *Flora of Zhejiang* (浙江植物志) [M]. Hangzhou: Zhejiang Science and Technology Publishing House, 1992.
- [4] McCutcheon A, Ellis S, Hancock R, *et al.* Antifungal screening of medicinal plants of British-Columbian native peoples [J]. *J Ethnopharmacol*, 1994, 44(3): 157-160.
- [5] Lin J D, Chung J G, Wu L T, *et al.* Effects of berberine on arylamine *N*-acetyltransferase activity in human colon tumor cells [J]. *Am J Chin Med*, 1999, 27(2): 265.
- [6] Wiesenauer M, Ludtke R. *Mahonia aquifolium* in patients with psoriasis vulgaris: an intra-individual study [J]. *Phytomedicine*, 1996, 3(3): 231.
- [7] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Constituents in Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
- [8] Lu G H, Chen J M, Wang L W, *et al.* Studies on chemical constituents of *Mahonia gracilipes* (Dliv.) Fedde [J]. *West China J Pharm Sci* (华西药学杂志), 1995, 10(4): 202.
- [9] Yu D Q, Yang J S. *Analytical Chemistry Handbook* (分析化学手册) [M]. 2nd ed. Vol VII. Beijing: Chemical Industry Press, .
- [10] Luzia K, Anita J M, Edmundo A, *et al.* Stereochemical aspects and $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy of the berbamine class of bisbenzylisoquinoline alkaloids [J]. *Tetrahedron Lett*, 1979, 39: 3765.
- [11] Ruangrunsi N, De-Eknamkul W, Lange G L. Constituents of *Mahonia siamensis* [J]. *Planta Med*, 1984, Vol 50, 432.