

- II. Beijing: Xueyuan Press, 1997.
- [2] Liu S Z, Shao Y Q, Zhu X X. Latest advance in studies on the phamacological effects of *Atractylodes macrocephala* Koidz. [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 1999, 10(8): 634.
- [3] Tang D F, Hao Y H, Liu Z Y, et al. The constituents of the essential oil from rhizome of *Atractylodes macrocephala* Koidz. produced in Pingjiang and their antitumor effect [J]. *Chin Pharm Bull* (药学通报), 1984, 19(9): 555.
- [4] Zhang Q, Li Z W. Studies on chemical constituents of the essential oil of *Atractylodes macrocephala* Koidz. [J]. *West China J Pharm Sci* (华西药科学杂志), 1997, 12(2): 119.
- [5] Liang Y Z. *White, Grey and Black Multicomponent Systems and Their Chemometric Algorithms* (白灰黑复杂多组份分析体系及其化学计量学算法) [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1996.
- [6] Xie P S. A feasible strategy for applying chromatography fingerprint to assess quality of Chinese herbal medicine [J]. *Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol* (中药新药与临床药理), 2001, 12(3): 141.
- [7] Ren D Q. Significance and function of fingerprint of traditional Chinese medicine for quality control [J]. *Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol* (中药新药与临床药理), 2001, 12(3): 135.
- [8] You S, Wang L, Jiang Y H, et al. Studies on fingerprint of *Ginkgo leaves injection* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(3): 216.
- [9] Huang B S, Sun J, Chen Z L. Isolation and identification of atractylenolide IV *Atractylodes macrocephala* Koidz. [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1992, 31(8): 614.

石见穿中两个酸性多糖的化学研究

刘翠平, 王雪松, 方积年*

(中国科学院上海生命科学研究院上海药物研究所, 上海 200031)

摘要: 目的 研究石见穿 *Salvia chinensis* 全草中的多糖组份。方法 采用DEAE-纤维素柱色谱和凝胶渗透色谱进行分离纯化, 化学和光谱方法分析其结构特征。结果 分别从石见穿水提取物和稀碱提取物中分得 2 个均一多糖组份 SC5 和 SC6, 其相对分子质量分别为 4.8×10^4 和 $> 1.0 \times 10^6$, 二者均为结构复杂的酸性多糖组份。结论 SC5 和 SC6 都是首次从该植物分得的酸性杂多糖。

关键词: 石见穿; 多糖; 结构分析

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)01-0008-05

Chemical studies on two acidic polysaccharides from *Salvia chinensis*

LIU Cuiping, WANG Xue-song, FANG Jir-nian

(Shanghai Institutes of Materia Medica, Shanghai Institutes for Life Sciences,
Chinese Academy of Science, Shanghai 200031, China)

Abstract: **Object** To study the polysaccharides from *Salvia chinensis* Benth. **Methods** DEAE-cellulose and gel-filtration chromatography were used to isolate and purify the polysaccharides whose structures were characterized by using chemical and spectral methods. **Results** Two homogeneous polysaccharides, named SC5 and SC6, were obtained from the water and diluted-alkaline extract, respectively, with their molecular weights estimated by HPGPC to be 4.8×10^4 and more than 1.0×10^6 . Both structures were investigated to be complicated acidic polysaccharides. **Conclusion** The two polysaccharides are obtained for the first time from this plant.

Key words: *Salvia chinensis* Benth.; polysaccharides; structural analysis

石见穿为唇形科鼠尾草植物紫参 *Salvia chinensis* Benth. 的全草, 异名小丹参、华鼠尾草、石打穿等, 广泛分布于华东、湖北、四川、广西、广东、湖南等地, 民间主治噎膈、痰喘、肝炎、赤白带、痈肿、瘰疬等

症^[1]。文献报道石见穿全草含有甾醇、三萜、酚酸等成分^[2-4]。但对其中多糖类组份的研究迄今尚未见报道。我们对其水提取物和稀碱提取物采用DEAE-纤维素和 Sephacryl™ S-300 柱色谱分离纯化分别得到两个

* 收稿日期: 2003-04-06

作者简介: 刘翠平(1973-), 女, 博士研究生。

* 通讯作者 Tel: (021) 64311833-601 Fax: (021) 64370269 E-mail: jinfang@mail-shcnc.ac.cn

均一多糖组份 SC5 和 SC6, 初步药理试验表明具有一定的免疫调节功能。本文报道它们的结构分析。

1 实验部分

1.1 材料 试剂和仪器: 石见穿药材购于上海市徐汇区中药饮片厂(生产批号 981101), 浙江省长兴县产, 经湖北中医学院药学系陈科力教授鉴定为唇形科植物紫参 *S. chinensis* Benth. 的全草。

单糖对照品: 鼠李糖、阿拉伯糖、木糖、甘露糖、半乳糖、葡萄糖、葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸为 Fluka 产品。多糖均一性和相对分子质量测定用标准品 Dextran T 系列, 为 Pharmacia 出品。硼氢化钠、三氟醋酸 (CF_3COOH , TFA) 和 *N*-cyclohexyl-*N'*-(2-methylmorpholino)-ethyl]-carbodiimide-4 (CMC) 为 Merck-Schuchardt 出品。DM SO 系 E. Merck Darmstadt 公司生产, 用前以分子筛处理。碘甲烷为上海中国远航试剂厂生产, AR 级, 用前重蒸。其他试剂均为国产 AR 级。Sephacryl™ S-300, Sephadex G-10 为 Pharmacia 生产, DEA E-纤维素为 Serva Feinbiochemica GmbH & Co. 产。纤维素板购自 Merck 公司。

ZD-2 型自动电位滴定计为上海雷磁仪器厂生产。Waters 高效液相色谱系统: 515 HPLC Pump, 2410 Refractive Index Detector, Ultrahydrogel™ 2000 和 Ultrahydrogel™ 500 串联柱。Millennium³² Software (版本 3.05.01)。

GC 色谱为岛津 GC-14B 型, 5% OV-225/AW-DMC-CW 柱 (200 cm × 0.3 cm)。气质联用仪 (GC-MS) 为岛津 QP Class-5000 型。核磁共振仪为 Bruker AM-400 型。电喷雾质谱仪为 VG Quattro MS/MS 型。红外光谱仪为 Perkin-Elmer 599B 型。WZZ-1S 数字式自动旋光仪 (上海精密科学仪器有限公司产)。

1.2 提取分离: 石见穿药材 9 kg 以 95% 乙醇室温浸泡 1 个月, 滤过, 药渣于室温下置通风处晾干, 然后用热水 (90 ~ 100 °C) 提取 3 次, 每次提取时间依次为 5, 4, 4 h, 滤过, 合并提取液, 浓缩, 离心, 上清液以 CCl_3COOH 脱蛋白, 乙醇沉淀, 离心, 沉淀物以无水乙醇、丙酮依次洗涤, 然后置真空干燥器中 50 °C 下干燥 2~3 d, 得黑色水提粗糖 CPW 180 g。水提后的药渣再以 5% NaOH 溶液 4 °C 下提取 9 h, 滤过, 碱提液以 2 mol/L HCl 中和至中性, 对流动水透析 3 d, 袋内液浓缩后加入 3 倍体积乙醇沉淀, 离心。沉淀物以无水乙醇、丙酮依次洗涤, 然后置真空干燥器中 50 °C 下干燥 2~3 d, 得黑色碱提粗糖

CPB 156 g。粗多糖 CPW 和 CPB 经 DEA E-纤维素和 Sephacryl™ S-300 柱色谱反复分离纯化得到两个多糖组份 SC5 和 SC6, 经 HPGPC 检测表明已为均一多糖组份。

1.3 均一性及相对分子质量测定^[5,6]: 先采用标准葡聚糖 Dextran T 系列在一定色谱条件下制作标准曲线, 然后根据多糖样品在相同色谱条件下的洗脱体积或保留时间, 从标准曲线上求出该样品的相对分子质量, 此过程由 Millennium³² 软件完成。流动相为 0.003 mol/L NaAc, 流速为 0.5 mL/min, 柱温为 (30 ± 0.1) °C。

1.4 糖组份分析^[7]: 取 3~5 mg 样品, 放入 10 mL 试管中, 加入 2 mol/L 三氟醋酸 (TFA) 4 mL, 充 N_2 后封管, 110 °C 下水解 4 h。水解液减压蒸干 (< 40 °C), 除尽 TFA。再加入 0.5 mL 左右蒸馏水使样品溶解, 取少量在纤维素板上薄层色谱, 初步检测样品所含单糖残基, 并验证是否含有糖醛酸^[8]。展开剂为醋酸乙酯-吡啶-水-醋酸 (5:5:3:1), 苯胺-邻苯二甲酸显色。完全酸水解产物 NaBH_4 还原, 醋酐乙酰化制备阿尔迪醇醋酸酯衍生物后进行 GC 分析。

1.5 糖醛酸的还原^[9]: 取 20 mg SC5, 溶于 20 mL 蒸馏水中, 室温下磁力搅拌使其完全溶解, 然后加入 0.5 g 碳化二亚胺试剂 CMC, 于自动电位滴定仪上磁力搅拌反应, 设定滴定终点 pH 值为 4.75, 至 pH 值不再变动即终止滴定。另配制 2 mol/L NaBH_4 和 4 mol/L HCl 溶液, 设定滴定终点 pH 值为 7.0, 磁力搅拌下缓慢滴入 2 mol/L NaBH_4 溶液进行还原, 以 4 mol/L HCl 溶液自动滴定以调节 pH 值至 7.0 左右。此过程约需 2 h。反应完毕后, 反应液对蒸馏水透析 2 d 左右, 透析袋内液浓缩后冷冻干燥, 干燥后的样品按上述操作再重复还原 2 次。然后取少量样品以 2 mol/L TFA 110 °C 水解 4 h, 进行 TLC 分析以检测糖醛酸是否完全还原。

1.6 甲基化分析^[10]: 取 8 mg 还原糖醛酸后的多糖样品, 按 Needs 法甲基化, IR 检测表明甲基化完全后, 将甲基化产物以甲酸解聚, 2 mol/L TFA 110 °C 水解 2 h, NaBH_4 还原, 醋酐乙酰化制备部分甲基化阿尔迪醇醋酸酯衍生物后进行 GC-MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 SC5 的结构: HPGPC 测得 SC5 的相对分子质量为 4.8×10^4 , 比旋度 $[\alpha]_D^{20} + 28.06$ (c 0.93, H_2O)。SC5 的 IR 光谱中, 1733.7 cm^{-1} 处的肩峰为 C=O 的伸缩振动产生的吸收峰, 提示 SC5 可能含有糖醛酸。但未出现甘露糖的特征吸收峰位 810 及 870

cm^{-1} , 说明 SC5 不含有甘露糖。

SC5 以 2 mol/L TFA 110 °C 水解 4 h, 水解产物进行 TLC 分析, 标准单糖为对照, 苯胺-邻苯二甲酸显色, 结果表明在 R_f 值小于 $R_{f\text{Glc}}$ 但近似于半乳糖醛酸处显示一红棕色斑点, 进一步证实了 IR 分析的结果, 说明 SC5 含有糖醛酸^[8]。将 SC5 完全酸水解产物制备阿尔迪醇醋酸酯衍生物, 然后进行 GC 分析, 结果表明还原糖醛酸前 SC5 的中性糖残基由鼠李糖、阿拉伯糖和半乳糖组成, 其摩尔比为 $R_{\text{ha}}:A_{\text{ra}}:G_{\text{al}} = 1.1 : 3.2 : 2.0$ 。SC5 按文献方法还原糖醛酸后^[9], 2 mol/L TFA 110 °C 水解 4 h 产的 TLC 检测表明糖醛酸已还原完全。还原后的 SC5 再进行组成分析, 结果表明 SC5 还原糖醛酸后的产物仍然由鼠李糖、阿拉伯糖和半乳糖组成, 摩尔比为 $R_{\text{ha}}:A_{\text{ra}}:G_{\text{al}} = 1.1 : 3.2 : 2.9$ 。对比 SC5 还原糖醛酸前后的组成分析结果可以看出, 还原糖醛酸后, 半乳糖所占比例变大, 是由于半乳糖醛酸还原后转化为半乳糖所致, 说明 SC5 由鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖和半乳糖醛酸组成, 其摩尔比为 $R_{\text{ha}}:A_{\text{ra}}:G_{\text{al}}:G_{\text{alA}} = 1.1 : 3.2 : 2.0 : 0.9$, 见表 1。

表 1 多糖 SC5 和 SC6 的单糖组成

Table 1 Monosaccharide composition of polysaccharide SC5 and SC6

单糖	Native SC5	Reduced SC5	Native SC6	Reduced SC6
Rha	1.1	1.1	1.1	1.1
Ara	3.2	3.2	1.2	1.2
Xyl	-	-	3.9	3.9
Gal	2.0	2.9	0.9	1.2
Glc	-	-	-	0.5
GalA	0.9	-	0.3	-
GlcA	-	-	0.5	-

表 2 SC5 和 SC6 还原糖醛酸后的甲基化分析结果

Table 2 Methylated analysis of reduced-SC5 (RSC5) and reduced-SC6 (RSC6)

部分甲基化糖基	连接方式	摩尔比		主要质谱碎片峰 (m/z)
		RSC5	RSC6	
2-Me Rha	1, 3, 4-linked Rha _p	1.0		43, 58, 87, 99, 113, 117, 129, 159, 173, 201
3-Me Rha	1, 2, 4-linked Rha _p		4.9	43, 59, 71, 87, 101, 117, 129, 143, 159, 189, 203
3, 4-Me ₂ Rha	1, 2-linked Rha _p	0.7		43, 59, 71, 87, 89, 99, 101, 115, 129, 131, 189
2, 3, 5-Me ₃ Ara	1-linked Ara _f	2.9	1.0	43, 58, 71, 87, 101, 117, 129, 145, 161
3, 5-Me ₂ Ara	1, 2-linked Ara _f	1.7		43, 71, 87, 101, 129, 161, 189
3-Me Ara	1, 2, 5-linked Ara _f	1.0	1.4	43, 57, 71, 87, 99, 117, 129, 189
2, 3, 4-Me ₃ Xyl	1, 5-linked Xyl _p		6.0	43, 59, 71, 87, 101, 117, 129, 189
2, 3, 4, 6-Me ₄ Gal	1-linked Gal _p	1.0	5.3	43, 59, 71, 87, 101, 117, 129, 145, 161, 173, 203
2, 3, 6-Me ₃ Gal	1, 4-linked Gal _p	1.5	5.8	43, 58, 71, 87, 99, 101, 113, 117, 129, 161, 173, 233
2, 4-Me ₂ Gal	1, 3, 6-linked Gal _p	1.2	1.5	43, 57, 87, 99, 101, 117, 129, 139, 189, 201, 233
3, 4-Me ₂ Gal	1, 2, 6-linked Gal _p		2.0	43, 71, 87, 99, 117, 129, 189, 233
2, 3, 4, 6-Me ₄ Gal	1-linked Gal _p		3.0	43, 59, 71, 87, 101, 117, 129, 145, 161, 173, 203
2, 3, 6-Me ₃ Gal	1, 4-linked Gal _p		1.0	43, 58, 71, 87, 99, 101, 113, 117, 129, 161, 173, 233
2, 4-Me ₂ Gal	1, 3, 6-linked Gal _p		1.7	43, 57, 87, 99, 101, 117, 129, 139, 189, 201, 233

SC5 还原糖醛酸后甲基化 3 次, IR 检测表明 3 600~ 3 000 cm^{-1} 处强而宽的羟基吸收峰基本消失, 而 2 940 cm^{-1} 处甲基的特征吸收峰显著增强, 说明已经完全甲基化。完全甲基化产物甲酸解聚, TFA 完全酸水解, 水解产物 NaBH_4 还原, 醋酐乙酰化, 制备部分甲基化阿尔迪醇醋酸酯衍生物, 然后进行 GC-MS 分析, 结果见表 2。根据还原后 SC5 的甲基化分析结果可以推测还原前 SC5 中单糖残基的存在形式。由于 SC5 中仅仅含有半乳糖醛酸这一种酸性糖残基, 因此, 还原前 SC5 中鼠李糖仍然以 1, 2-linked Rha_p 和 1, 3, 4-linked Rha_p 形式存在, 阿拉伯糖以 1-linked Ara_f, 1, 2-linked Ara_f 以及 1, 2, 5-linked Ara_f 形式存在。半乳糖可能有 3 种存在形式, 即 1-linked Gal_p, 1, 4-linked Gal_p。对于半乳糖醛酸而言, 可能有 1-linked GalA_p 和 1, 4-linked GalA_p 两种存在方式。

SC5 的 ^{13}C -NMR, δ 175.85 处的吸收为羰基碳信号, 进一步证实了糖醛酸的存在, 根据组成分析结果, 应归属于半乳糖醛酸 6 位羰基碳的信号。 δ 109.5 处吸收峰的出现表明阿拉伯糖为 $\alpha\text{-L}$ -呋喃型, δ 105.5 处的吸收证实了 $\beta\text{-D}$ -吡喃型半乳糖的存在, δ 101.3 处的吸收峰为鼠李糖的异头碳信号, δ 18.9 处的吸收为鼠李糖 6 位甲基碳的信号。此外, SC5 的 DEPT 中, δ 68.5 处的吸收应为 5 位取代的呋喃型阿拉伯糖和 6 位取代的半乳糖亚甲基碳的信号^[11~13]。

SC5 的 ^1H -NMR 分辨率较差, 只能获得少量信息。 δ 5.16 处的吸收为 $\alpha\text{-L}$ -呋喃型阿拉伯糖端基质子的信号, δ 5.30 应为鼠李糖端基质子的吸收, δ 1.23 的信号为鼠李糖甲基质子的吸收。

综上所述, SC5 是由鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖和半乳糖醛酸组成的杂多糖, 其相对分子质量为 4.8×10^4 , $[\alpha]_D^{20} - 28.06$ (c 0.93, H₂O)。主要由 1, 2-linked Rha_p, 1, 3, 4-linked Rha_p, 1, 2-linked α -L-Ara_f, 1, 2, 5-linked α -L-Ara_f, 1, 4-linked β -D-GalA_p 以及 1, 3, 6-linked β -D-GalA_p 构成, 以 1-linked α -L-Ara_f, 1-linked β -D-GalA_p 和 1-linked β -D-Gal_p 构成链的末端, 分支点位于 1, 3, 4-linked Rha_p 的 3 位或 4 位, 1, 2, 5-linked α -L-Ara_f 的 5 位以及 1, 3, 6-linked β -D-Gal_p 的 6 位。

2.2 SC6 的结构: HPGPC 测得 SC6 的相对分子质量大于 1.0×10^6 , 比旋度 $[\alpha]_D^{20} + 23.42$ (c 0.79, H₂O)。SC6 的 IR 光谱中, 1730 cm^{-1} 处的肩峰提示 SC6 可能含有糖醛酸。但未出现甘露糖的特征吸收峰位 810 及 870 cm^{-1} , 说明 SC6 不含有甘露糖。

SC6 以 2 mol/L TFA 110°C 水解 4 h, 水解产物进行 TLC 分析, 结果表明 SC6 含有糖醛酸。将 SC6 完全酸水解产物制备阿尔迪醇醋酸酯衍生物, 然后进行 GC 分析, 结果表明还原糖醛酸前 SC6 的中性糖残基由鼠李糖、阿拉伯糖、木糖和半乳糖组成, 摩尔比为 Rha-Ara-Xyl-Gal = 1.1 : 1.2 : 3.9 : 0.9。SC6 还原糖醛酸后, 2 mol/L TFA 110°C 水解 4 h 时产物 TLC 检测表明糖醛酸已还原完全。还原后的 SC6 再进行组成分析, 结果表明 SC6 还原糖醛酸后的产物由鼠李糖、阿拉伯糖、木糖、半乳糖和葡萄糖组成, 摩尔比为 Rha-Ara-Xyl-Gal-Glc = 1.1 : 1.2 : 3.9 : 1.2 : 0.5。对比 SC6 还原糖醛酸前后的组成分析结果可以看出, 还原糖醛酸后, 半乳糖所占比例变大, 此外还出现了葡萄糖, 说明 SC6 由鼠李糖、阿拉伯糖、木糖、半乳糖、葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸组成, 摩尔比为 Rha-Ara-Xyl-Gal-GlcA-GalA = 1.1 : 1.2 : 3.9 : 0.9 : 0.5 : 0.3 (表 1)。

SC6 还原糖醛酸后甲基化 3 次, IR 检测表明 $3600 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处强而宽的羟基吸收峰基本消失, 而 2940 cm^{-1} 处甲基的特征吸收峰显著增强, 说明已经完全甲基化。完全甲基化产物甲酸解聚, TFA 完全酸水解, 水解产物 NaBH_4 还原, 醋酐乙酰化, 制备部分甲基化阿尔迪醇醋酸酯衍生物, 然后进行 GC-MS 分析, 结果见表 2。

对比还原糖醛酸前后的 SC6 组成成分结果, 根据还原后 SC6 的甲基化分析结果可以推测还原前 SC5 中单糖残基的存在形式。由于 SC6 中含有乳糖醛酸和葡萄糖醛酸这两种酸性糖残基, 因此, 还原前 SC6 中鼠李糖仍然以 1, 2, 4-linked Rha_p 形式存

在, 阿拉伯糖以 1-linked Ara_f 和 1, 2, 5-linked Ara_f 形式存在, 木糖以 1, 5-linked Xyl_p 和 1, 2, 5-linked Xyl_p 形式存在, 半乳糖则可能以 1-linked Gal_p, 1, 4-linked Gal_p, 1, 3, 6-linked Gal_p 以及 1, 2, 6-linked Gal_p 形式存在, 半乳糖醛酸可能以 1-linked GalA_p 和 1, 4-linked GalA_p 形式存在。还原后产物中葡萄糖的连接方式主要归属于葡萄糖醛酸的连接方式, 即葡萄糖醛酸以 1-linked GalA_p 和 1, 4-linked GalA_p 形式存在, 少量葡萄糖以 1, 3, 6-linked GalA_p 形式存在。

SC6 的 ^{13}C -NMR 中, $\delta 178.8$, 177.8 和 177.4 处的信号是由葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸 6 位羰基碳的吸收产生。异头碳区域内, $\delta 112.0$ 和 110.4 处吸收峰的出现表明阿拉伯糖为 α -L-呋喃型, $\delta 107.2$, 106.7 和 106.5 处的吸收证实了 β -D-吡喃型半乳糖的存在, $\delta 104.6$ 处吸收峰的出现表明葡萄糖醛酸以 β -D-吡喃环形式存在。 $\delta 101.5$ 和 $\delta 101.0$ 处的信号为鼠李糖和 α -L-吡喃型木糖的异头碳信号。高场 $\delta 19.8$ 和 19.5 处的吸收峰则归属于鼠李糖 6 位甲基碳的吸收。

综上分析结果, SC6 为一由鼠李糖、阿拉伯糖、木糖、半乳糖、葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸组成的结构复杂的酸性杂多糖。其相对分子质量大于 1.0×10^6 , 比旋度 $[\alpha]_D^{20} + 23.42$ (c 0.79, H₂O)。主要由 1, 2, 4-linked Rha_p, 2, 5-linked Ara_f, 1, 2, 5-linked Xyl_p, 1, 3, 6-linked Gal_p, 1, 2, 6-linked Gal_p 和 1, 4-linked Gal_p 构成, 以 1-linked Ara_f, 1-linked Gal_p 和 1-linked GlcA_p 为末端, 1, 5-linked Xyl_p 和 1, 4-linked GalA_p 以及 1, 3, 6-linked Glc_p 为支链的构成部分。

比较 SC5 和 SC6 的化学结构, 二者在单糖组成上均含有鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖及半乳糖醛酸, 并具有相同的糖环构型, 都属于结构复杂的果胶类, 可能是由于它们来源于同一种植物。详细的结构研究和生物活性还有待于深入研究。

References

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1985.
- [2] Xu M J, Lin Y L, Shi J C, et al. Studies on the chemical compositions of *Salvia chinensis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1987, 18(9): 46.
- [3] Qian T X, Li L N. Isosalvianolic acid C, a depside possessing a dibenzoxepin skeleton [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(3): 1068-1070.
- [4] Qian T X, Yan Z H, Li L N. Mono-feruloyl-R, R-(+)-tartaric acid from *Salvia chinensis* [J]. *J Chin Pharm Sci* (中国药理学), 1993, 2(2): 148-150.

- [5] Wei Y A, Fang J N. To determine the homogeneity and molecular weight of polysaccharide by HPGPC [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1989, 24(7): 532-536.
- [6] Alsop R M, Vlachogiannis G J. Determination of the molecular weight of clinical dextran by gel chromatography on TSK PW TYPE columns [J]. *J Chromatogr*, 1982, 246: 227-240.
- [7] Honda S, Suzuki S, Kakehi K. Analysis of the monosaccharide compositions of total non-dialyzable urinary glycoconjugates by the dithioacetal method [J]. *J Chromatogr*, 1981, 226: 341-350.
- [8] Liu C P, Dong Q, Fang J N. New simple method to detect uronic acid in polysaccharide [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(5): 404-407.
- [9] Taylor R L, Conrad H E. Stoichiometric depolymerization of polyuronides and glycosaminoglycans to monosaccharides following reduction of their carbodiimide-activated carboxyl groups [J]. *Biochemistry*, 1972, 11(6): 1383-1388.
- [10] Needs P W, Selvendran R R. Avoiding oxidative degradation during sodium hydroxymethylolmediated carbohydrate methylation in dimethyl sulfoxide [J]. *Carbohydr Res*, 1993, 245: 1-10.
- [11] Pinto G L. ^{13}C -NMR spectral study of *Acacia xanthophloea* gum and its degradation products [J]. *Carbohydr Res*, 1991, 220: 229-242.
- [12] Cui W W, Eskin M N A, Biliaderis C G, et al. NMR characterization of a 4-O-methyl- βD -galacturonic acid containing rhamnogalacturonan from yellow mustard (*Sinapis alba* L.) mucilage [J]. *Carbohydr Res*, 1996, 292: 173-183.
- [13] Fang J N. Application of ^{13}C -NMR on the structural analysis of polysaccharide [J]. *World Notes- Antibiot* (国外医学·抗生素分册), 1982, 3: 107-112.

瑞香狼毒中的化学成分

冯宝民¹, 裴月湖², 张海龙², 华会明², 王永奇^{1*}

(1. 大连大学生物工程学院, 辽宁 大连 116622; 2. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 目的 研究瑞香狼毒 *Stellera chamaejasme* 根中的化学成分。方法 利用各种色谱法分离化学成分, 通过理化性质和波谱的分析鉴定结构。结果 从瑞香狼毒根中分离得到 1 个木脂素类化合物和 3 个双黄酮类化合物, 分别鉴定为 bursehernin (I), 狼毒宁 B (chamaejasmenin B, II), 异新狼毒素 A (isoneochamaejasmin A, III) 和 (+)-狼毒素 [(+)-chamaejasmin, IV]。结论 化合物 III 和 IV 为新旋光异构体, 化合物 I 为首次从狼毒属中分得。

关键词: 瑞香狼毒; 双黄酮类; 木脂素类

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)01-0012-03

Chemical constituents from roots of *Stellera chamaejasme*

FENG Bao-min¹, PEI Yue-hu², ZHANG Hai-long², HUA Huiming², WANG Yong-qi¹

(1. College of Bioengineering, Dalian University, Dalian 116622, China; 2. College of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents from the roots of *Stellera chamaejasme* L. **Methods** Chemical constituents were isolated by chromatographic methods and identified by physicochemical and spectral analysis. **Results** One lignan and three biflavonoids were purified and determined as bursehernin (I), chamaejasmenin B (II), isoneochamaejasmin A (III), and (+)-chamaejasmin (IV). **Conclusion** Compound III and IV are determined as new optical compounds. Compound I is first isolated from *Stellera* L. species.

Key words: *Stellera chamaejasme* L.; biflavonoids; lignans

瑞香狼毒 *Stellera chamaejasme* L. 为瑞香科植物, 又名断肠草, 用药部位为其根。广泛分布在我国西北、西南、东北及河北等地, 资源十分丰富。其性味苦平, 有逐水祛痰、破积杀虫之功效^[1]。近年来国外学者报道其具有抗肿瘤及抗病毒尤其是抗 HIV 的活性^[2-4]。为了进一步研究其活性成分, 对瑞香狼毒

进行了提取分离。在以前工作的基础上^[5-9], 又从中分离得到了 4 个化合物。经过理化性质的分析和波谱数据的解析分别鉴定为 bursehernin (I), 狼毒宁 B (chamaejasmenin B, II), 异新狼毒素 A (isoneochamaejasmin A, III) 和 (+)-狼毒素 [(+)-chamaejasmin, IV]。其中化合物 III 和 IV 为新的旋光