

化合物 II: 白色粉末(丙酮), 分子式 $C_{21}H_{22}O_{10}$, 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 试剂检验呈阳性反应, 说明化合物是黄酮苷。EIMS, 1H -NMR, ^{13}C -NMR 光谱数据均与文献一致^[3], 因此确定化合物 II 为柚皮素-4-O-葡萄糖苷。

化合物 III: 黄色粉末, mp 178 °C~180 °C, 盐酸-镁粉反应阳性。IR, UV, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FAB-MS 数据与文献对照^[4], 鉴定该化合物为芹菜素-7-O-葡萄糖苷。

化合物 IV: 黄色颗粒状结晶, mp 255 °C~260 °C, 盐酸-镁粉反应阳性。IR, UV, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FAB-MS 数据与文献对照^[5], 鉴定化合物 IV 为槲草素-7-O-葡萄糖苷。

化合物 V: 浅黄色针晶(热乙醇), mp 174 °C~176 °C, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性, IR, UV, 1H -NMR, EIMS 光谱数据与文献对照^[6], 鉴定化合物 V 为芸香苷, 即芦丁。

2.2 抗氧化结果评定: 吸光度低表示抗氧化作用强, 吸光度高表示抗氧化作用弱。结果见表 1。

本研究结果初步证明从百蕊草中分得的黄酮苷类化合物(尤其是化合物 I)能明显抑制老年 SD 大鼠肝匀浆的脂质过氧化物的生成, 为进一步研究其药理作用机制奠定了基础。

表 1 化合物 I~V 的抗氧化活性($\bar{x} \pm s$, n=3)

Table 1 Antioxidation of compounds I-V ($\bar{x} \pm s$, n=3)

化合物	A 532		
	$1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$	$1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$	$1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
I	0.34±0.02	0.31±0.01	0.33±0.03
II	0.37±0.02	0.33±0.04	0.36±0.01
III	0.38±0.03	0.37±0.01	0.41±0.02
IV	0.39±0.01	0.37±0.02	0.38±0.01
V	0.65±0.05	0.65±0.04	0.62±0.03
对照组	0.68±0.03		

References:

- [1] Qian Y G, Jiang H H. Antioxidation effect of isoflavonoids from *Paeonia suffruticosa* Andr [J]. *J Nanjing Agric Univ* (南京农业大学学报), 1998, 21(2): 104-108.
- [2] Markham K R, Ternai B, Stanley R, et al. Carbon-13-NMR studies of flavonoids III naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34: 1389-1397.
- [3] Singh V P, Binneta Y, Pandey V B. Flavonone glycosides from *Ahagipnevda hagi* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(4): 587-590.
- [4] Phytochemical Department of Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences. *Handbook for Identification of Flavonoids* (黄酮体化合物鉴定手册) [M]. Beijing: Science Press, 1981.
- [5] Liang Q L, Ding L S. Chemical study on the flower of *Dolichos lablab* L. [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1996, 27(4): 205-207.
- [6] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Constituents in Phytochemistry* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.

人工蛹虫草化学成分研究

王 刚¹, 麻兵继¹, 刘吉开^{2*}

(1. 安徽中医学院 药理学系, 安徽 合肥 230038; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650205)

人工蛹虫草 *Cordyceps militaris* (L.) Link 又称北冬虫夏草, 与冬虫夏草同属麦角菌科虫草属。北方民间曾把蛹虫草作为冬虫夏草应用^[1]。《新华本草纲要》记载其“性平, 味甘, 有益肺肾, 补精髓, 止血化痰”等功效, 用于肺结核及老人虚弱和贫血等症, 为珍贵的中药材^[2]。目前由于人们疯狂搜寻挖掘冬虫夏草, 导致生态环境的破坏, 因而与冬虫夏草齐名的蛹虫草在国际上日益受到人们的关注, 它的开发与生产也为我国开辟了新的营养源和药源。对于冬虫夏草化学成分的研究较多, 而对人工蛹虫草化学成分研究较少, 仅见姜弘等^[3]从人工蛹虫草子实体中

分离得到 8 个化合物, 分别为核苷类、甾醇和脂肪酸类化合物。我们现报道从其人工培养的子实体中得到 7 个化合物, 其中化合物 I, V~VII, 为首次从该真菌中分离得到。本实验通过对人工蛹虫草化学成分的系統研究, 对比两者的化学成分的异同, 为人工蛹虫草代替冬虫夏草药用提供研究基础。

1 仪器与材料

XRC-1 型显微熔点仪(温度计未校正), 四川大学科仪厂出品。NMR 用 Bruker AM-400 和 Bruker DRX-500, 以 TMS 为内标。MS 用 VG Autospec-3000。薄层色谱硅胶及柱色谱硅胶由青

* 收稿日期: 2003-08-12

作者简介: 王 刚, 男, 副研究员, 主要从事天然产物化学成分研究。

* 通讯作者

岛海洋化工厂生产,其余试剂均为分析纯。样品人工蛹虫草 *C. militaris* 由中国科学院昆明植物研究所纪大千教授提供,并经植物分类室臧穆教授鉴定。

2 提取与分离

取人工蛹虫草 328 g 粉碎后,氯仿-甲醇(1:1)浸泡 24 h,反复 4 次,直至浸出液颜色很淡为止。45 °C 下减压浓缩,回收溶剂小体积,得黄褐色液体,室温下放置过夜,析出黄色固体,滤过,干燥后约 12.2 g。析出的固体分别用醋酸乙酯和甲醇溶解,得醋酸乙酯溶解部分约 3.6 g,甲醇溶解部分约 5.4 g。醋酸乙酯溶解部分硅胶拌样湿法上柱分离,依次用石油醚、石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,最后用醋酸乙酯-甲醇(85:15)冲洗,每 150 mL 为一个流份。在石油醚-醋酸乙酯 95:5 洗脱部分流份 3 得到化合物 III (5 mg);在 80:20 洗脱部分流份 7 中得到化合物 I (250 mg),流份 10 中得到化合物 II (35 mg);在 40:60 洗脱部分流份 18 得到化合物 V (31 mg),19 流份得到化合物 IV (9 mg),最后醋酸乙酯-甲醇 85:15 冲洗得到化合物 VII (180 mg)。甲醇部分经湿柱上样分离,以氯仿-甲醇梯度洗脱,在 7:3 洗脱部分得到化合物 VI (56 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 白色针晶; mp 146 °C~148 °C; 分子式 $C_{28}H_{44}O$; EIMS m/z : 396 (100), 378 (10), 363 (90), 337 (65), 271 (25), 253 (45), 211 (25), 69 (37); ^{13}C -NMR (CDCl₃): 12.0, 16.3, 17.6, 19.6, 19.9, 21.1, 22.9, 28.3, 31.9, 33.1, 37.0, 38.3, 39.0, 40.4, 42.8, 46.2, 54.5, 55.7, 70.4, 114.6, 116.3, 119.6, 131.9, 135.6, 139.8, 141.4; 1H -NMR (CDCl₃): 5.55 (1H, t), 5.36 (1H, t), 5.18 (2H, dd), 3.60 (1H, dd), 2.44 (1H, d), 2.26 (1H, t), 2.05 (1H, d), 2.02 (1H, s), 1.89 (2H, t), 1.86 (1H, t), 1.23 (3H, d), 0.81 (6H, dd), 0.61 (3H, s)。与文献中发表的数据对照,确定该化合物为麦角甾醇^[4]。

化合物 II: 白色针晶; mp 175 °C~177 °C; 分子式 $C_{28}H_{44}O_3$; EIMS m/z : 428 (25), 410 (30), 396 (80), 363 (65), 251 (65), 152 (45), 107 (65), 95 (70), 81 (78), 69 (86), 55 (100)。R_f 值与标准品对照相同,展开剂: 石油醚-醋酸乙酯 (7:3), 氯仿-甲醇 (8:2)。确定该化合物为麦角甾醇过氧化物。

化合物 III: 白色片状结晶; mp 60 °C~62 °C; 分子式 $C_{16}H_{32}O_2$; EIMS m/z : 256 (8), 239 (25), 214 (20), 85 (12), 183 (37), 141 (28), 60 (100)。与文献中发表的数据对照,确定该化合物为软脂酸^[4]。

化合物 IV: 白色方晶; mp 222 °C~224 °C; 分子式 $C_{10}H_{13}N_5O_3$; EIMS, ^{13}C -NMR 光谱数据与文献中发表的数据对照,确定该化合物为 3'-脱氧腺苷(虫草素)^[3]。

化合物 V: 白色无定形粉末; mp 144 °C~148 °C; $[\alpha]_D^{27} + 5.2$; 分子式 $C_{41}H_{77}NO_9$; EIMS m/z : 728 [M + 1]⁺ (4), 711 (6), 666 (20), 577 (25), 549 (55), 440 (26), 368 (50), 314 (80), 297 (100), 22 (70), 222 (30), 180 (14), 111 (17), 83 (17), 60 (20); ^{13}C -NMR (DM SO-d₆): 13.9, 15.7, 22.1, 27.2, 27.4, 28.7, 28.9, 29.0, 29.1, 31.3, 32.1, 38.9, 39.1, 39.3, 39.5, 39.7, 39.9, 10.1, 52.9, 61.1, 63.1, 68.7, 70.1, 71.1, 73.4, 76.6, 76.9, 103.4, 113.9, 123.4, 129.0, 134.9, 173.8; 1H -NMR (DM SO-d₆): 7.34 (1H, d), 5.50 (3H), 4.91 (1H, s), 4.86 (4H, d), 3.95 (1H, d), 1.52 (4H, s), 0.83 (8H, t)。与文献中发表的数据对照,确定该化合物为脑苷脂 B (cerebroside B)^[5]。

化合物 VI: 白色针晶; mp 154 °C~156 °C; 分子式 $C_6H_{14}O_6$; EIMS m/z : 183 (2), 146 (10), 133 (80), 115 (17), 103 (96), 91 (50), 85 (6), 73 (100), 61 (89), 56 (74); ^{13}C -NMR (D₂O): 63.9, 69.7, 71.3; 1H -NMR (D₂O): 4.41 (1H, d), 4.34 (1H, t), 4.13 (1H, d)。与文献中发表的数据对照,确定该化合物为 D-阿洛糖醇^[6]。

化合物 VII: 无色方晶; mp 116 °C~118 °C; 分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$; FAB-MS: 341 [M - 1]⁺ (100), 247 (5), 155 (6); ^{13}C -NMR (DM SO-d₆): 60.8, 71.1, 71.6, 42.5, 72.9, 93.1; 1H -NMR (DM SO-d₆): 4.86 (2H, d), 4.77 (4H, dd), 4.36 (2H, t), 2.49 (1H, d)。与标准图谱对照,确定该化合物为二糖 B [α -D-glc- α -D-glc(1 $\rightarrow$ 1)]^[7]。

4 讨论

通过对人工蛹虫草化学成分的分析,利用常规分离手段共得到 7 个化合物,分别为软脂酸、阿洛糖醇、麦角甾醇及其过氧化物、脑苷脂 B、二糖 B、虫草素。其中软脂酸、麦角甾醇过氧化物、虫草素 3 个化合物前人已经从蛹虫草中分离得到过,其余 4 个成分均是首次从人工蛹虫草中分得。

核苷类成分在冬虫夏草的治疗过程中有较大贡献,其中 3-脱氧腺苷(3-deoxyadenosine)称为虫草素,是冬虫夏草治病防病的活性成分^[8]。脑苷脂类化合物是构成动植物细胞的组成成分,在细胞识别和结合中起到关键作用。近年来的研究还表明化合物

V 还具有抗癌、抗炎、抗病毒(尤其是肝炎病毒)和增强免疫的作用^[9,10]。麦角甾醇类化合物也具有多种生理功能。同时,在人工蛹虫草中大量存在的二糖类化合物可能在其治疗和保健作用中具有重要意义。

References

- [1] Ma H T. Present and future of *Cordyceps militaris* [J]. *J J inzhou Med Coll* (锦州医学院学报), 1991, 12(1): 63-65.
- [2] Chen Z Q, Chen G R. Research advance of *Cordyceps* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 25(5): 269-271.
- [3] Jiang H, Liu K, Meng S, et al. Studies on the chemical constituents of *Cordyceps militaris* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2000, 35(9): 663-668.
- [4] Takaishi Y, Uda M, Ohashi T, et al. Glycosides of ergosterol derivatives from *Herichium erinacens* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(12): 4117-4120.
- [5] Gao J M, Dong Z J, Yang X, et al. Constituents of the *Ba-sid iamycete Russula ochroleuca* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2001, 23(1): 86-91.
- [6] Huang H Y, Zhou S H, He X L. Chemical comparison of *Cordyceps hawkesii* and *Cordyceps sinensis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1980, 11(4): 435-437.
- [7] Yu D Q, Yang J S. *The Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Vol. 7, Beijing: Chemical Technology Press, 1999.
- [8] Liu H. Antitumor activities of *Cordyceps militaris* [J]. *J Nonomian Bethune Univ Med Sci* (白求恩医科大学学报), 1992, 18(4): 423-425.
- [9] Kolter T, Sandhoff K. Sphingolipids- their metabolic pathways and the pathobiochemistry of neurodegenerative diseases [J]. *Angew Chem Int Edit*, 1999, 38(4): 1532-1568.
- [10] Natori T, Morita M, Akimoto K, et al. Agelasphins, novel antitumor and immunostimulatory cerebroside from the marine sponge *Agelas mauritanicus* [J]. *Tetrahedron*, 1994, 50(9): 2771-2784.

三叶木通藤茎的化学成分研究

王 晔^{1,2}, 鲁 静³, 林瑞超^{3*}

(1. 内蒙古药品检验所, 内蒙古 呼和浩特 010020; 2. 中国药科大学, 江苏 南京 210009)

木通科木通属植物的主要化学成分为三萜皂苷,并具有显著的利尿活性^[1,2]。国内外学者已从该属植物的根、茎、果实和果皮中分离得到 30 多种皂苷类成分^[3~12],但对三叶木通藤茎的化学成分尚未见报道。本实验以三叶木通的藤茎为研究对象,对其正丁醇部位的化学成分进行研究,利用各种色谱技术,从中分离得到了 10 个化合物,并借助 UV, IR, MS, D 和 2D-NMR 等化学方法及物理手段对其中 9 个化合物进行了结构鉴定,分别为:齐墩果酸-3-O- α L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- α L-吡喃阿拉伯糖苷(I),齐墩果酸-3-O- α L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 2)- α L-吡喃阿拉伯糖苷(II),常春藤皂苷元-3-O- α L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 2)- α L-吡喃阿拉伯糖苷(III),3-O- α L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- α L-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-O- α L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β D-吡喃葡萄糖酯苷(V),3-O- β D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 2)- α L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- α L-吡喃阿拉伯糖-常春藤皂苷元-28-O- α L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β D-吡喃葡萄糖酯苷(VI),3-O- α L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- α L-吡喃阿拉伯糖-常春藤皂苷元-28-O- α L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β

D-吡喃葡萄糖酯苷(VII),3-O- β D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 2)- α L-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-O- α L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β D-吡喃葡萄糖酯苷(VIII),3-O- α L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- α L-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-O- α L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β D-吡喃葡萄糖酯苷(IX),3-O- α L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 2)- α L-吡喃阿拉伯糖-常春藤皂苷元-28-O- α L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 4)- β D-吡喃葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β D-吡喃葡萄糖酯苷(X)。以上化合物均系首次从三叶木通藤茎中分离得到,其中化合物VII, VIII和IX为首次从该属植物中分离得到。

1 样品来源与鉴定

三叶木通药材采集于北京植物园,为三叶木通 *Akebia trifoliata* (Thunb.) Koidz 的藤茎,经中国药品生物制品检定所中药标本馆张继副主任药师鉴定。

2 仪器与试剂

熔点用 X-5 型显微熔点仪测定;UV 用 Shimadzu UV-2100 紫外分光光度计测定;IR 用 Nicolet Impact 400 型傅立叶红外光谱仪测定;FAB-MS 用 AutoSpec Ultima-Tof 型质谱仪测定;D 和 2D-NMR 分别用 NOVA-500 型超导核

* 收稿日期: 2003-08-12

* 通讯作者 Tel: (010)67017755-307