

德泉院士在结构核定中给予指导,中国科学院化学研究所仪器分析室测定离分辨质谱。

References

- [1] Chen H S, Yan X G, Zhang X Q, *et al.* The use of anti-HV and HBV by Danshen [P]. CN: 95105902.5, 1996-09-06.
- [2] Han M K, Li P. Compounds obtained from *Salvia* species having antiviral activity [P]. CN: 9980977.6, 2001-06-02.
- [3] Yasuhiro T, Rena K, Jian X L, *et al.* Constituents of roots of *Salvia deserta* Schang. (Xin-jiang-Danshen) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(1): 107-112.
- [4] Rena K, Ken T, Yasuhiro T, *et al.* Comparative study of seventeen *Salvia* plants: aldose reductase inhibitory activity of water and MeOH extracts and liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) analysis of water extracts [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998(3): 500-504.
- [5] Qin D H, Chen H S, Peng Z G, *et al.* Isolation and preparation of rosmarinic acid-glucopyranoside and application in anti-AIDS [P]. CN: 200310117349.5, 2003-12-11.
- [6] Wu Z J, Ouyang M A, Yang C R. Polyphenolic constituents of *Salvia sonchifolia* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1999, 21(3): 393-398.
- [7] Abd-Elazem I S, Chen H S, Bates R B, *et al.* Isolation of two highly potent and non-toxic inhibitors of human immunodeficiency virus type 1 (HIV-1) integrase from *Salvia miltiorrhiza* [J]. *Antiviral Res*, 2002, 55(1): 91-106.
- [8] Yao X S. *Natural Drugs Chemistry* (天然药物化学) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1999.
- [9] Guo Z M, Chen H S. HIV-1 integrase enzyme-linked immunosorbent assay and inhibitors [J]. *Chin J Exp Clin Virol* (中华实验和临床病毒学杂志), 2002, 16(2): 119-123.

广西血竭化学成分的研究

申秀民¹, 王竹红¹, 陈程¹, 何兰^{1*}, 屠鹏飞^{2*}

(1. 北京师范大学 化学系, 北京 100875; 2. 北京大学医学部药学院, 北京 100083)

摘要: 目的 对广西血竭 *Dracaena cochinchinensis* 脂溶性成分进行研究。方法 采用硅胶柱色谱, 制备 TLC, 重结晶进行分离纯化, 运用现代波谱技术鉴定化合物的结构。结果 从广西血竭中分离并鉴定了 6 个脂溶性化合物, 分别为: 1, 2, 4, 5-四氯-3, 6-二甲氧基苯 (I)、胆甾-4 α -甲基-7-烯-3 β -醇 (II)、胆甾-4 α -甲基-7-烯-3-酮 (III)、正二十六烷 (IV)、胆甾-7-烯-3 β -醇 (V)、胆甾-7-烯-3-酮 (VI)。结论 化合物 IV~VI 为首次从该植物中得到。

关键词: 广西血竭; 正二十六烷; 胆甾-7-烯-3 β -醇; 胆甾-7-烯-3-酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)07-0728-03

Chemical constituents from resin of *Dracaena cochinchinensis*

SHEN Xiu-min¹, WANG Zhu-hong¹, CHEN Cheng¹, HE Lan¹, TU Peng-fei²

(1. Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. College of Pharmacy, Medical Academy of Peking University, Beijing 100083, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents of *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen. **Methods** The constituents were isolated on silica gel chromatography, preparative TLC, and spectral data. **Results** Six compounds were isolated and identified from the resin of *D. cochinchinensis* as: 1, 2, 4, 5-tetrachloro-3, 6-dimethoxybenzene (I), cholest-4 α -methyl-7-en-3 β -ol (II), cholest-4 α -methyl-7-en-3-one (III), hexacosane (IV), cholest-7-en-3 β -ol (V), cholest-7-en-3-one (VI). **Conclusion** Compounds IV-VI were isolated from *D. cochinchinensis* for the first time.

Key words: *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen; hexacosane; cholest-7-en-3 β -ol; cholest-7-en-3-one

广西血竭 *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen 为百合科龙血树属植物, 其含脂木材的乙

醇提取物称为广西血竭, 是卫生部于 1991 年批准的一类新药材。内服具有活血化瘀、止痛的作用, 外用

* 收稿日期: 2003-09-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30070088)

作者简介: 何兰 (1961-), 女, 浙江绍兴人, 副教授, 博士, 研究方向为天然产物化学。

Tel: (010) 62206222 E-mail: helan1961@hotmail.com

具有生肌敛疮、止血的功效^[1]。为了促进广西血竭的进一步开发利用,对其化学成分进行了研究。从石油醚提取物和醋酸乙酯提取物中分离出了6个化合物,经理化性质和光谱数据鉴定确定其为:1,2,4,5-四氯-3,6-二甲氧基苯(I)、胆甾-4 α -甲基-7-烯-3 β -醇(II)、胆甾-4 α -甲基-7-烯-3-酮(III)、正二十六烷(IV)、胆甾-7-烯-3 β -醇(V)、胆甾-7-烯-3-酮(VI),其中化合物IV~VI为首次从该植物中得到。

1 仪器与材料

北京科泰显微熔点仪;AVATAR-360FT-2R 红外光谱仪,KBr 压片;Burker Ac-80&Ac-500 型核磁共振仪;HP-5988 型和 ZAB-HS 型质谱仪;柱层色谱硅胶、薄层色谱硅胶均为中国烟台源博硅胶有限责任公司产品;薄层板用硅胶 GF₂₅₄ 加 0.5%CMC 制备。

广西血竭 *D. racaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen 于 2000 年购自广西,由屠鹏飞教授鉴定。

2 提取与分离

广西血竭 5 kg 甲醇溶解,加水,分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯提取,减压回收溶剂,得到石油醚提取物(238 g),氯仿提取物(1 050 g),醋酸乙酯提取物(2 200 g)。将石油醚提取物经硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯依次用(100:1~10:1)梯度洗脱,TLC 跟踪,合并相同成分,将收集到的 15~65 流分,用丙酮重结晶得到白色针状晶体为化合物 II;将 140~200 流分,硅胶柱色谱纯化,丙酮重结晶得无色针状晶体为化合物 I;将 70~110 流分经硅胶多次柱色谱分离,丙酮重结晶,得到的无色针状晶体为化合物 III 和化合物 VI。将醋酸乙酯提取物 300 g 用硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯(4:1)开始梯度洗脱,共收集 840 流分,用 TLC 检测合并为 52 组分,组分 1~4 经硅胶柱色谱分离,用醋酸乙酯重结晶,得到白色片状晶体 IV,组分 15~17 经反复硅胶柱色谱,醋酸乙酯重结晶得到白色细棒状晶体 V。

3 结构鉴定

化合物 I:无色针状晶体,易溶于氯仿、醋酸乙酯、丙酮,mp 164.0 °C(丙酮);紫外下显蓝色;mp、EIMS、IR 及 NMR 与文献^[2,3]报道的 1,2,4,5-四氯-3,6-二甲氧基苯一致,故化合物 I 为 1,2,4,5-四氯-3,6-二甲氧基苯。

化合物 II:白色针状晶体,易溶于氯仿、醋酸乙酯、丙酮;mp 146.8 °C(丙酮);Libermann-Burchard 反应为阳性;mp、EIMS、IR 及 NMR 与文献^[4,5]报道的胆甾-4 α -甲基-7-烯-3 β -醇一致,故化合物 II 为

胆甾-4 α -甲基-7-烯-3 β -醇。

化合物 III:无色针状晶体,易溶于氯仿、醋酸乙酯、丙酮;mp 117.1~117.3 °C(丙酮);Libermann-Burchard 反应为阳性;mp、EIMS、NMR 及 IR 与文献^[6]报道的胆甾-4 α -甲基-7-烯-3-酮一致,故化合物 III 为胆甾-4 α -甲基-7-烯-3-酮。

化合物 IV:白色片状晶体,易溶于石油醚、氯仿;mp 50.9~51.9 °C(醋酸乙酯)。质谱给出分子离子峰为: m/z 366,且质谱峰形及裂分规律为峰与峰之间相对分子质量相差 14,即相差-CH₂-,是典型的烷烃裂分。此外,红外谱图上没有特征的官能团,结合 ¹³C-NMR (DEPT),提示分子结构中只含 CH₃ 和 CH₂ [δ 14.5 (CH₃), 23.1 (CH₂), 29.8 (CH₂), 30.1 (CH₂), 32.3 (CH₂)], ¹H-NMR 中共有 54 个质子, δ 0.9(6H, t) 为两端的甲基, δ 1.33(4H, brs) 及 1.31(44H, brs) 为亚甲基的峰,推断该化合物的分子式为 C₂₆H₅₄。且该化合物的 mp、EIMS 与文献^[7]报道的正二十六烷一致,故化合物为正二十六烷。

化合物 V:白色棒状晶体,易溶于氯仿、醋酸乙酯、丙酮;mp 124.8~125.2 °C(丙酮);Libermann-Burchard 反应为阳性;质谱给出分子离子峰为: m/z 386,结合 ¹³C-NMR (DEPT) 提示分子结构中含 27 个碳(3×C+8×CH+11×CH₂+5×CH₃),推断该化合物的分子式为 C₂₇H₄₆O; ¹H-NMR 中 δ 5.18(1H, s) 的烯氢信号,结合红外光谱 1 468 处吸收及 ¹³C-NMR (DEPT) δ 117.8(CH), 140.0(C) 示分子结构中存在 $\Delta^{7(8)}$;红外光谱 3 427 处吸收及 ¹³C-NMR (DEPT) δ 71.5 处的叔碳显示分子结构中 C-3 位有 -OH 存在; ¹H-NMR 中 δ 0.56(3H, s), 0.81(3H, s), 0.88(6H, d, J = 6.3 Hz), 0.94(3H, d, J = 6.6 Hz) 处的吸收,结合 ¹³C-NMR (DEPT) δ 12.2(CH₃), 13.4(CH₃), 19.2(CH₃), 22.9(CH₃), 23.2(CH₃) 的信号,确定这 5 个甲基的归属为 C-18, C-19, C-21, C-26, C-27。光谱数据显示该化合物为 3 位羟基, 7,8 位双键的甾醇。且该化合物的 mp、EIMS、NMR 及 IR 与文献^[4,8]报道的胆甾-7-烯-3-醇一致,故化合物 V 为胆甾-7-烯-3 β -醇。

化合物 VI:无色针状晶体,易溶于氯仿、醋酸乙酯、丙酮;mp 144~146 °C(丙酮);Libermann-Burchard 反应为阳性;质谱给出分子离子峰为: m/z 384,结合 ¹³C-NMR (DEPT) 提示分子结构中含 27 个碳(4×C+7×CH+11×CH₂+5×CH₃) 推断该化合物的分子式为 C₂₇H₄₄O; ¹H-NMR 中 δ 5.21(1H,) 的烯氢信号 结合红外光谱 42 处吸收及

^{13}C -NMR (DEPT) δ 117.4(CH), 139.8(C) 示分子结构中存在 $\Delta^{7(8)}$; 红外光谱1716处吸收及 ^{13}C -NMR (DEPT) δ 10.3(C) 示分子结构中C-3位有 $-\text{C}=\text{O}$ 存在; ^1H -NMR中 δ 0.60(3H, s), 0.86(6H, d, $J=6.5\text{ Hz}$), 0.96(3H, d, $J=6.3\text{ Hz}$), 1.05(3H, s)处的吸收, 结合 ^{13}C -NMR (DEPT) δ 11.7(CH₃), 12.1(CH₃), 18.7(CH₃), 21.8(CH₃), 22.3(CH₃)的信号, 确定这5个甲基的归属为C-18, C-19, C-21, C-26, C-27。光谱数据显示化合物VI为3位羰基, 7, 8位双键的甾酮。该化合物的mp, EIMS, NMR及IR与文献^[8]报道的胆甾-7-烯-3-酮一致, 故化合物VI为胆甾-7-烯-3-酮。

References

- [1] Lin A P, Tu P F, Zheng J H. Studies on the pharmacognosy of the resin of *D. racaena cochinchinensis* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1994, 19(11): 648-650.
- [2] Amolak C J, Sushil K G. Isolation of lanosta-8, 25-dien-3 β -ol from the fungus *Fomes fastuosus* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(10): 2392-2394.
- [3] Pratap S, Rangaswami S. Occurrence of *O*-methyl-drosophilin a in *Fomes fastuosus* Lev. [J]. *Tetrahedron Lett*, 1966, 7(11): 1229-1231.
- [4] Taichi O, Keiji I, Takeo C. Studies on the constituents of Pollen. X. on the constituents of Pollen Grains of *Ambrosia elatior* Linne. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30: 2780-2786.
- [5] Tang R J, Wen D X, Wei H. Constituents in petroleum ether and ethyl acetate extracts fractions of *D. racaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen [J]. *China Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1995, 20(7): 421-423.
- [6] Carl D, Krakower G W, Lem A J, et al. The neutral constituents of the *Cactus Lophococcus Schollii*. The structure of lophenol-4 α -methyl- Δ^7 -cholesten-3 β -ol - a link in sterol biogenesis [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 6284-6292.
- [7] Mobarak Z, Bieniek D, Korte F. Studies on Non-cannabinoids of Hashish isolation and identification of some hydrocarbons [J]. *Chemosphere*, 1974, 1: 5-8.
- [8] Frederic D, Charles H, Jean-Pierre R, et al. Synthesis of a tritiated 3-dehydroecdysteroid putative precursor of ecdysteroid biosynthesis in *Loscusta migratoria* [J]. *Tetrahedron*, 1991, 47(34): 7067-7080.

火菇素蛋白的红外和拉曼光谱研究

薛久刚, 陈 畅, 李 彦, 蒋 瑛, 张哈星, 张长铠*

(山东大学 微生物技术国家重点实验室, 山东 济南 250100)

摘要: 目的 研究抗癌活性蛋白火菇素的二级结构。方法 Fourier 变换红外光谱和显微共焦拉曼光谱法。结果 火菇素蛋白的二级结构中含有较多的 β 折叠和 α 螺旋而无规则卷曲含量较少, “埋藏”和“暴露”的酪氨酸残基为34%和66%, C-C-S-S-C-C-侧链为反式-扭曲-反式构型。结论 红外和拉曼光谱法可以准确地反映火菇素蛋白在溶液中的二级结构。

关键词: 火菇素; 红外光谱; 拉曼光谱; 二级结构

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)07-0730-03

Conformation of flammulin by FTIR and Raman spectra

XU E Jiu-gang, CHEN Chang, LI Yan, JIANG Ying, ZHANG Han-xing, ZHANG Chang-kai

(State Key Laboratory of Microbial Technology, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: **Object** To determine the spatial structural properties of flammulin, an anti-tumor protein purified from the aqueous extract of basidiomes of *Flammulina velutipes* (Curt. ex Fr.) Sing. **Methods** The FTIR and Raman spectroscopic analysis methods were employed. **Results** It is found that protein of this sample contains predominantly β pleated sheet and α -helix. The majority of tyrosyl residues is exposed 66% and a few are buried 34%. This protein has *trans*-gauche-*trans* configuration of C-C-S-S-C-C linkage. **Conclusion** The FTIR and Raman spectroscopic analysis methods can be used to accurately determine the secondary structural properties of flammulin.

Key words: flammulin; FTIR; Raman spectroscopy; secondary structure

* 收稿日期: 2003-10-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(3037014)

作者简介: 薛久刚(1978-), 男, 黑龙江牡丹江市人, 硕士, 研究方向为真菌蛋白的分子生物学。