

表2 样品中的硫酸基、己糖胺、己糖醛酸  
Table 2 Content of sulphate, glucosamine,  
and hexuronic acid in samples

| 样品 | 硫酸基/% | 己糖胺/% | 己糖醛酸/% |
|----|-------|-------|--------|
| 1  | 1.71  | 7.03  | 1.31   |
| 2  | 3.23  | 5.73  | 0.75   |
| 3  | 2.96  | 9.96  | 1.49   |
| 4  | 5.97  | 10.38 | 1.50   |

Elson-Morgan反应,示有己糖胺存在,标准曲线回归方程为: $A=27.40C+0.07476$ ,  $r=0.9377$ 。定量结果见表2。以3种展开体系醋酸丁酯-吡啶-盐酸(1 mol/L)=5:3:1;正丁醇-吡啶-盐酸(1 mol/L)=5:3:2;醋酸乙酯-吡啶-水=2:1:2进行薄层鉴定,证明4种样品中的己糖胺均为氨基葡萄糖。

2.2.5 己糖醛酸检测:4种样品对硫酸-咔唑反应均呈阳性,示含有己糖醛酸,用Dischel法测定己糖醛酸量<sup>[4]</sup>,标准曲线回归方程为: $A=39.19C+0.002168$ ,  $r=0.9994$ 。定量结果见表2。

2.2.6 中性糖纸色谱检测:对照品:葡萄糖、半乳糖、甘露糖、木糖分别配成1%的水溶液。样品:己糖胺实验酸解液。显色剂:苯胺-邻苯二甲酸。展开体系:正丁醇-吡啶-水=3:1:1;醋酸乙酯-吡啶-水=2:1:1;正丁醇-乙醇-水=4:1.1:1.9。3种展开体系中均出现与木糖R<sub>f</sub>值相近的红色斑点,尤以样品2、3明显。

2.2.7 红外光谱检测:分别取少量25%、40%、45%、75% 4种醇沉样品,溴化钾压片,红外光谱扫描。结果如下:4种样品均在3448~3460 cm<sup>-1</sup>处有强吸收,有羟基的O-H伸缩振动,氨基的N-H伸缩振动,酰胺的N-H伸缩振动;4种样品均在1654~1656 cm<sup>-1</sup>有明显吸收,说明了酰胺中羰基的存在;1404 cm<sup>-1</sup>处的吸收表明了-COOH的C-O伸缩振动及-COO-的对称伸缩振动;1080 cm<sup>-1</sup>处的强吸收

充分说明了4种样品中均含有明显吡喃环的C-O-C环内伸缩振动;1240 cm<sup>-1</sup>附近有S=O伸缩振动吸收,860及878 cm<sup>-1</sup>处有硫酸基结合位置C-O-S的特征吸收,40%、75%醇沉样品还有明显的1316 cm<sup>-1</sup>吸收,这说明其中硫酸基量较高。总之,红外光谱检测的结果充分说明4种醇沉样品中确实存在下列结构及官能团:糖的吡喃环、羰基、磺酸基、羟基和氨基等基团。这些都与黏多糖的常见结构及基团相吻合。

### 3 讨论

根据常见黏多糖在乙醇中溶解度的差异<sup>[2]</sup>,本实验将泥鳅粗黏多糖分为文中所述4部分。实验表明提取过程中蛋白质的清除比较彻底且具有良好的均一性。本实验没有得到另外一种黏多糖中常见的中型糖即岩藻糖对照品,但岩藻糖在该实验条件下应呈棕色斑点并在紫外灯下有荧光<sup>[5]</sup>,实验结果可排除该糖的存在。本实验结构分析表明泥鳅黏多糖中含有硫酸基、氨基葡萄糖、己糖醛酸、木糖等,这些基本结构与肝素、硫酸软骨素等已知酸性黏多糖的基本结构有很多相似性。目前正在进行的泥鳅黏多糖对家兔血流动力学影响的试验也已初步证明泥鳅黏多糖对心血管等方面具有一定生理活性。

### References

- [1] Yuan S Q, Xue Z Y. *Technology of Breeding Misgurnus Anguillicaudatus* (泥鳅养殖技术) [M]. Beijing: Jindun Publishing House, 1996.
- [2] Zhang H Z, Wen Y L. *Chemistry of Animal Active Components* (动物活性成分化学) [M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Publishing House, 1995.
- [3] Dietrich C P. Identification of acidic mucopolysaccharides by agarose gel electrophoresis [J]. *Chromatography*, 1997, 130: 299.
- [4] Fan H Z, Chen J D, Lin K Z. Separation of apostichopus Japonicus acidic mucopolysaccharide and its physical and chemical properties [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1980, 15(5): 263.
- [5] Lin Q S. *Paper Chromatography and It's Application in Analyzing Chemical Compositions of Chinese Herbal Medicine* (纸上色谱及其在中草药成分分析中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1983.

## 蓬子菜的化学成分研究(I)

马英丽,卢卫红,于晓敏,史国玉,杨帆

(黑龙江中医药大学药学院,黑龙江 哈尔滨 150040)

蓬子菜 *Galium verum* L. 为茜草科拉拉藤属<sup>[1]</sup>

药用植物蓬子菜的干燥全草。另名黄花米、疔毒蒿、

收稿日期:2005-01-20

基金项目:黑龙江省科技攻关计划项目(GC03C402-1)

作者简介:马英丽(1954-),黑龙江哈尔滨市人,教授,博士生导师,主要研究方向为中药药效物质基础研究。 Tel: (0451)82196178

鸡肠草、针叶蒿。主要分布于中国(东北、河北、内蒙古、宁夏等地)、朝鲜、日本、蒙古、高加索等地,多生于山坡、丘陵坡地及路旁砂质草地<sup>[2]</sup>。蓬子菜性温,味苦、甘,具有清热解毒、行血、利湿止痒的功效,即可内服又可外用,民间用于治疗肝炎、稻田皮炎、跌打损伤、荨麻疹、妇女血气痛等。黑龙江中医药大学附属第一医院临床应用其注射剂治疗下肢静脉炎10余年,疗效确切<sup>[3]</sup>。

本实验从蓬子菜 70%醇浸膏的大孔树脂洗脱部分共分得 15 个化合物,对其中的 7 个黄酮类化合物理化性质和波谱(MS、NMR)分析鉴定为:芸香苷(I)、喇叭茶苷(II)、香叶木苷(III)、黄华柳苷(IV)、香叶木素(2→1)葡萄糖鼠李糖苷(V)、异槲皮苷(VI)、香叶木素-7-O-β-D-葡萄糖苷(VII)。化合物 II~VII 为首次从该植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

熔点用 X4 型显微熔点测定仪测定,温度计未校正。质谱用 Finnigan MAT 90 质谱仪测定,核磁共振谱用 Bruker DRX-500, AVANCE DMX-300MHz 型超导共振波谱仪测定,氘代品。低压柱色谱用硅胶 H(200~300 目),青岛海洋化工厂产品。薄层色谱硅胶板 60F254, RP-18F 254, ODS lobar 柱均为 Merck 公司产品。聚酰胺(80~400 目),浙江台州市生化塑料厂。Sephadex LH25, Pharmacia 公司产品。液相色谱纯试剂为美国 Dima 公司产品。其余所用试剂为分析纯试剂,天津化学试剂公司产品。D-葡萄糖、L-鼠李糖、L-阿拉伯糖对照品为上海试剂二厂产品,其余对照品由中国药品生物制品检定所提供。

药材:蓬子菜 *G. verum* L. 采自黑龙江省镜泊湖地区,由黑龙江中医药大学药学院于加宾教授鉴定。

### 2 提取与分离

蓬子菜干燥全草 5 kg,碾成粗粉,用 70%EtOH 回流提取 2 次,每次 2 h,合并提取液,减压回收 EtOH 后,将其浓缩物以 H<sub>2</sub>O 稀释,通过 AB-8 大孔树脂柱,用 H<sub>2</sub>O、60%EtOH、80%EtOH、95%EtOH 洗脱,将以上各部分洗脱液分别减压浓缩,得 H<sub>2</sub>O 洗脱物 90 g、60%EtOH 洗脱物 310 g、80% EtOH 洗脱物 70 g、95% EtOH 洗脱物 35 g。

取蓬子菜 60%EtOH 洗脱物,经 HCl-Mg 粉反应和 TLC 检识,富含大量黄酮化合物及蒽醌化合物,按此类化合物性质,上聚酰胺色谱柱以水-醇洗脱,根据 TLC 检测,分成 5 个部分,再分别进行硅胶

柱色谱和葡聚糖凝胶柱色谱。分离得到 15 个化合物,鉴定了其中 7 个黄酮类化合物的化学结构。

### 3 结构鉴定

化合物 I:黄色针晶(氯仿-甲醇),mp 190~192 °C,理化性质与光谱数据与文献报道<sup>[4]</sup>的芸香苷一致,鉴定此化合物为芸香苷。

化合物 II:淡黄色针晶(氯仿-甲醇),mp 178~180 °C,光谱数据与文献报道<sup>[5]</sup>的喇叭茶苷一致,碳谱数据见表 1,鉴定化合物 II 为喇叭茶苷。

化合物 III:淡黄色针晶(甲醇),mp 280~282 °C,ESI-MS  $m/z$ : 609 [M+1], <sup>1</sup>H-NMR (Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>) δ: 12.86 (1H, s, 5-OH), 9.50 (1H, s, 3'-OH), 7.47 (1H, d,  $J$ =8.5 Hz, H-6'), 7.42 (1H, d,  $J$ =2.0 Hz, H-2'), 7.04 (1H, d,  $J$ =8.5 Hz, H-5'), 6.68 (1H, d,  $J$ =2.0 Hz, H-8), 6.55 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, d,  $J$ =2.0 Hz, H-6), 0.90 (3H, m, CH<sub>3</sub>), 5.14 (1H, d,  $J$ =7.5 Hz), 4.33 (1H, d,  $J$ =2.0 Hz), 分别为 β-glc、α-rha 的端基 H 信号。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1。该化合物经薄层酸水解检识,与葡萄糖阿拉伯糖对照品检查, R<sub>f</sub> 值一致,故鉴定化合物 III 为香叶木苷。

表 1 化合物 II~V 和 VII 的 <sup>13</sup>C-NMR 数据

Table 1 <sup>13</sup>C-NMR data for compounds II-V and VII

| 碳位               | II    | III   | IV    | V     | VI    |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2                | 162.9 | 163.7 | 163.0 | 163.1 | 163.4 |
| 3                | 104.1 | 104.1 | 104.1 | 104.1 | 104.9 |
| 4                | 181.9 | 182.4 | 181.9 | 182.0 | 182.1 |
| 5                | 161.1 | 161.4 | 161.1 | 161.1 | 161.9 |
| 6                | 99.6  | 100.3 | 99.6  | 100.3 | 100.0 |
| 7                | 164.1 | 164.1 | 164.1 | 164.2 | 164.2 |
| 8                | 94.8  | 96.5  | 94.8  | 95.5  | 94.8  |
| 9                | 156.9 | 157.3 | 156.9 | 157.1 | 157.2 |
| 10               | 105.4 | 106.5 | 105.4 | 105.5 | 105.1 |
| 1'               | 122.9 | 123.0 | 122.9 | 123.0 | 123.8 |
| 2'               | 113.2 | 113.4 | 113.2 | 113.2 | 113.0 |
| 3'               | 146.9 | 146.5 | 146.8 | 146.9 | 147.9 |
| 4'               | 151.3 | 152.0 | 151.3 | 151.4 | 150.6 |
| 5'               | 112.2 | 112.1 | 112.2 | 112.3 | 112.3 |
| 6'               | 118.9 | 119.7 | 118.8 | 119.0 | 119.0 |
| OCH <sub>3</sub> | 55.8  | 56.9  | 55.8  | 56.5  | 56.2  |
| 1''              | 103.8 | 101.4 | 103.7 | 104.1 | 101.1 |
| 2''              | 73.3  | 74.1  | 73.1  | 81.9  | 75.1  |
| 3''              | 76.5  | 76.6  | 76.2  | 77.1  | 77.8  |
| 4''              | 70.0  | 70.2  | 70.5  | 70.5  | 70.5  |
| 5''              | 76.5  | 76.0  | 76.5  | 77.9  | 78.5  |
| 6''              | 67.0  | 67.6  | 67.6  | 61.3  | 61.6  |
| 1'''             | 99.9  | 100.7 | 99.9  | 100.6 |       |
| 2'''             | 73.0  | 70.4  | 82.6  | 72.8  |       |
| 3'''             | 73.5  | 70.7  | 76.5  | 73.5  |       |
| 4'''             | 69.5  | 71.9  | 83.9  | 69.5  |       |
| 5'''             | 67.5  | 68.1  | 62.2  | 67.5  |       |
| 6'''             |       | 18.8  |       |       |       |

化合物Ⅳ:淡黄色针晶(甲醇):mp 258~260 °C,ESI-MS  $m/z$ :595 $[M+1]$ ,564 $(-CH_2O)$ ,462 $(-132)$ 。 $^{13}C$ -NMR数据见表1,其理化性质与光谱数据和文献报道<sup>[6]</sup>的黄华柳苷一致,鉴定化合物Ⅳ为黄华柳苷。

化合物Ⅴ:淡黄色针晶(甲醇),mp 248~250 °C,ESI-MS  $m/z$ :595 $[M+1]$ ,462,301。 $^1H$ -NMR(DMSO- $d_6$ ) $\delta$ :12.80(1H,s,5-OH),7.57(1H,dd, $J=8.4,2.4$  Hz,H-6'),7.44(1H,d, $J=2.4$  Hz,H-2'),7.10(1H,d, $J=8.4$  Hz,H-5'),6.81(1H,s,H-3),6.79(1H,d, $J=2.4$  Hz,H-8),6.44(1H,d, $J=2.4$  Hz,H-6),5.41(1H,s),5.05(1H,d, $J=6.6$  Hz),分别为 $\alpha$ -ara- $\beta$ -glc的端基H信号。 $^{13}C$ -NMR数据见表1。该化合物经薄层酸水解检视,与葡萄糖阿拉伯糖对照品检查,Rf值一致,鉴定为香叶木素(2 $\rightarrow$ 1)葡萄糖鼠李糖苷。

化合物Ⅵ:淡黄色针晶(氯仿-甲醇),mp 241~243 °C。光谱数据与文献报道<sup>[7]</sup>的异槲皮苷一致。故鉴定化合物Ⅵ为异槲皮苷。

化合物Ⅶ:淡黄色针晶(氯仿-甲醇),mp 257~259 °C,ESI-MS  $m/z$ :462 $[M]$ ,301。 $^{13}C$ -NMR数据见表1,光谱数据与文献报道<sup>[8]</sup>的香叶木素 7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷一致。

#### 4 药理活性

经过药效学筛选,蓬子菜的抗下肢静脉炎有效部位中黄酮类成分量较大,其中香叶木苷、黄华柳苷、香叶木素(2 $\rightarrow$ 1)葡萄糖鼠李糖苷、香叶木素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷均为首次从该药材中分离得到。文

献报道香叶木苷降低兔毛细血管渗透性作用较槲皮素和芦丁强,能通过延长去甲肾上腺素作用于静脉壁引起收缩的时间,从而增强静脉的张力,对于静脉有特异的亲和性而不影响动脉系统<sup>[9]</sup>。

#### References:

- [1] Chen W Q. Datum of China Galium (Rubiaceae) [J]. *Acta Phytotaxin Sin* (植物分类学报), 1990, 28(4): 299-306.
- [2] Page R R, Da V S G. The reaction of some sand-dune plant species to experimentally imposed environmental change: A reductionist approach to stability [J]. *Vegetation*, 1985, 61 (1-3): 105-114.
- [3] Guo W G, Yu H Y. The extraction in compound prescribe of *Galium verum* L. treat thromboangiitis obliterans with 100 clinical cases by iontophoresis [J]. *Chin J Tradit Med Sci Technol* (中国中医药科技), 1997, 4(2): 115-116.
- [4] Chen D C. *The Handbook of Chemical Standard Sample of Traditional Chinese Drug* (中药化学标准品手册) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2000.
- [5] Nieto J L, Gutierrez A M.  $^1H$ -NMR spectra at 360 MHz of diosmin and hesperidin in DMSO solution [J]. *Spectrosc Lett*, 1986, 19: 427-434.
- [6] Gong Y H. *Carbon-13-NMR Chemical Shift of Natural Organic Compound* (天然有机化合物 $^{13}C$ -NMR化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Publishing House, 1986.
- [7] Gvazava L. Polyphenolic compounds of *Digitalis ciliata*, *Euphorbia armena* and *Euphorbia glareosa* [A]. 2nd International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-2) [M]. Basel: MDPI, 1999.
- [8] Ciolino H P, Wang T T, Yeh G C. Diosmin and diosmetin are agonists of the aryl hydrocarbon receptor that differentially affect cytochrome P450 1A1 activity [J]. *Cancer Res*, 1998, 58(13): 2754-2760.
- [9] Roux E. Therapeutic efficacy of daflon 500 mg in the treatment of chronic venous insufficiency in more than 100 patients [J]. *Tribune Med*, 1990, 337: 41-44.

## 木棉根化学成分的研究(Ⅲ)

齐一萍,黎晨光\*,李小梅\*\*,郭舜民

(福建省医学科学研究所,福建 福州 350001)

木棉为木棉科木棉属植物,主要分布于广西、广东、四川、贵州和云南等省区。生于山地阳坡及村边、路旁,民间用来清热利湿、祛风除湿、活血消肿、散结止痛<sup>[1]</sup>。研究报道从木棉根中分离得到豆甾醇、 $\alpha$ -蒎烯醇、齐墩果酸等化合物<sup>[2,3]</sup>。本实验对木棉根成分

进行分离鉴定,从木棉根中分离得到的另外4个单体成分,经理化常数测定和光谱分析,分别鉴定为:羽扇豆醇、羽扇豆-20(29)-烯-3-酮、(24R)-5 $\alpha$ -豆甾-3,6-二酮和胆甾-4-烯-3,6-二酮,上述成分均首次从该植物中分离得到。

收稿日期:2005-01-20

基金项目:福建省自然科学基金资助项目(C0110025)

\*黎晨光 福建医科大学2000级毕业实习生

\*\*李小梅 福建中医学院2000级毕业实习生