References:

- [1] Zou R H. *Resource Science of Chinese Medicinal Materials* (中药资源学) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical and Technology Science Publishing House, 1993.
- [2] Sun N J, Xia C F. Study on the chemical constituents from *Gentiana rigescens* [J]. *Chin Herb Bull* (中药通报), 1984, 9(1): 33-34.
- [3] Liang X T, Yu D Q, Fu F Y. Study on the chemical constituents from *Gentiana macrophylla* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1964, 11(6): 412-415.
- [4] Xu Y N, Shan Z Y, Wang Z Y. Chemical constituents from flowers of *Eupatorium adenophorum* [J]. *Bot Yunnan* (云南植物研究), 1988, 10(2): 238-240.
- [5] Marekov N, Popov St. New alkaloids isolated from plants of the Gentianaceae family [J]. *Izv Otd Khim Nauki Bulg Akad Nauk*, 1970, 2(3): 575-582.
- [6] Lord G H, Millard B J, Memel Joachim J. High resolution mass spectrometry Part XI. loss of water from the molecular ions of aromatic amides [J]. *J Chem Soc Perkin Trans 1*, 1973, (6): 572-574.
- [7] Liang X T, Yu D Q, Fu F Y. Study on the chemical constituents from *Gentiana macrophylla* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1964, 11(6): 412-415.

蓝刺头化学成分的研究

汪毅, 李锐*, 孟大利, 许婧, 孟庆玲

(沈阳药科大学天然药物研究室, 辽宁沈阳 110016)

蓝刺头 *Echinops latifolius* Tausch 又名禹州漏芦、火球花, 为菊科蓝刺头属植物, 主产于我国东北、华北及西北地区。《中国药典》2005年版收录了蓝刺头及同属植物华东蓝刺头 *E. grijsii* Hance 作为禹州漏芦入药。禹州漏芦味苦、性寒、归胃经, 具有清热解毒、排脓止血、消痈下乳的功效, 用于治疗诸疮痈肿、乳痈肿痛、乳汁不通、瘰疬疮毒等症^[1]。现代药理研究表明蓝刺头根提取物有明显的保肝及抗炎作用^[2,3]。该属植物中含有大量的噁吩类化合物, 具有依赖长波紫外光(UVA)的抗病毒、抗真菌、杀虫及抗癌作用^[4~6]。以往文献报道了蓝刺头根中含有包括噁吩类化合物在内的9个单体和一种混合物^[7]。为了阐明蓝刺头的药效物质基础, 作者对蓝刺头根进行了系统的化学成分研究。从其干燥根95%醇提取物的脂溶性部分中, 经反复硅胶柱色谱分离得到了6个化合物, 根据理化性质和光谱分析分别鉴定为蒲公英萜醇乙酸酯(I)、 β -谷甾醇(II)、熊果酸(III)、对-羟基苯醋酸乙酯(IV)、香草醛(V)和胡萝卜苷(VI)。其中化合物IV为首次从蓝刺头属中分离得到, 化合物III、V为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

核磁共振光谱用 Bruker ARX-300 型核磁共振仪测定(TMS内标); 熔点用 Yanoco MP-S3 显微熔点测定仪测定; TLC用硅胶 GF₂₅₄, 柱色谱硅胶(200~300目)均系青岛海洋化工厂生产; 试剂规格均为分析纯; 所用药材于2003年9月采自内蒙古自

治区赤峰市, 由沈阳药科大学孙启时教授鉴定。

2 提取与分离

蓝刺头干燥根 8.0 kg, 依次用 95% 及 70% 乙醇回流提取, 提取液减压回收溶剂至小体积。95% 乙醇提取物用水混悬后, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取。石油醚萃取层 135.0 g 及氯仿萃取层 18.0 g 经反复硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯进行梯度洗脱, 经处理得到化合物 I (125 mg)、II (34 mg)、III (12 mg)、IV (9 mg)、V (11 mg)、VI (85 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶(石油醚), mp 301.0~302.0 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 10% 硫酸乙醇溶液显紫色。¹H-NMR(CDCl₃) δ : 0.82~1.09(24H, m, 8 $\times$ CH₃), 1.25~1.94(19H, m), 2.04(3H, s, -CH₃-CO-), 4.46(1H, dd, $J=9.8, 5.9$ Hz, H-3), 5.53(1H, d, $J=5.0$ Hz, H-15)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ : 15.5(C-25), 16.6(C-24), 17.5(C-11), 18.7(C-6), 21.3(C-30), 21.3(-CH₃-CO-), 23.5(C-29), 25.9(C-2), 28.0(C-26), 28.8(C-23), 29.7(C-20), 29.8(C-26), 29.9(C-28), 33.1(C-7), 33.3(C-16), 33.7(C-21), 35.1(C-17), 35.8(C-12), 36.7(C-13), 37.4(C-22), 37.6(C-10), 37.7(C-4), 37.9(C-1), 39.0(C-8), 41.2(C-19), 48.8(C-18), 49.2(C-9), 55.7(C-5), 81.0(C-3), 116.9(C-15), 158.0(C-14), 170.9(-CO-)。以上数据与文献报道一

收稿日期: 2005-04-25

作者简介: 汪毅(1978-), 男, 辽宁沈阳人, 2002年毕业于沈阳药科大学药学院, 现为沈阳药科大学博士研究生。

* 通讯作者 李锐 Tel: (024)23986476 E-mail: proflixian@sina.com

致^[8],故证明该化合物为蒲公英萜醇乙酸酯。

化合物 I: 白色针晶(石油醚), mp 136.0~137.0 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 10% 硫酸乙醇溶液显紫色。与 β-谷甾醇对照品混合后熔点不下降, Rf 值在多种溶剂系统中与对照品一致, 故确定该化合物为 β-谷甾醇。

化合物 II: 白色粉末(石油醚), mp 245.0~246.0 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 10% 硫酸乙醇溶液显紫色。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 与文献报道一致^[9], 故证明该化合物为熊果酸。

化合物 IV: 浅黄色液体, 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 示有酚羟基存在。¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.25 (3H, T, J = 7.1 Hz, -CH₃), 3.53 (2H, s, -CH₂-CO-), 4.14 (2H, q, J = 7.1 Hz, -CH₂-O-), 6.78 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 7.15 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6')。 ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 14.2 (-CH₃), 40.5 (-CH₂-CO-), 60.8 (-CH₂-O-), 115.4 (C-3', 5'), 126.4 (C-1'), 130.5 (C-2', 6'), 154.6 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[10], 故证明该化合物为对-羟基苯醋酸乙酯。

化合物 V: 无色针晶(石油醚), mp 82.0~84.0 °C, 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 示有酚羟基存在; Gibb's 反应显示酚羟基对位有取代基的存在。¹H-NMR (CDCl₃) δ: 3.98 (3H, s, -OCH₃), 6.15 (1H, s, -OH), 7.04 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 7.42 (1H, br. s, H-2), 7.44 (1H, br. d, J = 8.5 Hz, H-6), 9.83 (1H, s, -CHO)。 ¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 56.1 (-OCH₃), 108.7 (C-2), 114.3 (C-5), 127.6 (C-6), 129.9 (C-1), 147.1 (C-4), 151.6 (C-3), 190.9 (-CHO)。以上数据与文献报道一致^[11], 故证明化合物为香草醛。

化合物 VI: 白色颗粒状结晶(甲醇-氯仿), mp 294.0~296.0 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 10% 硫酸乙醇溶液显紫色, Molish 反应呈阳性。与胡萝卜苷对照品混合后熔点不下降, Rf 值在多种溶剂系统中与对照品一致, 故确定该化合物为胡萝卜苷。

致谢: NMR 谱由本校测试中心测定。

References:

- [1] *Ch P* [S]. Vol 1. 2000.
- [2] Lin C C, Lin C H, Chiu H F, *et al.* The pharmacological and pathological studies on Taiwan folk medicine (N); The effects of *Echinops grijisii* [J]. *Am J Chin Med*, 1990, 18(3-4): 113-120.
- [3] Lin C C, Yen M H, Chiu H F, *et al.* The pharmacological and pathological studies on Taiwan folk medicine (N); The anti-inflammatory effect of *Echinops grijisii* [J]. *Am J Chin Med*, 1992, 20(2): 127-134.
- [4] Marles R J, Hudson J B, Graham E A, *et al.* Structure-activity studies of photoactivated antiviral and cytotoxic tricyclic thiophenes [J]. *Photochem Photobiol*, 1992, 56(4): 479-487.
- [5] Mares D, Romagnoli C, Rossi R, *et al.* Antifungal activity of some 2, 2':5', 2'-terthiophene derivatives [J]. *Mycoses*, 1994, 37(9-10): 377-383.
- [6] Sharma A, Goel H C. Some naturally occurring phytophototoxins from mosquito control [J]. *Indian J Exp Biol*, 1994, 32(10): 745-751.
- [7] Lu H C, Wang S X, Zhu T R. Studies on the chemical constituents of Yuzhou Loulu [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1989, 20(11): 2-5.
- [8] Lou H X, Zuo C X. Studies on the chemical components of *Rhodiola henryi* (Diels) Fu [J]. *J Shenyang Coll Pharm* (沈阳药学院学报), 1990, 7(2): 145-146.
- [9] Wu Z J. Lipid chemical constituents of *Salvia sochifolia* C. Y. Wu [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(4): 264-265.
- [10] Kisiel W, Zielinska K. Sesquiterpenoids and phenolics from *Lactuca perennis* [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71(1): 86-87.
- [11] Song Z Z, Jia Z J, Zhu Q X. Studies on the chemical components of *Bupleurum sibiricum* Vest (I) [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1991, 12(11): 1469-1472.

姬松茸多糖的分离纯化与理化性质研究

孙培龙^{1,2}, 魏红福², 杨开², 吴学谦³, 何国庆^{1*}

(1. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310029; 2. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310032; 3. 浙江益圣菌物发展有限公司, 浙江 丽水 323000)

姬松茸 *Agaricus blazei* Murill 又叫巴西蘑菇, 是一种珍贵的药食兼用真菌^[1], 其子实体中含有多

种具有高抗肿瘤活性^[2~5]和刺激 T 细胞作用^[6]的多糖。但热水浸提得到的是各种多糖组分的混合物, 而

收稿日期: 2005-04-24

基金项目: 浙江省科技厅重大科技攻关项目(2003C12018)

作者简介: 孙培龙(1964—), 男, 教授, 浙江衢州人, 浙江大学在职博士, 主要研究方向为生物活性物质的分离与提取。

Tel: (0571)88320779 E-mail: sun_pl@zjut.edu.cn

* 通讯作者 何国庆 Tel: (0571)86971166 E-mail: qghe@zjut.edu.cn