

生子实体的弱极性成分组成差异的主要原因。从发酵产物中笔者获得了高于野生子实体的活性物质——麦角甾醇。它是维持真菌生物膜结构和功能的必须成分^[14,15],也是合成维生素 D₂ 的前体^[16]。因此,以基本培养基培养的桦褐孔菌深层发酵产物也具有药理学价值。至于桦树汁培养基和基本培养基在弱极性成分组成差异的原因以及如何提高发酵产物甾体类化合物的量有待于进一步研究。

References:

- [1] Huang L N. Mysterious folk medical fungi in Russia—*Inonotus obliquus* [J]. *Edib Fungi China* (中国食用菌), 2002, 21 (4): 7-8.
- [2] Lin B X. Medical fungi—*Inonotus obliquus* [J]. *Strait Pharm J* (海峡药学), 2004, 16(6): 74-76.
- [3] Wass S P, Weis A L. Therapeutic effect of substances occurring in higher basidiomycetes mushrooms: a modern perspective [J]. *Crit Rev Innun*, 1999, 19: 65-69.
- [4] He J, Feng X Z. Studies on chemical constituents of *Fuscoporia oblique* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32 (1): 4-6.
- [5] Cui Y, Kim D S, Park K C. Antioxidant effect of *Inonotus obliquus* [J]. *J Ethnopharm*, 2005, 96: 79-85.
- [6] Babitskaya V G, Scherba V V, Lionnikova N V, et al. Melanin complex from medicinal mushroom *Inonotus obliquus* Pilat (Chaga) (Aphyllphoromycetidae) [J]. *Inter J Med Mush*, 2001, 4: 139-145.
- [7] Rzymowska J. The effect of aqueous extracts from *Inonotus obliquus* on the mitotic index and enzyme activities [J]. *Boll Chim Garm*, 1998, 137(1): 13-16.
- [8] Jiang Y J. Studies on cultivated character of *Inonotus obliquus* [J]. *Fujian J Agric Sci* (福建农业学报), 2004, 19(2): 92-95.
- [9] Zheng W F, Shi F, Wang L, et al. Chemical components of non-polar fractions from ethanol extract of radices of *Daphne genkwa* and their inhibition to acute inflammation [J]. *Pharm J Chin PLA* (解放军药学报), 2004, 20(1): 18-21.
- [10] Ge X C, Wu J Y. Tanshinone production and isoprenoid pathways in *Salvia miltiorrhiza* hairy roots induced by Ag⁺ and yeast elicitor [J]. *Plant Sci*, 2005, 168: 487-491.
- [11] Liu Z R, Hu Y C. Extraction, separation and bio-assay of *Daphne genkwa* active components [J]. *J Central South Forest Univ* (中南林学院学报), 2000, 20(4): 15-19.
- [12] Veen M, Stahl U, Lang C. Combined overexpression of genes of the ergosterol biosynthetic pathway leads to accumulation of sterols in *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *FEMS Yeast Res*, 2003, 4: 87-95.
- [13] Dewick P M. *Medicinal Natural Products* [M]. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- [14] Parks L W and Casey W M. Physiological implications of sterol biosynthesis in yeast [J]. *Annu Rev Microbiol*, 1995, 49: 95-116.
- [15] Arnezeder C, Hample W A. Influence of growth rate on the accumulation of ergosterol in yeast-cells [J]. *Biotechnol Lett*, 1990, 12: 277-282.
- [16] Mattila P, Maija A. Sterol and vitamin D₂ contents in some wild and cultivated mushrooms [J]. *Food Chem*, 2002, 76: 293-298.

白马骨叶的化学成分研究

张 强, 孙隆儒*

(山东大学药学院, 济南 250012)

茜草科白马骨属植物有两种——白马骨 *Serissa serissoides* DC. 和六月雪 *S. japonica* Thunb., 主要分布于中国和日本^[1]。这两种植物的根均可作为中药“白马骨根”入药^[2]。其全草具有清热利湿、解毒退黄的功效,并在中国多种民族医药中广泛用于治疗消化不良和急性慢性肝炎。近年来发现,白马骨的水提取物和甲醇提取物均具有抑制 HBV DNA 转染细胞表达 HBsAg、HBeAg 和抗肿瘤活性^[3,4]。本实验特别对白马骨植物合成代谢最为旺盛的叶部分进行了化学成分的研究,并从中分离得到了 5 个化合物:β-谷甾醇(I)、齐墩果酸(II)、胡萝卜苷(III)、(+)-松脂素(pinoresinol, IV)和(+)-麦迪奥脂素(medioresinol, V)其中化合物 III 为首次从该属的植物中分离得到的

已知化合物,化合物 IV 和 V 为首次从该属植物分离得到的已知木脂素类化合物。

1 材料和仪器

药材采自安徽省黄山地区汤口和浮溪一带,经安徽中医学院王德群教授鉴定,确定为白马骨属植物白马骨。薄层色谱和柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品,聚酰胺为浙江省台州市四甲生化塑料厂产品。熔点测定用 X4 型显微熔点测定仪测定。红外光谱用 Nicolet Nexus 470 FT 型红外分光光度计测定。NMR 仪器型号为 Bruker DRX600,质谱仪型号为 API4000。

2 提取分离

将干燥的白马骨叶 5.0 kg 粉碎,用于 95%乙醇

加热回流提取 3 次,提取液合并浓缩,真空干燥得浸膏约 100 g。将浸膏进行硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(100:1~10:1),后更换为 CHCl_3 - CH_3OH 洗脱体系,重结晶后得到化合物 I。后经多次硅胶柱色谱分离得到化合物 II 和 III,同时发现有 FeCl_3 - $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 显蓝色的物质存在,经多次葡聚糖凝胶、聚酰胺和硅胶柱色谱分离得到化合物 IV 和 V。

3 鉴定

化合物 I:无色针状结晶(石油醚-丙酮),mp 137~138 °C。熔点、Rf 值和 IR 与 β -谷甾醇一致。

化合物 II:白色粉末(CHCl_3 -MeOH),mp 302~305 °C。熔点、Rf 值和 IR 与齐墩果酸一致。

化合物 III:白色粉末(CHCl_3 -MeOH),mp 298~301 °C。熔点、Rf 值和 IR 与胡萝卜苷一致。

化合物 IV:无色柱状结晶(MeOH),mp 118~120 °C。ESI-MS 给出其相对分子质量 358。 ^{13}C -NMR 中有 10 个碳信号,其中 6 个芳香碳信号。HSQC 谱中显示 δ 3.89、 δ 4.26 为同碳质子信号。 ^1H - ^1H COSY 谱中, δ 3.89、 δ 4.26 的质子与 δ 3.12 的质子均相关,同时 δ 3.12 的质子又与 δ 4.76 的质子相关;在 HMBC 谱中, δ 4.76 的质子与苯环上 δ 132.8、 δ 108.6、 δ 118.9 的芳碳远程相关,可以确定结构中存在 Ar-CH-CH- CH_2 -O-结构片断。结合 ^1H -NMR、质谱分析,推断该化合物为两个上述结构片断聚合形成的双四氢呋喃类木脂素。在 HSQC 中, δ 55.9 的碳信号与 δ 3.90 的质子相关,表明苯环上有甲氧基取代。综合分析 ^1H - ^1H COSY、HSQC、HMBC 谱中各质子信号及碳信号的相关关系,推断该结构,并将质子信号与碳信号进行了归属,与文献^[5,6]对照基本一致,确定该化合物的结构为(+)-松脂素。 ^{13}C -NMR(125 MHz, CDCl_3) δ : 54.1(d, C-1, 5), 55.9(d, MeO-3', 3''), 71.6(d, C-4, 8), 85.8(d, C-2, 6), 108.6(d, C-2', 2''), 114.3(d, C-5', 5''), 118.9(d, C-6', 6''), 132.8(d, C-1', 1''), 145.2(d, C-4', 4''), 146.7(d, C-3', 3'')。 ^1H -NMR(600 MHz, CDCl_3) δ : 3.12(2H, m, H-1, 5), 3.90(2H, m, Ha-4, 8), 3.90(6H, s, CH_3O -3', 3''), 4.26(2H, dd, J =14.4, 4.5 Hz, Hb-4, 8),

4.76(2H, d, J =4.3 Hz, H-2, 6), 5.77(2H, s, HO-4', 4''), 6.83(2H, dd, J =1.8, 8.1 Hz, H-6', 6''), 6.89(2H, d, J =8.1 Hz, H-5', 5''), 6.91(2H, d, J =1.8 Hz, H-2', 2'')。

化合物 V:淡黄色颗粒(MeOH),mp 170~173 °C。 ^{13}C -NMR(125 MHz, CDCl_3) δ : 132.5(s, C-1'), 102.3(d, C-2', 6'), 146.8(d, C-3', 5'), 144.9(s, C-4'), 85.5(s, C-2), 53.8(s, C-1), 71.5(s, C-8), 131.7(s, C-1''), 108.3(s, C-2''), 146.4(s, C-3''), 134.0(s, C-4''), 114.0(s, C-5''), 118.6(s, C-6''), 85.8(s, C-6), 54.1(s, C-5), 71.2(s, C-4), 55.6(s, MeO-4''), 56.0(d, MeO-3', 5')。 ^1H -NMR(600 MHz, CDCl_3) δ : 7.27(2H, s, H-4', 4''), 6.91(1H, d, J =8.6 Hz, H-5''), 6.90(1H, d, J =1.9 Hz, H-2''), 6.83(1H, dd, J =1.9, 8.6 Hz, H-6''), 6.59(2H, s, H-2', 6'), 4.75(1H, d, J =4.8 Hz, H-2), 4.73(1H, d, J =4.7 Hz, H-6), 3.91(9H, s, CH_3O -3', 5', 3''), 3.89(2H, m, Ha-4, 8), 4.27(2H, m, Hb-4, 8), 3.11(2H, m, H-1, 5)。 ^{13}C -NMR 和 ^1H -NMR 数据与文献对照基本一致^[7],确定为(+)-麦迪奥脂素。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academia Sinicae Edits. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1997.
- [2] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [3] Chen W Y, Yu Z Y, Zheng M L, et al. Anti-HBV Effects *in vitro* of the water-soluble extracts from *Serissa serissoides* [J]. *J Hunan Coll Tradit Chin Med* (湖南中医学院学报), 1997, 17(4): 44-45.
- [4] Wei J Y, Li Y, Wei T, et al. Anti-tumor screening study on 50 traditional Chinese herbal and Zuangzu herbal generally used in Guangxi [J]. *J Guangxi Coll Tradit Chin Med* (广西中医学院学报), 2003, 6(4): 3-7.
- [5] Agrawal P K, Thakur R S. ^{13}C -NMR Spectroscopy of lignan and neolignan derivatives [J]. *Magn Reson Chem*, 1985, 23(6): 389-418.
- [6] Owen R W, Mier W, Giacosa A, et al. Identification of lignans as major components in the phenolic fraction of olive oil [J]. *Clinic Chem*, 2000, 46(7): 976-988.
- [7] Wu T, Kong D Y, Li H T, et al. Identification of the structure of two new nitro group phenolic glycosides from *Schisanandra propinqua* (Wall.) Baill var. *intermedia* A. C. Smith [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2004, 39(7): 534-537.