

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 300 MHz) δ : 7.32 (1H, br d, $J=8.0$ Hz, H-4), 6.98 (1H, dt, $J=1.1, 8.0$ Hz, H-5), 7.07 (1H, dt, $J=1.1, 8.0$ Hz, H-6), 7.43 (1H, br d, $J=8.0$ Hz, H-7) 和 1.09 (1H, s, NH) 为吡啶骨架上苯环的 4 个质子和氮上的质子; δ 4.17 (2H, dd, $J=4.8, 15.9$ Hz, H-10), 3.59 (1H, m), 3.14 (1H, dd, $J=4.8, 15.9$ Hz, H-13a) 和 2.81 (1H, dd, $J=10.3, 15.9$ Hz, H-13b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, 75 MHz) 谱中, δ 169.4 为羰基碳, δ 128.1 (C-2), 106.6 (C-3), 111.0 (C-4), 118.6 (C-5), 121.1 (C-6), 117.6 (C-7), 136.1 (C-8), 126.2 (C-9), 23.0 (C-10), 56.5 (C-11), 38.6 (C-13)。与文献报道数据基本一致^[9], 鉴定化合物 VII 为 2,3,4,9-四氢 β -咔啉-3-羧酸。

化合物 VIII: 黄色粉末, mp 207~208 $^{\circ}\text{C}$; 紫外灯 365 nm 下为蓝色荧光斑点。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 433, 3 238, 1 645, 1 618, 3 026; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 242, 291, 320; ESI-MS m/z : 179 $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) δ : 10.4 (br s) 为苯环上羧基的质子, δ 8.34 (br s) 和 δ 8.31 (br s) 均为与苯环相连的羟基质子, δ 7.54 (1H, d, $J=16.0$ Hz) 与 δ 6.25 (1H, d, $J=16.0$ Hz) 根据其偶合常数为反式烯键的两个质子。 δ 7.15 (1H, d, $J=2.1$ Hz), δ 7.04 (1H, dd, $J=8.1, 2.1$ Hz), δ 6.87 (1H, d, $J=8.1$ Hz) 根据其化学位移及偶合常数为芳香环上的 ABX 系统上的 3

个质子。与文献数据基本一致^[10], 鉴定化合物 VIII 为 2,4-二羟基苯丙烯酸。

References:

- [1] Yi R. Purification antidiabetic constituents from sweet potato [J]. *Foreign Med Sci: Tradit Chin Med* (国外医学中医中药分册), 1998, 20(5): 59.
- [2] Xu J H, Wu G T, Ye Q L, et al. Studies on antitumor activity of leaves and stems of sweet potato Simon 1 [J]. *Pharmacol Clin Chin Mater Med* (中药药理与临床), 1998, 14(6): 32-33.
- [3] Wang F S. Study on effect of sweet potato Simon 1 on immune function [J]. *China Sweet Potato* (中国甘薯), 1988, (2): 69.
- [4] Luo J G, Kong L Y. Lipophilic constituents from the leaves of *Ipomoea batatas* (cv. Simon) [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2005, 17(2): 166-168.
- [5] Li Y F, Li M H, Lou F C, et al. Studies on the constituents of *Patrinia scabiosaeifolia* Fisch. [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2002, 33(2): 101-103.
- [6] Kittisak L, Rawiwun K, Nijisiri R, et al. Antimalarial naphthoquinones from *Nepenthes thorelii* [J]. *Planta Med*, 1998, 64(3): 237.
- [7] Shi Q W, Sauriol F, Mamer O, et al. New minor taxane derivatives from the needle of *Taxus canadensis* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(11): 1480-1485.
- [8] Mulkens A, Kapetanidis I. Eugenylglucoside, a new natural phenylpropanoid heterosides from *Melisa officinalis* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 51(3): 496-498.
- [9] Farouk S, Feraly E I, Turner C E. Alkaloids of *Cannabis sativa* leaves [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14: 2304-2305.
- [10] Rahman A U, Shabbir M, Sultani S Z, et al. Cinnamates and coumarins from the leaves of *Murraya paniculata* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(4): 683-685.

刺山柑化学成分的研究

李云秋¹, 冯育林², 杨世林^{3,4}, 徐丽珍^{1*}

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094; 2. 广州中医药大学, 广东 广州 510006; 3. 国家固体剂工程中心, 江西 南昌 330006; 4. 江西中医学院, 江西 南昌 330006)

刺山柑 *Capparis spinosa* L. 又名老鼠瓜、槌果藤, 为白花菜科槌果藤属植物, 在我国主要分布于新疆、西藏等地, 生长于干旱低山坡沙砾地。其根皮、叶、果实均能药用。味辛、苦, 性温, 具有祛风除湿散寒的功效, 民间广泛用于治疗急性慢性风湿性关节炎, 其果实在民间用于利尿和抗高血压。到目前为止, 国内外对该种植物的化学成分及药理活性均研究较少。笔者对其乙醇提取物进行了研究, 从中分离得到 9 个化合物, 经波谱学方法分别鉴定为: 苯甲酸

(benzoic acid, I)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxy-benzoic acid, II)、对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde, III)、汉黄芩素 (wogonin, IV)、千层纸素 A (oroxylin A, V)、山柰酚 (kaempferol, VI)、芹菜素 (apigenin, VII)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, VIII)、 β -胡萝卜苷 (β -daucosterol, IX)。其中化合物 I~V、VII 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Fisher-Johns 熔点测定仪 (温度未校正); INO-

收稿日期: 2006-11-11

作者简介: 李云秋, 男, 博士研究生。

* 通讯作者 徐丽珍 Tel: (010) 62899705 E-mail: xulizhen2002@hotmail.com

VA 600 核磁共振仪; Zabspec E 型质谱仪; 薄层色谱所用 GF₂₅₄ 普通和高效薄层板及柱色谱所用硅胶 (80~100 目, 100~200 目, 200~300 目, 硅胶 H) 为青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH-20 凝胶为 Pharmacia 公司生产; 所用试剂均为分析纯。

2 提取与分离

采自新疆的刺山柑药材共 18 kg, 分别用 95% 乙醇及 50% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩得浸膏 2350 g, 将浸膏混悬于适量的水中, 分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取。氯仿部分 60.8 g 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯-甲醇系统 (100:0:0~47.5:47.5:5) 进行洗脱, 得 27 个流份, 将相同流份合并。取 A 部分进行反复硅胶柱色谱, 再经 Sephadex LH-20 色谱纯化得化合物 VIII (28 mg)、III (11 mg)、N (18 mg), B 部分采用反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 色谱方法得到化合物 I (15 mg)、V (5 mg)。醋酸乙酯萃取部分 116 g 经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇系统 (100:0~50:50) 洗脱。取 A 部分反复硅胶及凝胶柱色谱得到化合物 II (9 mg)、VI (23 mg)、VII (14 mg), B 部分析出粉末状物质, 经重结晶得到化合物 IX (85 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 无色片状结晶; mp 76~78 °C。其 EI-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 与文献对照^[1] 鉴定为苯甲酸。

化合物 II: 白色针状结晶, mp 215~216 °C。其 EI-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 与文献对照^[2], 确定化合物 II 为对羟基苯甲酸。

化合物 III: 白色粉末, mp 115~117 °C。其 EI-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 与文献对照^[3], 确定化合物 III 为对羟基苯甲醛。

化合物 IV: 黄色颗粒状结晶, mp 203~204 °C。EI-MS m/z (%): 284.1 [M^+] (70.8), 269.1 [$M^+ - CH_3$] (100), 241.1 [$M^+ - H_2O$] (34.0)。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 10.80 (1H, br, 7-OH), 8.07 (2H, d, H-2', 6'), 7.62 (3H, m, H-3', 4', 5'), 6.99 (1H, s, H-6), 6.32 (1H, s, H-3), 3.86 (3H, s, OCH₃)。 ¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 182.4 (C-4), 163.5 (C-2), 157.8 (C-7), 155.3 (C-5), 148.9 (C-9), 131.9 (C-4'), 131.3 (C-2', 6'), 129.3 (C-1'), 126.9 (C-3', 5'), 126.2 (C-8), 105.9 (C-3), 105.5 (C-10), 98.8 (C-6), 62.0 (OCH₃)。以上数据与文献对照^[4], 确定化合物 IV 为汉黄芩素。

化合物 V: 淡黄色结晶, mp 201~203 °C。EI-MS m/z (%): 284.0 [M^+] (100), 269.0 [$M^+ - CH_3$] (65.0), 241.0 [$M^+ - H_2O$] (51.1)。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ : 13.01 (1H, s, 5-OH), 7.88 (2H, m, C-2', 6'), 7.54 (3H, m, C-3', 4', 5'), 6.62 (1H, s, H-8), 6.49 (1H, s, H-3), 4.05 (3H, s, OCH₃)。 ¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ : 183.0 (C-4), 164.1 (C-2), 155.1 (C-7), 153.3 (C-5), 152.1 (C-9), 131.9 (C-4'), 131.3 (C-6), 130.4 (C-1'), 129.1 (C-3', 5'), 128.3 (C-2', 6'), 106.2 (C-3), 105.3 (C-10), 93.4 (C-8), 60.9 (OCH₃)。通过与文献对照^[5], 确定化合物 V 为千层纸素 A。

化合物 VI: 黄色粉末, mp 281~283 °C。EI-MS m/z (%): 286.1 [M^+] (100), 285 (26), 258 (10), 153 (5), 134 (4)。¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ : 8.08 (2H, d, $J=8$ Hz, H-2, 6), 6.89 (2H, d, $J=8$ Hz, H-3, 5), 6.38 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6)。 ¹³C-NMR (Acetone- d_6 , 150 MHz) δ : 176.6 (C-4), 165.2, (C-7), 152.3 (C-9), 160.2 (C-4'), 157.8 (C-5), 147.1 (C-2), 136.7 (C-3), 130.4 (C-2', 6'), 123.1 (C-1'), 116.2 (C-3', 5'), 99.1 (C-6), 94.4 (C-8)。通过与文献对照^[6,7], 确定化合物 VI 为山柰酚。

化合物 VII: 淡黄色粉末, mp >300 °C。EI-MS m/z (%): 270.1 [M^+] (100), 242.1, 153.1, 121.1。 ¹H-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 10.82 (1H, s), 10.34 (1H, s), 7.92 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6)。 ¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz) δ : 181.7 (C-4), 164.1 (C-2), 163.7 (C-7), 161.4 (C-9), 161.1 (C-4'), 157.3 (C-5), 128.4 (C-2', 6'), 121.1 (C-1'), 115.9 (C-3', 5'), 103.7 (C-10), 102.8 (C-3), 98.8 (C-6), 93.9 (C-8)。通过与文献对照^[8], 确定化合物 VII 为芹菜素。

化合物 VIII: 白色针晶, mp 136~138 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性, 薄层色谱的 R_f 值与 β -谷甾醇标准品相同, 两者混合物的熔点不下降, 其波谱数据与文献基本一致^[9], 因此鉴定化合物 VIII 为 β -谷甾醇。

化合物 IX: 白色粉末, mp 295~297 °C。薄层色谱的 R_f 值与 β -胡萝卜素标准品相同, 两者混合物的熔点不降, 其波谱数据与文献一致^[10], 因此鉴定化合物 IX 为 β -胡萝卜素。

References:

- [1] Guo C, Zheng Q M, Zheng H C. Study of the chemical constituents of *Hypericum sampsoni* [J]. *Pharm Care Res* (药学服务与研究), 2005, 5(4): 341-344.
- [2] Xu S H, Zeng L M. Study on the chemical constituents of marine sponge *Polymastia sobusta* [J]. *Chin J Org Chem* (有机化学), 2001, 21(1): 45-48.
- [3] Zhou H Y, Zhang H, Li S M. Chemical constituents from *Phyllostachys pubescens* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(24): 1933-1934.
- [4] Wang X, Qin M J, Wu G. Chemical constituents of the leaves of *Iris songarica* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2006, 37(3): 222-225.
- [5] Wang H Y, Xiao L H, Liu L. Studies on chemical constituents of the roots of *Scutellaria viscidula* Bge. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2003, 20(5): 339-341.
- [6] Shi X H, Liu Y Q, Kong L Y. Studies on the flavones of *Chrozophora sabulosa* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2006, 31(5): 395-397.
- [7] Qiu Y K, Masayoki Y, Li Y H. A study on the chemical constituents of the stems of *Opuntia Dillenii* (Ker-Gawl.) Haw [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2000, 17(4): 267-268.
- [8] Tian J, Zhao Y M, Luan X H. Study on the chemical constituents in herbs of *Verbena officinalis* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(4): 268-269.
- [9] Huang S, Zhou X L, Wang H Y. Chemical studies on the flowers of *Tagetes erecta* L. [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2006, 18(suppl): 57-59.
- [10] Ye W C, Zhao S X, Shen Y L. Studies on the chemical constituents of *Anemone anhuiensis* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1990, 21(3): 139-141.

土人参多糖的分离及诱导 PC12 细胞分化活性

冉 靓^{1,2}, 杨小生^{1*}, 朱海燕¹, 王伯初²

(1. 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 重庆大学生物工程学院 生物力学与组织工程教育部重点实验室, 重庆 400030)

土人参为马齿苋科植物栝兰 *Talinum paniculatum* Gaertn. 的根, 又名参草、紫人参、土炕头、福参、申时花等, 生长于田间、路边、墙角石旁、山坡沟边等阴湿处, 分布于四川、贵州、云南、江苏、安徽、浙江、福建等地, 味甘、淡、性平, 有补中益气, 润肺生津之功效, 可用于治疗气虚劳倦, 食少, 泄泻, 肺癆咳血, 眩晕, 潮热, 盗汗, 月经不调, 产妇乳汁不足等症^[1,2]。近年来, 对多糖的深入研究表明, 多糖具有多种生物活性^[3], 其中, 有研究表明夹竹桃多糖^[4], 刺梨多糖^[5]等有促进 PC12 细胞生长和分化作用。笔者在开展贵州民族药的活性物质筛选时发现, 土人参的水提取物可诱导 PC12 细胞的分化。因此本实验以活性筛选为导向, 对土人参多糖进行分离、纯化, 找到了活性多糖, 并对其结构进行了初步研究。

1 材料、试剂和仪器

1.1 材料: 土人参产自贵州省安顺市关岭县, 经贵阳中医学院陈德媛教授鉴定为马齿苋科植物栝兰 *T. paniculatum* Gaertn. 的根。

1.2 仪器与试剂: GC-14C 型气相色谱仪(日本岛津公司); Agilent 1100 高效液相色谱仪(美国);

HP8453 紫外可见分光光度计(美国惠普公司); VECTOR22 型傅里叶变换红外光谱仪(德国); EYELA FDU-1100 冷冻干燥机(日本); FORMA 3111 水套式 CO₂ 培养箱(美国); 尼康倒置相差显微镜(日本); DEAE-纤维素(上海恒信化学试剂有限公司); Sepharose CL-6B(瑞典 Pharmacia 公司); 多糖分子量标样 Pullulan 系列(日本东京化成公司); 大鼠嗜铬细胞瘤 PC12 细胞株(中国典型培养物保藏中心); 其他试剂均为进口或国产分析纯。

2 实验方法

2.1 粗多糖的提取: 干燥土人参 2.3 kg, 粉碎, 75%乙醇回流脱脂, 每次 2 h, 反复 2 次。药渣挥干溶剂, 加 8 倍水, 煮沸浸提 2 h, 反复 2 次, 合并滤液。减压浓缩至一定体积, 加入工业乙醇, 使含醇量达到 80%, 静置过夜, 抽滤, 依次用 95%乙醇、丙酮洗涤沉淀, 收集沉淀, 于真空干燥箱中 60 ℃干燥得土人参粗多糖(*T. paniculatum* polysaccharides, TPP)。

2.2 粗多糖的纯化

2.2.1 DEAE-纤维素离子交换色谱(OH⁻型): 取土人参粗多糖 10.0 g 溶于水, 3 000 r/min 下离心

收稿日期: 2006-06-11

基金项目: 国家重大基础研究前期研究专项(2004CCA03800); 贵州省优秀科技人才培养计划项目[黔科合人字(2002)0205号]

作者简介: 冉 靓(1980—), 女, 重庆市人, 硕士研究生, 主要从事活性多糖的分离纯化。

* 通讯作者 杨小生 Tel: (0851)5380459 E-mail: yang_xiaosheng@yahoo.com