

亚麻子化学成分的研究

司秉坤¹, 赵余庆^{2*}

(1. 辽宁中医药大学, 辽宁 沈阳 110032; 2. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

亚麻子始载于《本草图经》,为亚麻科植物亚麻 *Linum usitatissimum* L. 的种子,别名为胡麻子、壁虱胡麻、亚麻仁,是药食同源之品,主产于加拿大、北美、阿根廷、印度等国。我国也是其主要产地之一,分布于内蒙古、西北、东北、陕西、云南等地,产量已经跃居世界第 4 位,并作为常用中药被《中国药典》收载。迄今为止,国内外学者从亚麻子中分到 3 个腈苷类成分^[1](linamarin, linustatin 和 neolinustatin), 4 个黄酮醇类化合物, 2 个木脂素类成分^[2], 2 个苯丙烯酸酯类成分^[3]。现代药理研究表明其具有显著的降血压、调血脂、抗癌、抗炎、抗过敏、降血糖、提高记忆力和机体免疫力等作用,并用于治疗心血管、风湿、癌症、化学性肝损伤、疟疾等疾病。深入研究其有效成分对亚麻子资源的开发利用具有重要的意义。

本实验对甘肃产亚麻子进行了系统的分离,从中分离得到 8 个化合物,通过理化常数测定、气相色谱分析和波谱数据分析,鉴定了其中 6 个化合物,分别为 β -谷甾醇(I)、胡萝卜苷(II)、十八碳酸(III)、2-甲基-丙腈 2-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷(亚麻素, linustatin, IV)、 α -乙基-D-吡喃半乳糖苷(V)和 α -亚麻酸甲酯(VI)。其中化合物 V 为首次从该属植物中分离得到,化合物 I、II 和 IV 为首次从国产亚麻子中分得。

1 仪器与材料

熔点测定用北京产 X-4 数字显示显微熔点测定仪。UV 用日本岛津 UV-265 型分光光度计测定。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 用 Bruker 公司 ARX-300 型光谱仪测定。美国 Finnigan 公司 LCQ 型液相色谱-质谱联用仪。山东鲁南瑞红化工仪器有限公司 SP-2000A 型气相色谱仪。柱色谱、薄层色谱用硅胶 G、H(青岛海洋化工厂生产),柱色谱用聚酰胺(80~100 目)(青岛海洋化工厂生产),Sephadex LH-20 为 Pharmacia 进口分装;所用试剂均为分析纯。

亚麻子购于甘肃伊宁县,由辽宁中医药大学鉴

定教研室翟延君教授鉴定为亚麻 *Linum usitatissimum* L. 的种子。

2 提取和分离

亚麻子 10 kg,分别用 95%乙醇回流提取 3 次,合并提取液,减压回收乙醇,得浸膏 1.7 kg。所得浸膏分别用石油醚(60~90 °C)、氯仿、醋酸乙酯、水饱和和正丁醇萃取。所得各提取物经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 纯化分离及反复重结晶后从氯仿萃取部分(氯仿-甲醇梯度洗脱)得到化合物 I~IV;正丁醇部分(氯仿-甲醇梯度洗脱)得到化合物 V、VI、VII、VIII;所得石油醚层,经皂化甲酯化后,通过 AgNO₃-硅胶柱色谱[石油醚(60~90 °C)-醋酸乙酯 20:1 洗脱],得到化合物 VI。

3 结构鉴定

化合物 I:白色针状结晶(氯仿),mp 136~137 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应呈阴性, 10% H₂SO₄-乙醇溶液加热显紫红色。将该化合物与 β -谷甾醇对照品共薄层,二者 Rf 值相同,混合熔点不下降,故鉴定化合物 I 为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物 II:白色粒状结晶(无水乙醇),mp 298~299 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性, 10% H₂SO₄-乙醇溶液加热显紫红色。完全酸水解后,纸色谱检出葡萄糖。与胡萝卜苷对照品共薄层, Rf 值一致,混合熔点不下降,故确定化合物 II 为胡萝卜苷(daucosterine)。

化合物 III:白色片状结晶(氯仿),mp 68~69 °C。易溶于石油醚、氯仿、乙醚。0.05%溴甲酚绿-乙醇溶液显黄色。将其甲酯化后与对照品十八碳酸甲酯进行 GC 分析,保留时间一致,与十八碳酸对照品共薄层, Rf 值相同,故鉴定化合物 III 为十八碳酸,即硬脂酸(stearic acid)。

化合物 IV:白色针状结晶(氯仿-甲醇), C₁₆H₂₇NO₁₁, mp 123~123.5 °C, Molish 反应阳性, TLC 检查(展开剂:氯仿-甲醇-水 65:35:10 下

层), 10% H₂SO₄-乙醇溶液加热显黄→黑色, Rf 值为 0.5。可溶于水、甲醇、乙醇, 不溶于氯仿和石油醚。FAB-MS 显示 m/z 443.9 为 $[M+Cl]^-$, 462.1 为 $[M+Na]^+$, 化合物 IV 的相对分子质量为 409。¹H-NMR (CD₃OD) 显示, δ 4.61 (1H, d, $J=7.5$ Hz), δ 4.35 (1H, d, $J=7.5$ Hz) 均为糖上端基氢信号; δ 1.66、1.67 (6H, 2s) 两个单重峰为两个甲基氢信号。¹³C-NMR (CD₃OD) 给出的数据显示, δ 120.95 为 $-C\equiv N$ 的特征碳信号, δ 103.6 和 99.8 为两个糖的端基碳信号, δ 76.8、76.7、76.0、74.0、70.4、70.1、68.7、61.6 也均为糖上的碳信号, δ 71.2 为一个连氧的季碳信号, δ 27.5 和 26.1 为两个甲基碳信号。酸水解只检出葡萄糖。光谱数据如下: FAB-MS m/z : 443.9 $[M+Cl]^-$, 462.1 $[M+Na]^+$; ¹H-NMR (CD₃OD) δ : 4.61 (1H, d, $J=7.5$ Hz), 4.35 (1H, d, $J=7.5$ Hz), 4.15 (1H, dd), 3.85 (1H, d), 1.66、1.65 (6H, 2s); ¹³C-NMR (CD₃OD) δ : 121.0, 103.6, 99.8, 76.8, 76.7, 76.6, 76.0, 74.0, 73.6, 71.2, 70.4, 70.1, 68.7, 61.6, 27.5, 26.1。上述的 FAB-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道的 linustatin 数据基本一致^[1], 故鉴定化合物 IV 为 2-甲基-丙腈 2-O- β -D-吡喃葡萄糖基(1→6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (linustatin)。

化合物 V: 白色针状结晶 (氯仿-甲醇), mp 140~141.4 °C, Molish 反应阳性, TLC 检查 (展开剂: 氯仿-甲醇-水 65:35:10 下层), 10% H₂SO₄-乙醇溶液加热显黄→黑色, Rf 值为 0.7。可溶于水、甲醇、乙醇, 不溶于氯仿和石油醚。¹³C-NMR (CD₃OD) 数据显示该化合物中有 8 个碳, 其中 δ 100.1 为糖的端基碳信号, δ 15.3 为一个甲基碳信

号, δ 62.8 为连氧次甲基碳信号, δ 70.2、71.5、71.1、70.2、64.5 为糖的其他连氧碳信号。酸水解只检出一半乳糖。上述的 ¹³C-NMR 数据与文献报道的 α -乙基-D-吡喃半乳糖苷数据基本一致^[4], 故鉴定化合物 V 为 α -乙基-D-吡喃半乳糖苷 (α -ethyl-O-D-galactopyranoside)。

化合物 VI: 无色油状液体, 易溶于氯仿、石油醚。进行 TLC 检查 (展开剂: 正己烷-乙醚-甲酸 70:30:1), 0.05% 溴甲酚绿-乙醇溶液为显色剂, 蓝色背景下呈黄色斑点。GC 法测定 [GC 条件: 以丁二酸二乙二醇聚酯 (DEGS) 为固定液, 涂布浓度 10%, 酸洗硅烷化洛姆沙伯 (Chromosorbw) 为载体; 柱 (2 m×3 mm), 柱温 190 °C; 气化室、检测室温度均为 250 °C; 氮气为载气, 体积流量 20 mL/min; 氢焰离子化检测器, 氢气体积流量 30 mL/min, 空气流量 100 mL/min], 其保留时间与 α -亚麻酸甲酯的保留时间相同, 故鉴定化合物 VI 为 α -亚麻酸甲酯 (α -linolenic acid methyl ester)。

致谢: NMR 由沈阳药科大学核磁测试中心李文、沙沂老师测试。

参考文献:

- [1] Selmar D, Lieberei R, Miller R W. Linustatin and neolinstatin: cyanogenic glycosides of linseed meal that protect animals against selenium toxicity [J]. *J Org Chem*, 1980, 45: 507-510.
- [2] Sheng X Q, Zhi Z L, Luyengi L. Isolation and characterization of flaxseed (*Linum Usitatissimum*) constituents [J]. *Pharm Biol*, 1999, 37(1): 1-7.
- [3] Luyengi L, Pezzuto J M, Waller D P, et al. Linustamarin, a new phenylpropanoid glucoside from *Linum usitatissimum* [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(11): 2012-2015.
- [4] 陈立娜, 李 稔. 牵牛子化学成分研究 [J]. *中国天然药物*, 2004, 2(3): 146-148.

密叶新木姜根的挥发性化学成分研究

欧阳胜¹, 冯育林^{1,2}, 陈凯峰¹, 谢 平¹, 杨世林^{1,2}

(1. 江西中医学院, 江西 南昌 330004; 2. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330006)

密叶新木姜 *Neolitsea confertifolia* (Hemsl.) Merr. 为樟科新木姜子属 *Neolitsea* Merr. 植物, 主要分布于江西、广东、湖北、贵州等地^[1]。具有散寒止

痛、活血通络的功效。民间常用其根治疗脘腹冷痛、疮疡肿毒、跌打损伤、痛经及食积气胀等疾病。对该属其他种植物, 中国台湾省及国外曾分离得到了挥

收稿日期: 2008-06-12

基金项目: 江西省卫生厅中医药科研基金项目 (2002A25)

作者简介: 欧阳胜 (1968-), 女, 江西省南昌人, 副教授, 硕士生导师, 长期从事中药化学的教学、科研工作。

Tel: (0791) 7118993 E-mail: ouyangsheng2003@yahoo.com.cn