

(2):108
 3 黄初升,等.天然产物研究与开发,1992,4(3):27
 4 黄初升,等.云南植物研究,1988,10(1):93
 5 Stanley R J,et al. Aust J Chem,1983,36:2537
 6 姚新生.天然药物化学.北京:人民卫生出版社,1995.
 359

7 Murherjee K S,et al. Phytochem,1982,21(9):2416
 8 Jirku S,et al. Phytochem. 1983,22(10):2547
 9 Tohru K. Chem Pharm Bull,1984,32(10):3906
 10 Seo S,et al. Tetrahedron Letters,1975,(1):7
 (1995-11-13 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of the Aerial Parts of Maohuamihoutao (*Actinidia eriantha*)

Bai Suping, Huang Chusheng, Chen Xihui, et al

Five compounds were isolated from the aerial parts of *Actinidia eriantha* Benth. They were identified as 2 α , 3 α , 24-trihydroxy-urs-12-en-28-oic acid (I), 2 α , 3 β , 24-trihydroxy-urs-12-en-28-oic acid (II), ursolic acid (III), β -sitosterol (IV) and β -daucosterol (V) by chemical and spectral analysis. They were found for the first time in the aerial parts of this plant.

朝鲜槐化学成分的研究

吉林延边医学院(延吉 133000) 曲香芝* 李景道 金光洙 张永鹤

摘要 从豆科植物朝鲜槐 *Maackia amurensis* 树皮的乙醇提取物中,分得 4 种结晶单体,经理化性质和光谱分析,分别鉴定为 β -谷甾醇(I),鸢尾种甾元(tectorigenin, II),kakkatin(III)和鸢尾种甾(tectoridin, IV)。这 4 个化合物均系首次从该植物中分得。

关键词 朝鲜槐 鸢尾种甾元 鸢尾种甾 kakkatin

朝鲜槐 *Maackia amurensis* Rupr. et Maxim. 别名高丽槐、怀槐,是豆科马鞍树属的一种落叶乔木,主要分布于东亚的朝鲜、日本、中国等地。在我国主要分布于东北、内蒙古、河北、山东等省区。其树皮在民间作为祛风湿、消炎、镇痛、健胃、止血等药物广泛利用,疗效甚佳。为了使朝鲜槐这一民间药物得到进一步开发利用,我们开展了对朝鲜槐化学成分的研究,从其树皮乙醇提取物的乙醚、乙酸乙酯萃取物中分离得到 4 种化合物,经理化性质,光谱分析分别鉴定为: β -谷甾醇、鸢尾种甾元、kakkatin、鸢尾种甾,这 4 种化合物均首次从核植物中分离得到。

1 仪器、试剂和材料

WC-1 型显微熔点测定仪(温度计未经校正);Perkin-Elmer 27G 型红外光谱仪;岛津 UV-265 型紫外光谱仪;Jeol GX 270 AM-500 型核磁共振仪,内标为 TMS,溶剂为 DMSO- d_6 ;DMS-DX-300 型质谱仪;ZFQ-85A 旋转蒸发器;柱层析与薄层层析用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。

朝鲜槐采集于吉林省汪清县,由延边医学院药用植物学教研室肖慧中副教授及生药学教研室刘永镇教授鉴定为豆科(*Leguminosae*)植物朝鲜槐 *M. amurensis*. Rupr. et Maxim.。

* Address: Qu Xiangzhi, Department of Pharmacology, Yanbian Medical College, Yanji

2 提取与分离

将新鲜朝鲜槐干燥树皮 3.5 kg 粉碎,用 95%乙醇回流提取 4 次,将提取液浓缩,得干浸膏 723 g。将干浸膏用热水溶解过滤,除去不溶物,滤液依次用乙醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取 3 次,回收溶剂,得乙醚萃取物 161 g,乙酸乙酯萃取物 18 g,正丁醇萃取物 103 g。其中乙醚部分(13 g)和乙酸乙酯部分(18 g)分别以硅胶拌样,经硅胶柱层析,分别用石油醚-乙酸乙酯系统,氯仿-甲醇系统进行梯度洗脱,重结晶,得 I 5 mg, II 6 mg, III 11.7 mg, IV 200 mg。

3 结构鉴定

I: 白色片状结晶(EtOH), mp 132℃~134℃, Libermann-Burchard 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3424 (OH), 2930 (CH₃), 2849 (CH₂), 1635 (C=C), 1464 (环 CH, 宽), 1045 (仲 C-O)。硅胶 G 薄层层析, 展开剂: 石油醚-乙酸乙酯(4:1), R_f=0.45; 苯-乙酸乙酯(3:1), R_f=0.6。经与文献对照^[1], 其 mp, IR, 及 TLC 的 R_f 值均与 β -谷甾醇一致, 故确定化合物 I 为 β -谷甾醇。

II: 黄色针晶(乙醇), mp 231℃~232℃, 盐酸-镁粉反应呈阳性, FeCl₃ 反应呈阳性, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 266, 213, 330。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3352 (OH), 1659 (conj, C=O), 1618, 1597 (arom, C=C), 1240, 1065 (C-O-C)。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ ppm: 13.04 (1 H, s, C₅-OH), 10.76 (1 H, s, C₇-OH), 9.58 (1 H, s, C_{4'}-OH), 8.32 (1 H, s, C₂-H), 7.36 (2 H, d, J=8.5 Hz, C_{2',6'}-H), 6.81 (2 H, d, J=8.5 Hz, C_{3',5'}-H), 6.46 (1 H, s, C₈-H), 3.74 (3 H, s, C₆-OCH₃)。经与文献对照, 其 mp, UV, IR, ¹HNMR 数据与鸢尾种甙元一致^[2]。故确定 II 为鸢尾种甙元。

III: 无色针晶(甲醇), mp > 290℃, 盐酸-镁粉反应呈阳性。高分辨质谱测定分子量为 284.0723, 分子式为 C₁₆H₁₂O₅。根据其在质谱中的碎片离子峰, 可以找到黄酮类化合物按

(RDA)裂解途径 I 进行裂解的碎片离子峰^[3], EI-MS (m/z): 284 [M⁺], 269 [M-CH₃]⁺, 255 [M-1-CO]⁺, 241 [M-CH₃-CO]⁺, 213 [M-CH₃-2CO]⁺, 167 [A₁ + H]⁺, 166 [A₁]⁺, 118 [B]⁺。¹HNMR (DMSO-d₆) δ ppm: 3.88 (3 H, s, C₇-CH₃), 6.81 (2 H, d, J=8.8 Hz, C_{3',5'}-H), 7.39 (2 H, d, J=8.8 Hz, C_{2',6'}-H), 6.95 (1 H, s, C₈-H), 7.44 (1 H, s, C₅-H), 8.28 (1 H, s, C₂-H), 9.56 (宽峰, C_{6,4'}-OH)。经与文献对照^[4], 其 EI-MS, ¹HNMR 均与 kakkatin 一致, 故确定 III 为 kakkatin。

IV: 无色针晶(乙醇), mp 257℃~259℃, Molish 反应呈阳性, 盐酸-镁粉反应呈阳性, FeCl₃ 反应呈阳性。FAB-MS (m/z) 谱测定分子离子峰为 462 [M⁺], 300 为甙元碎片峰 [A⁺], 301 为甙元加一个质子碎片峰 [A + 1]⁺。UV $\lambda_{\max}$ nm (MeOH): 204, 266, 331。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3365 (OH), 1655 (C=O), 1610, 1580 (arom, C=C), 1278, 1040 (C-O-C)。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ ppm: 3.73 (3 H, s, C₆-OCH₃), 5.45 (1 H, d, J=6 Hz, 葡萄糖端基质子), 6.83 (2 H, d, J=8.8 Hz, C_{3',5'}-H), 7.41 (2 H, d, J=8.8 Hz, C_{2',6'}-H), 6.89 (1 H, s, C₈-H), 8.45 (1 H, s, C₂-H), 9.62 (1 H, s, C_{4'}-OH), 12.94 (1 H, s, C₅-OH)。将 IV 用酸水水解, 经 TLC 和 PC 鉴定甙元为鸢尾种甙元, 糖为葡萄糖。经与文献对照^[2,5], 其 mp, MS, UV, IR, ¹HNMR 数据均与鸢尾种甙一致, 故确定 IV 为鸢尾种甙。

参考文献

- 1 金玉兰, 等. 延边医学院学报, 1992, 15(1): 37
- 2 李应勤, 等. 药学学报, 1986, 21(11): 836
- 3 王宪楷. 天然药物化学. 北京: 人民卫生出版社, 1988. 311
- 4 Michinori K, et al. Chem Pharm Bull, 1975, 23(10): 2449
- 5 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室编译. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981. 553, 670

(1995-12-04 收稿)

Maackia amurensis Ru. r. et Maxim is a deciduous tree of Leguminosae family distributed mainly in Eastern Asia, including Northeastern, Hebei, Neimeggu and Shandong Provinces of China. Its bark has been prescribed as a folk medicine for the treatment of rheumatism, inflammation, ache, gastric disease and bleeding by civil-ians of the Korean nationality. Low polar and polar constituents were isolated from its bark using solvent ex-traction and silica gel column chromatography. The structures of four compounds obtained were identified as β -sitosterol (I), tectorigenin (II), kakkatin (III) and tectoridin (IV) by physical and chemical properties and spectrographic analysis. All four were isolated from this plant for the first time.

岩青兰化学成分的研究

山东中医药大学中药系(济南 250014) 任冬梅* 袁久荣

摘 要 从岩青兰 *Dracocephalum rupestre* 地上部分的乙醇提取物中共分得 6 个化合物,经四谱(UV、IR、MS、NMR)及理化性质测定,分别鉴定为:北美圣草素(I),北美圣草素-7-O- β -D-葡萄糖甙(II),木犀草素(III),木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖甙(IV),熊果酸(V)和三十三烷(VI)。

关键词 岩青兰 北美圣草素 木犀草素 熊果酸

岩青兰 *Dracocephalum rupestre* Hance 系唇形科青兰属植物,广泛分布于我国辽宁、内蒙、河北、山西、青海等地,全草药用可清热消炎、凉血止血,主治外感风热,头痛寒热,喉痛咳嗽,黄疸性肝炎,吐血衄血,痢疾^[1,2]。山西北部民间以此植物蒸后代茶饮,其化学成分的研究未见文献报道,为搞清其活性成分,我们对该植物进行了化学成分研究,从中分离并鉴定了 6 个化合物:北美圣草素(I),北美圣草素-7-O- β -D-葡萄糖甙(II),木犀草素(III),木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖甙(IV),熊果酸(V),三十三烷(VI)。这 6 种化合物均为首次自该种植物中分离得到。

1 仪器和试剂

熔点用 XT₄ 型显微熔点仪测定(温度计未校正),紫外用 UV-3000 紫外分光光度计测定;红外用 Nicolet-750 型红外分光光度计

测定(KBr 压片);质谱用 MAT-711 型质谱仪测定;核磁共振谱用 Varian XR-300 型、Varian XL-300 型核磁共振仪测定,TMS 为内标;薄层层析和柱层析硅胶为青岛海洋化工厂生产;聚酰胺粉为湖南澧县一中试剂厂生产;聚酰胺薄膜为上海试剂四厂生产,药材由山西职工医学院中药教研室提供。

2 提取和分离

岩青兰地上部分 2 kg 以 95% 工业乙醇热回流提取,减压蒸馏回收尽乙醇,依次以石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取。取乙酸乙酯部分 20 g,以聚酰胺 300 g 进行柱层析,用不同浓度乙醇梯度洗脱,等份收集,每份 100 mL。合并第 19~26 流份,含水乙醇重结晶得晶 II;合并第 27~41 流份,再次进行聚酰胺柱层析,不同浓度乙醇梯度洗脱,得晶 IV;合并第 42~49 流份,再次进行聚酰胺柱层析,

* Address: Ren Dongmei, Department of Materia Medical, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan

硕士研究生已毕业,现在山东医科大学药学系植化室工作。