

# 蒙古绣线菊化学成分的研究

中国科学院华南植物研究所(广州 510650) 谢海辉\* 魏孝义 韦璧瑜

**摘要** 从蔷薇科植物蒙古绣线菊 *Spiraea mongolica* Maxim. 中分得6个单体化合物,经化学和光谱分析确定了其中5个成分的结构,它们分别是 $\beta$ -谷甾醇(I)、白桦脂醇(II)、白桦脂酸(III)、白桦脂酸3,5-二羟基肉桂酸酯(IV)和胡萝卜甙(VI)。这些化合物系首次从该植物中得到。

**关键词** 蒙古绣线菊 白桦脂醇 白桦脂酸 白桦脂酸3,5-二羟基肉桂酸酯

蒙古绣线菊 *Spiraea mongolica* Maxim. 性温、味微甘,有生津止渴、治腹水的功效<sup>[1]</sup>。其化学成分尚未见阐明。我们从该植物的乙醇提取物中分得6个结晶,并鉴定了其中5个结构: $\beta$ -谷甾醇(I)、白桦脂醇(II)、白桦脂酸(III)、白桦脂酸3,5-二羟基肉桂酸酯(IV)和胡萝卜甙(VI)。化合物II、III、IV的结构式如图。

## 1 仪器和设备

Serial No.1214型显微熔点仪,温度未校正; Analect RFX-65型红外光谱仪, KBr压片; Finnigan Incos 50型质谱仪, 70eV电离源; Bruker AM-400型核磁共振仪, TMS为内标, Pyridine- $d_5$ 为溶剂; 青岛海洋化工厂产硅胶G和柱层析硅胶。

蒙古绣线菊样品采于甘肃天祝,经中国科学院华南植物研究所林有润研究员鉴定。

## 2 提取和分离

蒙古绣线菊地上部分粗粉2.9kg,用95%乙醇浸泡3次,每次4d,减压回收乙醇得浸膏。浸膏以水溶解,石油醚脱脂,再以乙酸乙酯萃取6次,萃取液经浓缩、活性炭脱色、干燥后得乙酸乙酯提取物22.5g。进行硅胶柱层析,以氯仿-甲醇作梯度洗脱,共收集160流份,每份500ml,合并后分为A、B、C、D、E、F、G7个部分。

B部分再行硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,得晶I; C部分进行硅胶柱层析,石油醚-丙酮梯度洗脱,得晶II和III; D部分以乙酸乙酯热溶,冷却后析出淡黄色沉淀,以乙醇重结晶,得晶IV; E部分以乙醇反复结晶,得晶V; F部分再经硅胶柱层析,氯仿-甲醇梯度洗脱,得晶VI。

## 3 鉴定

晶I:白色片晶(乙醇), mp137°C, 分子式 $C_{29}H_{50}O$ 。I与 $\beta$ -谷甾醇标准品的IR谱叠合,两者共TLC,氯仿-甲醇(19:1)展开,斑点及R<sub>f</sub>值一致,故鉴定I为 $\beta$ -谷甾醇。

晶II:白色针晶(乙醇), mp230~231°C, 分子式 $C_{30}H_{50}O_2$ 。IR $\nu_{max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ): 3400(OH), 1640; MS m/z (%): 442( $M^+$ , 10), 411(27), 234(30), 207(50), 203(75), 189(85), 107(61), 81(100); 与已知样品白桦脂醇共TLC,

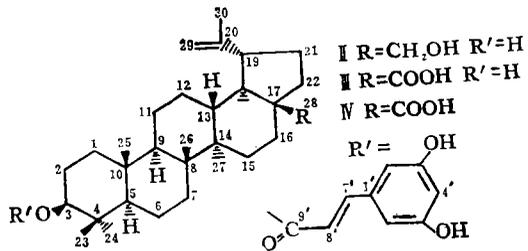


图 化合物II、III、IV的化学结构式

\*Address: Xie Haihui, South China Institute of Botany, Academy of Military Medical Sciences, Guangzhou

氯仿-甲醇(19:1)展开,斑点及 $R_f$ 值一致,因此鉴定Ⅱ为白桦脂醇<sup>[2]</sup>。

晶Ⅲ:白色片晶(乙醇), mp284~286°C, 分子式 $C_{30}H_{48}O_3$ 。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3500~3200(OH), 1680, 1640; MS m/z (%): 456 ( $M^+$ , 30), 438( $M^+-H_2O$ , 15), 423(12), 248(62), 220(26), 207(55), 204(10), 203(25), 189(100), 81(60);  $^1\text{HNMR}$  (pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 4.98, 4.80(各1H, m,  $C_{29}-H$ ), 3.50(1H, dd,  $J_1=8.5\text{Hz}$ ,  $J_2=7.5\text{Hz}$ ,  $C_3-H$ );  $^{13}\text{C NMR}$  (pyridine- $d_5$ ): 见表。与文献<sup>[3]</sup>比较,确定Ⅲ的结构为白桦脂酸。

表 化合物Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ的 $^{13}\text{C NMR}$ 数据(pyridine- $d_5$ , Hz)

C位	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	C位	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
1	39.0(t)	38.5(t)	37.5(t)	21	29.9(t)	30.2(t)	19.0(q)
2	27.6(t)	24.2(t)	28.5(t)	22	37.3(t)	37.5(t)	34.2(t)
3	78.2(d)	80.4(d)	78.6(d)	23	15.6(q)	16.2(q)	23.4(t)
4	39.0(s)	38.2(s)	39.3(t)	24	28.2(q)	28.0(q)	46.1(d)
5	55.5(d)	55.6(d)	140.9(s)	25	16.1(q)	16.3(q)	30.2(t)
6	18.4(t)	18.4(t)	121.7(d)	26	16.1(q)	16.8(q)	12.0(q)
7	34.5(t)	34.5(t)	32.2(t)	27	14.7(q)	14.8(q)	29.5(d)
8	40.8(s)	41.0(s)	32.1(d)	28	178.9(s)	178.8(s)	19.4(q)
9	50.7(d)	50.6(d)	50.4(d)	29	109.4(t)	109.9(t)	19.2(q)
10	37.3(s)	37.2(s)	37.0(s)	30	19.4(q)	19.4(q)	
11	21.0(t)	21.1(t)	21.3(t)	1'		127.0(s)	102.6(d)
12	25.6(t)	25.9(t)	40.0(t)	2'		116.6(d)	75.3(d)
13	38.2(d)	38.4(d)	42.5(s)	3'		147.7(s)	78.1(d)
14	42.5(s)	42.8(s)	56.6(d)	4'		122.0(d)	71.7(d)
15	30.8(t)	31.1(t)	24.5(t)	5'		150.3(s)	78.4(d)
16	32.6(t)	32.8(t)	26.4(t)	6'		115.4(d)	62.8(t)
17	56.3(s)	56.5(s)	56.3(d)	7'		145.6(d)	
18	47.1(d)	47.7(d)	12.2(q)	8'		115.6(d)	
19	49.4(d)	49.6(d)	20.0(q)	9'		167.3(s)	
20	150.6(s)	151.2(s)	36.4(d)				

晶Ⅳ:白色棱晶(乙醇), mp298~300°C, 分子式 $C_{36}H_{54}O_6$ 。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3600~3400(OH), 1697, 1280, 1186( $O=C-O-$ ), 1645( $>C=C<$ ), 1616, 1516, 1452(Ar); MS m/z (%): 618 ( $M^+$ , 5), 438(10), 423(5), 248(3), 204(6), 203(10), 189(34), 180(32), 163(100), 107(17), 81(18);  $^1\text{HNMR}$  (pyridine- $d_5$ )  $\delta$ : 7.70(1H, s,  $C_4'-H$ ), 7.26, 7.25(各1H, s,  $C_2'$ ,  $6'-H$ ), 8.05, 6.71(各1H, d,  $J=15.8\text{Hz}$ ,  $C_7'$ ,  $8'-H$ ), 4.78, 4.96(各1H, m,  $C_{-29}-H$ ), 4.88(1H, dd,  $J_1=11.7\text{Hz}$ ,  $J_2=4.6\text{Hz}$ ,  $C_3-H$ ), 1.81(3H, s,  $C_{30}-H$ ), 1.10(3H, s,  $C_{26}-H$ ), 1.04(3H, s,  $C_{27}-H$ ), 0.94(6H, s,  $C_{23}$ ,  $25-H$ ), 0.79(3H, s,  $C_{24}-H$ );  $^{13}\text{CNMR}$  (pyridine- $d_5$ ): 见表。确定Ⅳ的结构为白桦脂酸3, 5-二羟基肉桂酸酯<sup>[2]</sup>。

晶Ⅴ:白色粉末(乙醇), mp296~298°C, 分子式 $C_{35}H_{50}O_6$ 。IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{CNMR}$ ,

(下转第574页)

乙醇溶液湿法装柱，水洗至无醇味)顶部。洗脱，水洗脱液弃去，继续加入乙醇溶液(20→100)50ml，收集洗脱液，水浴蒸干，残渣加甲醇溶液(90→100)溶解，移入5ml容量瓶中并稀释至刻度，摇匀，作为样品溶液。

3.3 对照品溶液的制备：取80℃干燥至恒重的芍药甙对照品，加甲醇溶液(90→100)制成1.2mg/ml的溶液，作为对照品溶液。

3.4 测定：取上述2种溶液各4μl，分别点于同一含羧甲基纤维素钠为粘合剂的硅胶GF<sub>254</sub>薄层板上展开扫描，由测定的峰面积计算出片剂中含芍药甙的量，结果如表。

3.5 回收率试验：本品以第一批样品作回收试验，1g样品中芍药甙的含量以7.20mg计，加入芍药甙量为7.08mg，与样品液相同操作，测定，结果回收率为99.78%，CV = 3.22% (n = 5)

#### 4 讨论

4.1 本试验，小柱中的吸附剂曾选用硅胶、氧化铝等，前者除去杂质不够理想，后者虽能除去杂质，但对芍药甙吸附力较强，至使过柱后的样品溶液中芍药甙的含量下降。故最后选定大孔树脂GDX104为吸附剂。

4.2 含芍药甙的样品水溶液上柱后，水洗脱液经浓缩加大点样量，展开后测定不含有芍药甙。

4.3 本品经采用10%，20%，30%，50%，95%浓度的乙醇梯度洗脱，结合薄层扫描检测，发现10%、20%乙醇洗脱液中均含有芍药甙，30%以上浓度的乙醇洗脱液中未检出芍药甙，故选用20%乙醇50ml洗脱，即可将柱上的芍药甙全部洗脱。实验表明，在可以将芍药甙全部洗脱的前提下，洗脱液中乙醇的含量越低洗脱后的样品溶液中杂质的含量就越少。

4.4 洗脱芍药甙后的大孔树脂小柱经用95%乙醇50ml洗后再用水100ml冲洗，即可以上第2个样品，不用重新装柱，可以反复使用多次。

4.5 展开剂中含有少量氨水，展层时可使样品中酸性杂质停留在薄层板的原点处，而且可以不用双槽层析缸。

4.6 本品经展开后测定，芍药甙吸收峰后面有一个较大的未知吸收峰，在相对湿度35%左右时，经点样展开，两峰可以达到基线分离。相对湿度过大，则影响分离。故样品点样后，如果相对湿度较大，可将薄层板放在烘箱中80℃烘烤5min，取出后放入干燥器内放冷后再展开，可以达到理想的分离效果。

(1994-04-11收稿)

表 样品中芍药甙含量

批号	含 量 mg			平均 $\bar{x}$	CV%
一	7.51	7.49	7.04	7.20	4.14
	7.23	7.75	7.16		
	7.39	7.10	7.28		
	6.57	6.92	6.93		
	6.90	7.29	7.38		
二	8.12	8.08	7.52	7.93	3.37
	8.17	8.12	7.80		
	7.94	8.15	7.50		
三	7.93	7.64	7.50	7.61	2.48
	7.54	7.55	7.38		
	7.81	7.38	7.73		

(上接第570页)

MS光谱数据与胡萝卜甙一致。晶V结构待定。

致谢：李建刚先生采集植物样品，林有润研究员鉴定，李宝灵副研究员测定EI-MS。

#### 参 考 文 献

- 1 青海生物研究所，编。青藏高原药物图鉴。第一册。西宁：青海人民出版社，1972.228
- 2 李建刚，等。Chinese J Bot 1992, 7(2): 15
- 3 Shaolinchin M, et al. Chem Pharm Bull, 1980, 20(3): 1006

(1993-04-09收稿)

# ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

## Studies on the Chemical Constituents of Aertaihuanqi (*Astragalus altaicus*)

Cheng Jiefei, Wu Jianfei, Azi Guli, et al

Three cycloaitesides were isolated for the first time from the n-BuOH extract of *Astragalus altaicus*. They were identified respectively as cyclosieversioside B, C and A, by FAB-MS, IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ NMR, DEPT,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSEY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  COSEY and hydrolysis.

(Original article on page 563)

## Studies on the Chemical Constituents of Montane Spicebush (*Lindera reflexa*)

Zhang Junzeng, Fang Qicheng

Seven Compounds were isolated from dry Radix of *Lindera reflexa*. They were identified as launobine (I), lindcarpine (II), laulolitsine (III),  $\pm$  pinostrobin (IV),  $\pm$  pinoembrin (V), octacosanoic acid (VI) and  $\beta$ -sitosterol (VII) on the basis of chemical and spectral analyses.

(Original article on page 565)

## Chemical Components of Mongolian Spirala (*Spiraea mongolica*)

Xie Haihui, Wei Xiaoyi, Wei Biyu

Six compounds were isolated for the first time from *Spiraea mongolica* Maxim. (*Rosaceae*) by means of chemical and spectral analysis and comparison with data of literature or authentic samples, 5 of them were identified as  $\beta$ -sitosterol (I), betulin (II), betulinic acid (III), betulinic acid 3, 5-dihydroxy-cinnamate (IV) and daucosterol (VI).

(Original article on page 569)

## Simultaneous Quantitative Determination of Ephedrine and Strychnine in Traditional Chinese Medicine "Joufensan" by HPLC

Chen Fakui, Yoshihiro Kano, et al

A rapid, simple and sensitive method was established for the evaluation of Chinese traditional medicine "Joufensan" by HPLC. Sample of "Joufensan" was extracted by solvent, and the extraction analysed by HPLC using an Inertsil ODS column with a solvent system, acetonitrile-water-phosphoric acid-sodium dodecyl sulfate (38:62:0.1:0.5) at 40°C and UV detector. The new method was reliable for the evaluation of ephedrine and strychnine in "Joufensan".

(Original article on page 571)

## Quantitative Determination of paeonin in "Shuganzhitong Pian" by Macroporous Resin Preseparation-TLC Densitometry Method

Shou Guoxiang, Lu Guibao

A preliminary separation procedure of paeonin in "shuganzhitong pian" by macro-porous resin GDX-104 and its subsequent quantitative determination by double wavelength TLC scanning was developed. Through sample scanning, stability investigation and recovery tests, it reveals that the suggested method was precise and accurate, the results of determination