

绵马贯众化学成分的研究(I)

天津市医药科学研究所(300070) 吴寿金* 杨秀贤 张 丽 张国庆 李德玉

摘 要 从绵马贯众 *Dryopteris crassirhizoma* 的乙醚浸膏中分得 3 种化合物。经理化常数和光谱分析数据鉴定为绵马贯众素 ABBA(dryocrassine, I), 绵马酸 ABA(filixic acid, II) 和白绵马素 AA(albaspidin, III)。化合物 I 和 III 为首次从该植物中分得。

关键词 绵马贯众 绵马贯众素 ABBA 绵马酸 ABA 白绵马素 AA

贯众为常用中药,始载于《神农本草经》,性微寒,味苦,入肝胃经。具有清热解暑、驱虫、止血等功效。贯众的品种极为复杂,在全国称为贯众的有 9 科 17 属 49 种及其变种,均为蕨类植物^[1]。绵马贯众系鳞毛蕨科粗茎鳞毛蕨 *Dryopteris crassirhizoma* Nakai. 的根茎,在我国东北和华北地区作为贯众广泛应用。民间用于驱虫及防治急性感染。近代医学研究证明,具有驱虫、抗菌、抗病毒、抗肿瘤、止血及子宫收缩作用^[1~3]。

关于绵马贯众的化学成分,过去一起认为与欧绵马 *D. filix-mas* 相同,直至 1973 年 Noro 等^[4]从中分离到绵马贯众素(dryocrassine)后,认为与欧绵马的成分有很大区别。但尚缺乏深入研究。此外,绵马贯众尚含有多种三萜化合物,如羊齿烯(fernene)、雁齿烯(filicene)、铁线蕨酮(adianton)、里白烯(diploptene)、里白醇(diplopterol)等^[5]。

从绵马贯众的乙醚浸膏中,不需经国外采用的 MgO 方法处理,直接分离到 3 个结晶单体。经理化常数和红外、核磁共振、质谱分析数据鉴定为: I 为绵马贯众素 ABBA, II 为绵马酸 ABA,和 III 为白绵马素 AA。其中化合物 I、II 为该植物中首次分离到的结晶单体。

1 提取和分离

实验材料采自吉林省长白山区。

将绵马贯众粗粉,用乙醚热回流提取两次,每次 4h 时,过滤,合并两次滤液,浓缩至

流浸膏,放置,析出黄褐色沉淀、抽滤,用乙醚洗涤沉淀,得黄色结晶性粉末。再用乙酸乙酯加热溶解,冷析,过滤,得到黄色结晶和母液二部分。取黄色结晶用丙酮反复重结晶,得化合物 I;另取乙酸乙酯母液部分减压浓缩至干,进行硅胶柱层析,以环己烷-无水乙醇(95:5)洗脱,收集前沿黄色色带部分浓缩至干,再用环己烷-乙酸乙酯(1:1)进行硅胶柱层析,收集洗脱液,每份 20ml,由第 1~4 份得到化合物 II,在第 9~12 份得到化合物 III。

2 鉴定

化合物 I: $C_{43}H_{48}O_{16}$, 丙酮重结晶得 mp 215~218℃ 黄色小板状结晶。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3180(OH), 2960, 2860, 1630(>C=O), 1610(>C=O), 1480, 1200, 1160, 1030; ¹HNMR (90MHz, CDCl₃, TMS 内标) δ ppm: 1.00 (6H, t, 2×-COCH₂CH₂CH₃, J=7Hz), 1.70 (4H, m, 2×-COCH₂CH₂Me, J=7Hz), 3.20 (4H, m, 2×-COCH₂CH₂Me, J=7Hz), 1.58 (12H, s, 4×-CH₃), 2.78 (6H, s, 2×COCH₃), 3.58 (4H, s, 2×-CH₂-), 3.85 (2H, s, -CH₂-), 9.80~18.6 有 10 个羟基峰,加 D₂O 后峰消失; MS m/z: 820(M⁺), 626, 612, 598, 579, 569, 417, 404, 371, 341, 221, 208, 196, 181, 165, 153, 137, 124, 111, 98, 78, 70。以上数据与 dryocrassine 的文献值一致^[6], 因此证明为绵马贯众素 ABBA。

化合物 II: $C_{32}H_{36}O_{12}$, 丙酮重结晶得到黄色针状结晶, mp 164~165℃, IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹:

* Address: Wu Shoujin, Tianjin Institute of Medical and Pharmaceutical Sciences, Tianjin

3160(OH), 2985, 2965, 2930, 2880, 1640(>C=O), 1630(>C=O), 1610(>C=O), 1550, 1480, 1440, 1260, 1200, 1160, 1020; $^1\text{H NMR}$ (90MHz, CDCl_3 , TMS 内标) δppm : 1.00 (3H, t, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J=7\text{Hz}$), 1.45, 1.55 (各 6H, s, $4\times-\text{CH}_3$), 1.70 (2H, m, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Me}$), 2.75 (6H, s, $2\times-\text{COCH}_3$), 3.20 (2H, t, $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Me}$, $J=7\text{Hz}$), 3.55. 3.60 (4H, s, $2\times\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$), 在 10.20 (2H, s), 11.60 (1H, s), 13.10 (1H, s), 16.20 (1H, s), 18.50 (2H, s) 共有 7 个羟基, 加 D_2O 后峰消失; MSm/z : 612 (M^+), 417, 404, 209, 208, 196, 193, 179, 165, 153。以上数据与 filixic acid ABA 文献值一致^[7], 因此证明为绵马酸 ABA。

化合物 **III**: $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_8$, 丙酮重结晶得无色针状结晶, $\text{mp} 167\sim 169^\circ\text{C}$ 。 $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3150 (OH), 2980, 2940, 2880, 1640 (>C=O), 1550, 1480, 1440, 1380, 1340, 1260, 1200, 1160, 1025; $^1\text{H NMR}$ (90MHz, CDCl_3 , TMS 内标) δppm : 1.45, 1.55 (各 6H, s, $4\times-\text{CH}_3$),

2.70 (6H, s, $2\times\text{COCH}_3$)。 3.30, 3.34 (2H, s, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$), 在 10.70 (1H, s), 12.30 (2H, s), 13.10 (1H, s) 共有 4 个羟基, 加 D_2O 后峰消失; MSm/z : 404 (M^+), 371, 334, 221, 209, 197, 196, 193, 181, 168, 153, 139, 137, 126, 112。以上数据与 albaspidin AA 文献值一致^[7], 因此证明为白绵马素 AA。

致谢:核磁共振谱由北京化工研究院代测;质谱由中国医学科学院药物研究所代测;红外光谱由本所分析室代测,特此一并致谢。

参考文献

- 1 全国澄清中药材混乱品种贯众科研协作组. 中国药学会庆祝建会 80 周年学术会议论文集. 北京:中国药学会, 1987. 31-A-9
- 2 江苏新医学院. 中药大辞典(上册). 上海:上海人民出版社, 1975. 1484
- 3 李德华, 等. 中草药, 1986, 17(5): 14
- 4 Noro Y, et al. Phytochemistry, 1973. 12: 1491
- 5 上田博之. 医学中央杂志(日), 1964(198): 686; 1967, (225): 330; 1970(259): 93
- 6 Widen C J, et al. Acta Chem Scand B29, 1975: 859
- 7 久田末雄, 等. 药学杂志(日), 1972, 92(9): 1124

(1995-10-06 收稿)

绿绒蒿属植物生物碱成分的研究[△]

II. 美丽绿绒蒿生物碱的研究

中国科学院西北高原生物研究所(西宁 810001) 王恒山 丁经业

绿绒蒿属植物作为藏药一直被广泛使用,且资源丰富,有广阔的开发利用前景。前文报道了从五脉绿绒蒿中分离出 amurine 和 O-methylflavinantine 两种生物碱^[1]。美丽绿绒蒿的化学研究尚未见报道。我们从采自云南省德钦县白马雪山的美丽绿绒蒿 *Meconopsis speciosa* Prain 中分得两种生物碱,经光谱分析鉴定为 amurine (I) 和 reframoline (II)。还得到 β -谷甾醇 (III)。还有两种生物碱的结构正在鉴定。生物碱 II 属于异杷文(Isopavine)类型,此类型生物碱首次从该属植物中得到。I 和 II 的化学结构见图。

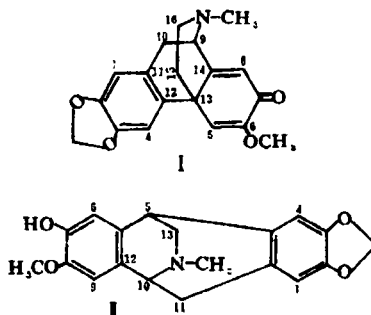


图 I 和 II 的化学结构式

[△] 国家自然科学基金项目