

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 civilians of the Korean nationality. Low polar and polar constituents were isolated from its bark using solvent extraction 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 Medica, 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。

得晶 I；合并第 76~84 流份，进行常压硅胶柱层析，氯仿-甲醇梯度洗脱，氯仿洗脱液得晶 V，70% 甲醇洗脱液得晶 III。石油醚部分进行硅胶常压柱层析，石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱，等份收集。每份 100 mL，其 22~58 份再次进行硅胶柱层析，得晶 VI。

3 鉴定

晶 I：白色针状结晶（无水乙醇），mp 258℃~261℃，盐酸-镁粉反应紫红色，示为黄酮类化合物。Molish 反应阴性，示为甙元。紫外光谱及加位移试剂后的数据见表 1。EI-MS m/z (%)：288(72, M^+)，287(36, $M^+ - 1$)，153(100)，136(55)。 1H -NMR(DMSO- d_6) δ ppm：6.74~6.87(3 H, m, $C_{2',5',6'}-H$)，5.88(2 H, s, $C_{6,8}-H$)，5.38(1 H, dd, $J=11.7, 2.7$ Hz, C_2-H)，3.16(1 H, dd, $J=11.7, 16.8$ Hz, C_3-H)，2.67(2 H, dd, $J=2.7, 16.8$ Hz, C_3-H)。 ^{13}C NMR 数据见表 2。与文献一致^[3]。

因此确定晶 I 为 5,7,3',4'-四羟基二氢黄酮（北美圣草素）。

晶 II：白色针状结晶（含水乙醇），mp 157℃~161℃，盐酸-镁粉反应紫红色，示为黄酮类化合物。Molish 反应阳性，示为甙类。常法酸水解后，所得糖经纸层析鉴定为葡萄糖。紫外光谱及加位移试剂后的变化见表 1。FAB-MS m/z (%)：451(100, $M^+ + 1$)，289(86, 甙元+1)。 1H -NMR(DMSO- d_6) δ ：6.75~6.89(3 H, m, $C_{2',5',6'}-H$)，6.14(2 H, m, $C_{6,8}-H$)，5.41(1 H, dd, $J=11.7, 3.0$ Hz, C_2-H)，4.97(1 H, d, $J=7.2$ Hz, C_1-H)。3.20~3.47(糖基质子信号)，3.16(1 H, dd, $J=11.7, 17.4$ Hz, C_3-H_a)，2.68(2 H, dd, C_3-H_b)。 ^{13}C -NMR 数据见表 2。确定晶 II 为 5,7,3',4'-四羟基二氢黄酮-7-O- β -D-葡萄糖甙（北美圣草素-7-O- β -D-葡萄糖甙）。 ^{13}C - 1H COSY 和 1H - 1H COSY 谱进一步证实了此结构。

表 1 紫外光谱(mm)

	晶 I	晶 II	晶 III	晶 IV
MeOH	287,320	283,320	255,269,350	256,268,368
NaOMe	246,325	289,345	266,398	267,406
NaOAc	250,294,325	286,330	272,378	264,410
NaOAc/H ₃ BO ₃	290,330	286,320	262,370	264,368
AlCl ₃	224,236,309	306,380	273,336,418	274,298,430
AlCl ₃ /HCl	223,309	306,380	275,294,384	274,360,384

表 2 化合物 I 和 II 的 ^{13}C NMR 化学位移(δ ppm)

C 位	I	II	C 位	I	II
2	78.4		1'	129.3	129.1
3	42.1	42.2	2'	114.2	114.4
4	196.1	197.0	3'	145.1	145.1
5	163.3	162.7	4'	145.6	145.7
6	95.7	96.4	5'	115.2	115.3
7	166.4	165.0	6'	117.9	118.0
8	94.9	95.4	1''		99.5
9	162.7	162.6	2''		73.0
10	101.7	103.2	4''		69.5
			5''		76.3
			6''		60.6

晶 III：黄色针状结晶（无水乙醇），mp > 320℃。盐酸-镁粉反应阳性，示为黄酮类化合物。Molish 反应阳性，示为甙元。紫外光谱数据见表 1。EI-MS m/z (%)：286(100, M^+)，

258(48, $M^+ - CO$)，153(62)，134(28)。 1H NMR(DMSO- d_6) δ ppm：6.20(1 H, s, C_6-H)，6.46(1 H, s, C_3-H)，6.69(1 H, s, C_8-H)，6.90(1 H, d, C_5-H)，7.43(2 H, m, $C_{2',6'}-H$)。晶 III 与标准品木犀草素共薄层展开，Rf 值一致。确定晶 III 为 5,7,3',4'-四羟基黄酮（木犀草素）。

晶 IV：黄色针状结晶（无水乙醇），mp 257℃~259℃。盐酸-镁粉反应橙色，示为黄酮类化合物。Molish 反应阳性，示为甙类。常法酸水解后，所得糖经纸层析鉴定为葡萄糖。紫外光谱数据见表 1。EI-MS m/z (%)：分子离子峰未见。286(70, 甙元分子离子峰)，258(38)，153(63)。 1H -NMR(DMSO- d_6) δ ppm：6.45(1 H, d, C_6-H)，6.76(1 H, s, C_3-

H), 6.79(1 H, d, C₈-H), 6.92(1 H, m, C₅-H), 7.44(2 H, m, C_{2',6'}-H), 5.09(1 H, d, J=6.9 Hz, C₁-H), 3.1~3.7(葡萄糖基质子信号)。与标准品木犀草素-7-O-葡萄糖甙共薄层展开, R_f 值一致。确定晶 IV 为 5,7,3',4'-四羟基黄酮-7-O-β-D-葡萄糖甙(木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖甙)。

晶 V: 白色结晶, mp277℃~279℃, 其 IR、EI-MS、¹H, ¹³CNMR 与文献^[4]报道的熊果酸一致, 确定晶 V 为熊果酸。

晶 VI: 白色鳞片状结晶, mp69℃~71℃。易溶于石油醚、氯仿、苯。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 2910, 2850, 1460, 为饱和碳氢化合物的吸收, EI-MS m/z(%): 464(2.2, M⁺), 并呈现出-CH₂-递减的碎片离子峰。¹HNMR, ¹³CNMR 均显示出饱和碳氢化合物的特征。确定晶 VI 为三十三烷。

致谢: 红外光谱由本院天然药物研究室测定; 核磁共振谱由北京医科大学天然药物及仿生药物国家重点实验室测定; 部分核磁共振谱由北京中医药大学中心实验室测定; EIMS 由兵器工业部第五三研究所测定; FABMS 由中国人民解放军军事医学科学院仪器测试中心测定。

参考文献

- 1 中科院中国植物志编委会. 中国植物志. 65 卷 2 分册. 北京: 科学出版社, 1977. 378
- 2 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海人民出版社, 1977. 1347
- 3 Harborne J B, et al. The Flavonoides; Advances in Research. Chapman and Hall Ltd, 1982. 158
- 4 龚运淮. 天然有机化合物的¹³C 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科学出版社, 1986. 132

(1995-11-22 收稿)

悬钩子蔷薇果的开发研究

秦岭植物开发研究所(凤县 721703) 陈 冲
上海医药工业研究院 罗思齐

悬钩子蔷薇果 *Rosa rubus* 民间作为食用野果, 历史悠久, 资料报道可作果酱, 酿酒等。(西北植物研究所. 秦岭植物志. 第一卷. 第 2 册. 北京: 科学出版社, 1974. 573)。我们对其粗提物做了成分分析和药理实验, 证明有增强耐缺氧, 抗疲劳的功效, 且无毒, 可作为抗衰老保健品的开发利用。

1 材料、仪器和设备

1.1 悬钩子蔷薇果: 采于秦岭西段南坡凤县三岔乡石山坪, 标本经西北植物研究所杨金祥先生鉴定为蔷薇科蔷薇属的悬钩子蔷薇 *R. rubus* Lévl et Vant.。

1.2 动物: ICR/JCR 小鼠。

1.3 仪器和设备: 日立 835-50 型氨基酸分

析仪。K-500 搪玻璃反应釜, JN-500 不锈钢真空浓缩罐, BMS 16/450-25 板框压滤机。

2 方法和结果

2.1 粗提物制备: 取悬钩子蔷薇果 100 kg, 除去果柄等杂质, 清洗干净, 手工破碎筛除种子, 置 500 L 搪玻璃反应釜中加水 200 kg, 50℃温浸 3 次, 每次 2 h。浸出液经板框压滤机压滤, 滤液置真空浓缩罐内浓缩成密度为 1.25 的浸膏, 每毫升相当于 5 g 悬钩子蔷薇果。

2.2 成分分析

2.2.1 氨基酸分析: 酸解氨基酸以 6 mol/L 盐酸水解后测定; 色氨酸以 4.2 mol/L 氢氧化钠水解测定; 胱氨酸以过甲酸氧化法处理