



# 蒙古沙冬青的化学成分

冯文娟<sup>1,2</sup>, 欧阳发<sup>2</sup>, 苏亚伦<sup>2</sup>, 李进<sup>\*</sup>, 吉腾飞<sup>2\*</sup>

(1. 新疆珍稀濒危物种保护生物学实验室新疆师范大学 生命科学学院, 新疆 乌鲁木齐 830054

2 中草药物质基础与资源利用 教育部重点实验室 中国医学科学院 & 北京协和医学院 药物研究所, 北京 100050)

[摘要] 目的: 研究蒙古沙冬青地上部分的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶色谱和高效液相制备色谱等技术对其化学成分进行分离纯化, 通过理化性质和波谱数据鉴定。结果: 从蒙古沙冬青的地上部分分离鉴定了 9 个化合物, 分别为: (+)-maackiain (1), 短叶苏木酚 (2), 7-羟基-4'-甲氧基异黄酮 (3), 大豆苷元 4', 7-二葡萄糖苷 (4), 染料木素 4', 7-二葡萄糖苷 (5), isolupabigenin (6), 芒柄花苷 (7),  $\beta$ -谷甾醇 (8),  $\beta$ -胡萝卜苷 (9)。结论: 化合物 2-4~6 为首次从该属植物中分离得到。

[关键词] 蒙古沙冬青; 沙冬青属; 化学成分

蒙古沙冬青 *Ammopiptanthus mongolicus* (Maxim.) Cheng f 为豆科蝶形花亚科沙冬青属植物, 是亚洲中部荒漠特有的常绿阔叶灌木, 适应干旱寒冷的恶劣生长环境, 主要分布在内蒙古西部荒漠<sup>[1]</sup>。蒙古沙冬青作为蒙药之一, 其叶子煮水服用可以治疗肺病、咳嗽、咳痰、腹痛; 枝叶入药, 能祛风、活血、止痛、外用主治冻疮、慢性风湿性关节炎等<sup>[2]</sup>。文献报道蒙古沙冬青的主要成分是生物碱类和异黄酮类<sup>[3-4]</sup>。本研究在前期抗糖尿病药物的研究中发现蒙古沙冬青的乙醇提取物具有良好的体内降血糖活性, 为明确其有效成分, 作者对蒙古沙冬青进行了初步的化学研究, 并从中分离得到 9 个化合物。

## 1 材料

XT4-100 显微熔点测定仪 (温度未校正), Agilent 1100 系列 LC/MSD Trap-SP 型质谱仪, Varian Inova-500 MERCURY-300 核磁共振波谱仪。薄层色谱用硅胶 GF<sub>254</sub> (青岛海洋化工有限公司), 薄层用聚酰胺薄膜 (浙江台州市路桥四青生化材料厂), 柱

色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工有限公司), 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司), 所用试剂均为分析纯。

蒙古沙冬青药材于 2009 年 8 月采自中国科学院新疆吐鲁番沙漠植物园, 由新疆师范大学生命科学学院李进副教授鉴定, 标本现存于中国医学科学院药物研究所本实验室。

## 2 提取与分离

蒙古沙冬青干燥地上部分 2.12 kg 粉碎成粗粉, 用 6 倍量 95% 乙醇加热回流提取 4 次, 过滤, 回收乙醇, 得乙醇提取部位 280.0 g 用 5 倍量水加热回流提取 2 次, 过滤, 蒸干, 得水提部位 108 g

取 100 g 95% 乙醇提取部位, 进行减压柱色谱, 分别以石油醚、氯仿、梯度氯仿-甲醇、乙醇及甲醇洗脱, 得到 8 个部位。氯仿-甲醇 (50:1) 洗脱部位 31.5 g 经过反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 得到化合物 1 (15 mg), 2 (117 mg), 3 (18 mg); 乙醇洗脱部位 (20.0 g) 经过中压柱色谱、HPLC 色谱法分离纯化得到化合物 4 (8 mg), 5 (23 mg), 6 (100 mg), 7 (120 mg); 氯仿洗脱部位 18.4 g 经过硅胶柱色谱得到化合物 8 (15 mg), 9 (20 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末。ES/MS  $m/z$  285 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMF-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz)  $\delta$  7.36 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-1), 6.72 (1H, s, H-7), 6.54 (1H, dd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, H-2), 6.43

[稿件编号] 20110120011

[基金项目] 国家科技重大专项综合平台-天然产物化学研究 (2009ZX09311-004)

[通信作者] \* 李进, 副教授, 研究方向为资源植物化学, Tel (0991) 4332325, E-mail xjlijit@sina.com.cn \* 吉腾飞, 副研究员, 研究方向为天然药物化学, Tel (010) 63165327, E-mail jit@imm.ac.cn

[作者简介] 冯文娟, Tel 15210682920, E-mail fwenjuan1985@sina.com.cn



(1H, s, H-10), 6.41 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-4), 5.91 (2H, d,  $J = 7.5$  Hz, -O-CH<sub>2</sub>-O-), 5.47 (1H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-11a), 4.22 (1H, dd,  $J = 11.1, 5.0$  Hz, H-6 $\alpha$ ), 3.53 (1H, t,  $J = 11.0$  Hz, H-6 $\beta$ ), 3.47 (1H, m, H-6 $\alpha$ )。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)  $\delta$  157.0 (C-3), 156.6 (C-4a), 154.2 (C-10a), 148.1 (C-9), 141.7 (C-8), 132.1 (C-1), 118.0 (C-6b), 112.5 (C-11b), 109.6 (C-2), 104.7 (C-7), 103.5 (C-4), 101.2 (C-O-CH<sub>2</sub>-O-), 93.8 (C-10), 78.4 (C-11a), 66.4 (C-6), 44.7 (C-6a)。根据以上数据并结合文献 [5], 鉴定化合物 **1** 为 (+)-macleodins。

化合物 **2** 黄色针状结晶。负离子 ESI-MS  $m/z$  247 [M - H]<sup>-</sup>, 495 [2M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz)  $\delta$  10.80 (1H, brs, OH-5), 10.08 (1H, brs, OH-6), 9.82 (1H, brs, OH-4), 7.28 (1H, s, H-7), 3.18 (2H, m, H<sub>2</sub>-10), 2.49 (2H, m, H<sub>2</sub>-9)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)  $\delta$  195.65 (C-4), 160.66 (C-5), 149.37 (C-7), 145.11 (C-4'), 144.33 (C-9), 141.52 (C-2), 140.21 (C-3), 115.62 (C-3'), 113.35 (C-2'), 108.07 (C-6'), 33.11 (C-3'), 23.94 (C-3)。上述波谱数据与文献 [6] 一致, 故鉴定化合物 **2** 为短叶苏木酚 (brevifolin)。

化合物 **3** 白色粉末。ESI-MS  $m/z$  269 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz)  $\delta$  10.78 (1H, s, OH-7), 8.33 (1H, s, H-2), 7.96 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5), 7.49 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2', 6'), 6.92 (1H, s, H-8), 6.86 (1H, s, H-6), 6.98 (2H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-3', 5'), 3.77 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-4')。根据以上数据鉴定化合物 **3** 为 7-羟基-4'-甲氧基异黄酮 (7-hydroxy-4'-methoxyisoflavanone)。

化合物 **4** 白色粉末。ESI-MS  $m/z$  601 [M + Na]<sup>+</sup>, 577 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$  8.44 (1H, s, H-2), 8.04 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-5), 7.51 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2', 6'), 7.23 (1H, s, H-8), 7.15 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.2$  Hz, H-6), 7.08 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3', 5'), 5.10 (1H, t, 7-O-glcH-1'), 4.90 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, 4'-O-glcH-1'')。以上数据与文献 [7] 基本一致, 鉴定化合物 **4** 为大豆苷元 4', 7-二葡萄糖苷 (daidzein 4', 7-diglycoside)。

化合物 **5** 白色粉末。ESI-MS  $m/z$  595 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$  12.88 (1H, s, OH-5), 8.48 (1H, s, H-2), 7.51 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2', 6'), 7.09 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3', 5'), 6.72 (1H, s, H-8), 6.47 (1H, s, H-6), 5.06 (1H, d,  $J = 5.5$  Hz, 7-O-glcH-1'), 4.90 (1H, d,  $J = 6.5$  Hz, 4'-O-glcH-1'')。以上数据与文献 [8-9] 基本一致, 鉴定化合物 **5** 为染料木素 4', 7-二葡萄糖苷 (genistein 4', 7-diglycoside)。

化合物 **6** 淡黄色结晶。正离子 ESI-MS  $m/z$  429 [M + Na]<sup>+</sup>, 负离子 ESI-MS  $m/z$  405 [M - H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  13.02 (1H, s, OH-5), 9.65 (1H, s, OH-7), 8.42 (1H, s, OH-4'), 8.23 (1H, s, H-2), 7.37 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 7.30 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.8$  Hz, H-6'), 6.91 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.38 (1H, s, H-6), 5.39 (1H, brt,  $J = 6.9$  Hz, H-2''), 5.26 (1H, brt,  $J = 6.9$  Hz, H-2'''), 3.45 (2H, d,  $J = 7.2$  Hz, H<sub>2</sub>-1''), 3.38 (2H, d,  $J = 6.9$  Hz, H<sub>2</sub>-1'''), 1.81 (3H, s, H<sub>3</sub>-4''), 1.74 (3H, s, H<sub>3</sub>-4'''), 1.72 (3H, s, H<sub>3</sub>-5''), 1.66 (3H, s, H<sub>3</sub>-5''')。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$  181.34 (C-4), 160.72 (C-5), 160.59 (C-7), 155.07 (C-4'), 154.71 (C-9), 152.74 (C-2), 135.02 (C-3), 134.91 (C-3'), 130.58 (C-2'), 128.20 (C-6'), 127.16 (C-3'), 123.50 (C-3), 122.93 (C-1'), 121.53 (C-2''), 121.13 (C-2'''), 115.96 (C-5), 106.22 (C-6), 105.27 (C-10), 99.62 (C-8), 29.81 (C-1''), 25.78 (C-4'', 4'''), 21.57 (C-1''), 17.89 (C-5'', 5''')。上述<sup>1</sup>H-NMR数据与文献 [10] 一致, 综合以上光谱数据, 鉴定化合物 **6** 为 isolupalbigenin。

化合物 **7** 白色针状结晶。mp 213 ~ 216 °C。ESI-MS  $m/z$  453 [M + Na]<sup>+</sup>, 431 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz)  $\delta$  8.42 (1H, s, H-2), 8.04 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-5), 7.51 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2', 6'), 7.22 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-8), 7.13 (1H, dd,  $J = 8.7, 2.1$  Hz, H-6), 6.98 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3', 5'), 3.77 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 5.42 (1H, d,  $J = 4.5$  Hz, 7-O-glcH-1'')。根据以上数据并结合文献 [11-12], 鉴定化合物 **7** 为芒柄花苷 (ononin)。



化合物 8 无色针状结晶。mp 139~ 140 °C。与 β 谷甾醇标准品共薄层, TLC 中 R<sub>f</sub> 值及显色行为一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 8 为 β 谷甾醇 (β-sitosterol)。

化合物 9 白色粉末。mp 282~ 285 °C。与 β 胡萝卜苷标准品混合点样, TLC 中 R<sub>f</sub> 值及显色行为一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 9 为 β 胡萝卜苷 (β-daucosterol)。

[参考文献]

[ 1 ] 刘果厚. 阿拉善荒漠特有植物沙冬青濒危原因的研究 [ J ]. 植物学报, 1998, 18(3): 341

[ 2 ] 王庆锁, 李勇. 珍惜濒危植物沙冬青研究概况 [ J ]. 生物多样性, 1995, 3(3): 154.

[ 3 ] 潘伯荣, 葛学军. 我国沙冬青属植物保护生物学研究和保护实践的回顾与展望 [ C ]. 第六届全国生物多样性保护与持续利用研讨会论文集, 2004: 376

[ 4 ] 田晓明, 陈世忠, 屠鹏飞, 等. 沙冬青地上部分的化学成分研究 [ J ]. 中国中药杂志, 2008, 33(19): 2204

[ 5 ] Swapan K, Chaudhuri Huang L, et al. Isolation and structure identification of an active and strand scission agent (+) 23, 42

dihydroxy-28, 92n ethylene dixy pterocapan [ J ]. J Nat Prod 1995, 58(12): 1969

[ 6 ] 沙东旭, 刘英华, 王龙顺, 等. 叶下珠化学成分的研究 [ J ]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(3): 177.

[ 7 ] Junei K, Inji, Junichi F, unsawa Junko Baba. Studies on the constituents of *Pueraria lobata*. III (1) Isoflavonoids and related compounds in the roots and the volatile stems [ J ]. Chem Pharm Bull 1987, 35(12): 4849.

[ 8 ] Watanabe K, K Inji J, Nohara T. Three new isoflavonoid glycosides from *Lupinus luteus* and *L. polyphyllus arboreus* [ J ]. Chem Pharm Bull 1993, 41(2): 396

[ 9 ] 唐于平, 楼凤昌, 马雯. 槐果皮中的异黄酮甙类成分 [ J ]. 中国药科大学学报, 2001, 32(30): 188

[ 10 ] Tahara S, Katagiri Y, Ingham J et al. Prenylated flavonoids in the roots of yellow Lupin [ J ]. Phytochemistry 1994, 36(5): 1269.

[ 11 ] 黄文哲, 段金殿, 李正亮. 怀槐的化学成分研究 [ J ]. 中国药科大学学报, 2000, 31(1): 8.

[ 12 ] 马强, 雷海民, 周玉新. 红车草化学成分的研究 [ J ]. 中国药理学杂志, 2005, 40(17): 1058.

## Chemical constituents of *Ammopiptanthus mongolicus*

FENG Wenjuan<sup>1,2</sup>, OU YANG Fa<sup>2</sup>, SU Yalan<sup>2</sup>, LI Jinfeng<sup>1</sup>, JI Tengfei<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Life Sciences and Chemistry, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China;

<sup>2</sup> Key Laboratory of Bioactive Substances and Resources Utilization of Chinese Herbal Medicine (Ministry of Education) Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Beijing 100050, China)

[ Abstract ] **Objective** To study the chemical constituents of aerial parts of *Ammopiptanthus mongolicus*. **Method** Isolation and purification were carried out on silica gel, Sephadex LH20 and HPLC column chromatography. The structures of the compounds were identified by physicochemical properties and spectral analysis. **Result** Nine compounds were isolated and identified as (+) 2-maackiain (1), brevifolin (2), 7-hydroxy-2-(2-methoxy) isoflavanone (3), daidzein-4-O-β-D-glucoside (4), genistein-4-O-β-D-glucoside (5), isolupalbinin (6), ononin (7), β-sitosterol (8), β-daucosterol (9). **Conclusion** Compounds 2-4~6 were obtained from the genus *Ammopiptanthus* for the first time.

[ Key words ] *Ammopiptanthus*, *Ammopiptanthus mongolicus*, chemical constituents

doi 10.4268/cjmm.20110821

[责任编辑 丁广治]