

1999,30(3):167.
[9] S F Fonseca, J D P Campello, L E S Barataa, et al. ¹³C NMR spec-

tral analysis of lignans from *Araucariaangustifolia*. *Phytochemistry*,
1978,17(3):499.

Studies on chemical constituents in bark of *Larix olgensis* var. *koreana*

YANG Bao-hua, ZHANG Wei-dong, GU Zheng-bing, LI Ting-zhao, ZHANG Chuang, ZHOU Yun
(College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents in bark of *Larix olgensis* var. *koreana*. **Method:** The compounds were isolated with silica gel column chromatography and their structures were elucidated on the basis of spectral analysis (IR, EIMS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR). **Result:** Eight compounds were isolated and identified as isopimaric acid (), β -sitosterol (), 24 R, 50 α -stigmast-3,6-dione (), larixol (), ferulic acid (), lariciresinol (), secroisolariciresinol () and isolariciresinol (). **Conclusion:** All the compounds were isolated from this plant for the first time.

[Key words] *Larix olgensis* var. *koreana*; isopimaric acid; larixol; lariciresinol

[责任编辑 李 禾]

紫花野芝麻化学成分研究

邓雁如¹, 丁 兰², 武水仙¹, 汪汉卿^{1*}

(1. 中国科学院 兰州化学物理研究所 OSSO 国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 西北师范大学 生命科学学院, 甘肃 兰州 730070)

[摘要] **目的:** 研究紫花野芝麻的化学成分。 **方法:** 色谱等方法分离纯化, 理化性质和光谱分析法鉴定化学成分。 **结果:** 分离并鉴定了 6 个化合物, 分别为水龙骨科素 (polypodine B) (), 5-OH-8-epiloganin (), shanzhiside methyl ester (), liriodendrin (), 槲皮苷 (quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside, quercitroside) (), 尿苷 (uridine) ()。 **结论:** liriodendrin 为首次从野芝麻属植物中分得, 其余化合物为首次从该植物中得到。

[关键词] 紫花野芝麻; 环烯醚萜苷; 木脂素双糖苷

[中图分类号] R 284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-5302(2005)04-0272-03

紫花野芝麻 *Lamium maculatum* L. var. *kansuense* G. Wu. et Hsuan 系唇形科野芝麻属植物, 多年生草本, 在我国主要分布于甘肃省境内^[1]。前文已经报道了从采自于甘肃漳县的紫花野芝麻中分离鉴定的 10 个化学成分^[2], 本研究继续报道所分离鉴定的其他 6 个化学成分。

1 材料和仪器

PHMK 显微熔点仪 (温度计未校正), Nicolet Impact 400 型红外分光光度计, INOVA-400 型核磁共振仪 (TMS 为内标)。薄层色谱硅胶 H60, 柱色谱硅

胶均为青岛海洋化工厂生产, 大孔吸附树脂 D-101 购自天津市友昌工贸公司。药材于 2000 年 8 月采自甘肃省漳县, 经兰州医学院药理学张永红博士鉴定为 *L. maculatum* var. *kansuense* 全草, 标本现保存于中国科学院兰州化学物理研究所植物标本室。

2 提取分离

紫花野芝麻全草 6.5 kg, 阴干后粉碎, 用 30 倍量 95% 乙醇渗滤提取 3 次, 再用 75% 乙醇渗滤提取 2 次, 滤液减压浓缩, 得浸膏 600 g, 用水混悬后, 分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。将正丁醇部分 400 g, 用大孔吸附树脂除糖后, 进行硅胶柱色谱, 氯仿、氯仿-甲醇 (100:1~2:1) 梯度洗脱, 得到化合物

[收稿日期] 2003-10-15

[通讯作者] *汪汉卿, Tel: (0931) 8278319

• 272 •

(15 mg), (500 mg), (100 mg), (20 mg), (30 mg), (4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 白色粉末(甲醇), mp 252 ~ 254。¹H-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 3.92(1H, H-2), 3.97(1H, H-3), 5.86(1H, d, *J* = 2.8 Hz, H-7), 3.11(1H, H-9), 2.39(1H, H-17), 3.30(1H, H-22); 0.88(3H, s, 18-CH₃), 0.90(3H, s, 19-CH₃), 1.11(3H, s, 21-CH₃), 1.12(3H, s, 26-CH₃), 1.18(3H, s, 27-CH₃)。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 34.1(C-1), 68.3(C-2), 70.4(C-3), 36.2(C-4), 80.5(C-5), 202.6(C-6), 120.7(C-7), 167.3(C-8), 38.8(C-9), 45.7(C-10), 22.6(C-11), 32.4(C-12), 48.1(C-13), 84.9(C-14), 31.6(C-15), 21.5(C-16), 50.6(C-17), 17.0(C-18), 18.0(C-19), 77.9(C-20), 21.0(C-21), 78.6(C-22), 27.5(C-23), 42.6(C-24), 71.8(C-25), 29.0(C-26), 29.4(C-27)。 ¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献基本一致^[3], 故确认其结构为水龙骨素(polypodine B)。

化合物 白色粉末(甲醇)。IR (KBr) cm⁻¹: 3 320(羟基), 1 700(酯羰基), 1 655(烯醚键), 1 602, 1 378, 1 266, 1 070, 872。¹H-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 5.56(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-1), 7.39(1H, s, H-3), 2.46(1H, dd, *J* = 13.6, 6.7 Hz, H_a-6), 1.93(1H, dd, *J* = 13.6, 5.6 Hz, H_b-6), 2.51(1H, dd, *J* = 10.4, 2.0 Hz, H-9), 0.86(3H, d, *J* = 7.2 Hz, 10-CH₃), 3.68(3H, s, COOCH₃), 4.46(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1', Gc)。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 94.1(C-1), 151.5(C-3), 114.0(C-4), 70.1(C-5), 46.5(C-6), 75.9(C-7), 40.1(C-8), 50.3(C-9), 13.5(C-10), 165.7(C-11), 50.8(-OCH₃); Gc, 98.9(C-1'), 70.1(C-2'), 75.9(C-3'), 69.5(C-4'), 77.3(C-5'), 61.2(C-6')。以上数据经与文献对照^[4], 确定其结构为环烯醚萜苷(5-OH-8-epiloganin)。

化合物 白色粉末(甲醇)。 ¹H-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 5.44(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-1), 7.33(1H, s, H-3), 2.92(1H, m, H-5), 4.11(1H, m, H-6), 2.34(1H, dd, *J* = 13.2, 6.0 Hz, H_a-7), 1.84(1H, dd, *J* = 13.2, 6.4 Hz, H_b-7), 2.46(1H, dd, *J* = 11.6, 1.6 Hz, H-9), 1.25(3H, s, 10-CH₃), 4.56(1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-1', Gc)。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 92.7(C-1), 151.0(C-3), 109.5(C-4), 39.6(C-5), 74.9(C-6), 49.8(C-7),

76.9(C-8), 49.9(C-9), 24.6(C-10), 167.1(C-11), 51.2(OCH₃); Gc, 97.9(C-1'), 73.0(C-2'), 76.7(C-3'), 69.9(C-4'), 77.2(C-5'), 61.0(C-6')。以上数据经与文献对照^[5], 确定其结构为环烯醚萜苷(shanzhiside methyl ester)。

化合物 白色针晶(甲醇), mp 259 ~ 261。IR (KBr) cm⁻¹: 3 394(羟基), 2 926, 2 864, 1 594, 1 507, 1 464, 1 234, 1 130, 1 068, 894。FAB-MS *m/z*: 765[M + Na]⁺, 603[M - 162 + Na]⁺, 441[M - 162 - 162 + Na]⁺。 ¹H-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 6.64(4H, s, H-2, H-6, H-2', H-6'), 4.66(2H, d, *J* = 4.0 Hz, H-7, H-7'), 3.04(2H, m, H-8, H-8'), 4.20(2H, dd, *J* = 12.4, 6.8 Hz, H_a-9, H_b-9'), 3.83(2H, dd, *J* = 12.4, 3.2 Hz, H_b-9, H_b-9'), 3.74(12H, s, 3, 5, 3', 5' -OCH₃), 4.91(2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1'', H-1''', Gc)。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 133.6(C-1, C-1'), 104.1(C-2, C-2'), 152.6(C-3, C-3'), 137.0(C-4, C-4'), 152.6(C-5, C-5'), 104.1(C-6, C-6'), 85.0(C-7, C-7'), 53.6(C-8, C-8'), 71.3(C-9, C-9'); Gc, 102.6(C-1'', C-1'''), 74.1(C-2'', C-2'''), 76.4(C-3'', C-3'''), 69.8(C-4'', C-4'''), 77.2(C-5'', C-5'''), 60.8(C-6'', C-6''')。以上数据与文献对照^[6], 确定其结构为木脂素双糖苷化合物(liriodendrin)。

化合物 黄色粉末(甲醇), mp 182 ~ 184。¹H-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 6.18(1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-6), 6.42(1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-8), 7.84(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 7.50(1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5'), 8.04(1H, dd, *J* = 8.8, 2.0 Hz, H-6'), 12.65(1H, s, 5-OH), 10.85(1H, s, 7-OH), 10.17和9.77(each 2H, s, 3'-OH, 4'-OH), 5.18(1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-1'', Rha), 0.95(3H, d, *J* = 6.4 Hz, 6''-CH₃)。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 146.9(C-2), 132.6(C-3), 177.3(C-4), 156.3(C-5), 98.9(C-6), 164.1(C-7), 93.7(C-8), 159.9(C-9), 103.9(C-10), 121.0(C-1'), 115.1(C-2'), 146.8(C-3'), 149.3(C-4'), 113.4(C-5'), 120.9(C-6'); Rha, 100.9(C-1''), 70.3(C-2''), 68.5(C-3''), 71.8(C-4''), 68.2(C-5''), 17.9(C-6'')。以上数据与文献对照^[7], 确认其结构为槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖苷即槲皮苷(quercetin-3-O-α-L-rhamnopyranoside, quercitroside)。

化合物 白色粉末(甲醇)。 ¹H-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 8.30(1H, s, NH), 5.63(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 7.88(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6), 5.38(1H, H-1')。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 150.7(C-2), 163.1(C-4),

101.7(C-5), 140.7(C-6); Rib, 87.6(C-1), 69.9(C-2), 73.5(C-3), 84.8(C-4), 60.8(C-5)。以上数据与文献报道^[8]的尿苷相符合。

[参考文献]

- [1] 中国科学院植物志编辑委员会. 中国植物志. 第六十五卷. 第二分册. 北京: 科学出版社, 1977. 486, 489.
- [2] 邓雁如, 何荔, 李维琪, 等. 紫花野芝麻化学成分研究. 中国中药杂志, 2003, 28(8): 730.
- [3] Odinolov V N, Gyaudinov I V, Nedopekin D V, et al. Phytoecdysteroids from the juice of *Serratula coronata* L. *Insect Biochem Mol Biol*, 2002, 32: 161.
- [4] Junior P. Further iridoid glucoside from *Penstemon strictus*. *Planta Med*, 1985, 51: 231.
- [5] Boros C A, Sternitz F R. Iridoids. An updated review. Part I. *J Nat Prod*, 1990, 53: 1055.
- [6] Jolad S D, Hoffmann J J, Cole J R. Cytotoxic agent from *Penstemon deustus* (Scrophulariaceae): Isolation and stereochemistry of liriodendrin, a symmetrically substituted furofuranoid lignan diglucoside. *J Org Chem*, 1980, 45: 1327.
- [7] 李作平, 郝菁, 郝存书, 等. 合欢皮化学成分的研究. 中国中药杂志, 2000, 25(2): 103.
- [8] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册. 第二版. 第七分册. 北京: 化学工业出版社, 1999. 907.

Studies on chemical constituents in herb of *Lamium maculatum* var. *kansuense*()

DENG Yan-ru¹, DING Lan², WU Shui-xian¹, WANG Han-qing¹

(1. State Key Laboratory of OSSO, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. College of Life, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents from *Lamium maculatum* var. *kansuense*. **Method:** The chemical constituents were isolated and repeatedly purified on silica gel column and the structures were elucidated by the NMR spectra and physico-chemical properties. **Result:** Six compounds were obtained and identified as polypodine B (), 5-OH-8-epiloganin (), shanzhiside methyl ester (), liriodendrin (), quercitroside (), uridine (). **Conclusion:** Compound was found from genus *Lamium* for the first time and the rest of the compounds were found from *Lamium maculatum* var. *kansuense* for the first time.

[Key words] *Lamium maculatum* var. *kansuense*; iridoid glucoside; lignan diglucoside

[责任编辑 李 禾]

直接荧光法测定槐胺碱的含量

刘 斌*, 王 智, 李培凡, 沈 彬

(天津医学高等专科学校, 天津 300052)

[摘要] 目的: 建立一种利用荧光分光光度法快速、灵敏地测定槐胺碱浓度的方法, 并应用于苦参碱与氧化苦参碱粗品中槐胺碱含量的测定。方法: 采用乙醇-水(2/8)混合溶剂, 在激发波长与发射波长分别为 394 nm 和 467 nm 条件下, 用荧光光度计直接测定槐胺碱溶液的荧光强度。结果: 此方法在 10~200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 线性良好, 回归方程为 $\text{Int} = 1.137C + 3.875$, $r = 0.9983$, 回收率为 98%~102%。结论: 利用槐胺碱的荧光特性可快速、灵敏地检测槐胺碱含量, 此方法不受苦参碱与氧化苦参碱的影响, 具有较高的选择性, 结果令人满意。

[关键词] 槐胺碱; 荧光光谱法; 含量测定

[中图分类号] R 284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1001-5302(2005)04-0274-03

槐胺碱(sophoramine)是从豆科槐属植物苦豆草

sophora alopecuroides L. 中提取获得的生物碱。实验发现槐胺碱可抗多种实验性心律失常, 具有减慢心率, 增加冠状动脉流量^[1], 发生免疫抑制等^[2]多种药理作用。槐胺碱的分析方法主要有高效液相色谱

[收稿日期] 2003-09-15

[通讯作者] *刘斌, Tel: (022) 27810416, E-mail: binliu@pub-
lic.tpt.tj.cn.

· 274 ·