

• 化学成分 •

凤尾茶的化学成分研究

陈日来¹, 周春香², 陈海云^{3*}

(1. 深圳市福田区梅林医院, 广东 深圳 518049; 2. 昆明同持医药研究有限公司, 云南 昆明 650004;

3. 云南民族学院化学与生物技术学院, 云南 昆明 650001)

摘要:目的 研究凤尾茶 *Elsholtzia bodinieri* 的化学成分。方法 利用 Sephadex LH-20 和 MCI gel CHP20P 柱色谱进行分离和纯化, 通过理化方法及光谱分析鉴定其结构。结果 从凤尾茶水提液中分离得到 5 个化合物, 分别鉴定为 2,6-二甲基-8-羟基-2,6-辛二烯酸-8-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(I)、圣草素 7-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(II)、木犀草素 7-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(III)、山柰酚 3-O-芦丁糖苷(IV)、芦丁(V)。结论 化合物 I~V 均为首次从该植物中分离得到, 其中 I 为新化合物, 命名为东紫苏苷(bodinierin)。

关键词: 凤尾茶; 东紫苏苷; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)10-1084-03

Chemical constituents of *Elsholtzia bodinieri*CHEN Ri-lai¹, ZHOU Chun-xiang², CHEN Hai-yun³

(1. Meilin Hospital of Shenzhen City, Shenzhen 518049, China; 2. Kunming Tongchi Pharmaceutical R & D Co., Ltd., Kunming 650004, China; 3. College of Chemistry and Biotechnology, Yunnan Minority University, Kunming 650001, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents of *Elsholtzia bodinieri* Vaniot. **Methods** The constituents were repeatedly separated and purified on Sephadex LH-20 and MCI gel CHP20P column. They were identified on the basis of spectral methods. **Results** Five compounds were obtained from the water extracts and identified as 2, 6-dimethyl-8-hydroxyl-2, 6-octadienic acid-8-O-β-D-glucopyranoside (I), eridodictyol 7-O-β-D-glucopyranoside (II), luteolin 7-O-β-D-glucopyranoside (III), and kaempferol 3-O-rutinoside (IV), rutin (V). **Conclusion** All of them are isolated from *E. bodinieri* for the first time, and compound I is a new one named as bodinierin.

Key words: *Elsholtzia bodinieri* Vaniot.; bodinierin; chemical constituents

唇形科香薷属 (*Elsholtzia* Willd.) 植物约 30 种, 其中云南就有 20 多种, 资源十分丰富, 多数品种均可入药, 为传统常用中药^[1]。凤尾茶为香薷属植物东紫苏 *E. bodinieri* Vaniot. 的全草, 又名凉茶、山茶、香茶, 味甘苦微辛, 性平, 发散解表、理气和胃。治外感风寒、消化不良^[2], 滇南各地少数民族作为日常茶饮广泛应用。据本草考证, 香薷属植物最早记载为药食兼用, 后在应用中各有侧重而出现药食功能分离。凤尾茶是目前该属植物唯一保留食用功能的品种^[3]。凤尾茶食用功能的保留与其本身的性质和云南省特有的区域环境和民族生活习性有必然的联系。当地居民多以狗肉、羊肉、牛肉等腥燥食物为主,

利用凤尾茶甘苦微辛而去腥燥之功, 达到和胃消食之效, 从而促进了凤尾茶作为茶饮在云南地区的广泛应用。对凤尾茶的研究仅限于挥发油测定和生药鉴定^[4,5]。为深入开发和综合利用凤尾茶, 本实验研究报道其水溶性成分结构。经 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 从凤尾茶中分离出了 5 个化合物, 分别鉴定为 2,6-二甲基-8-羟基-2,6-辛二烯酸-8-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(I)、圣草素 7-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(II)、木犀草素 7-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(III)、山柰酚 3-O-芦丁糖苷(IV)、芦丁(V), 其中化合物 I 为新化合物, 命名为东紫苏苷(bodinierin)。

1 仪器与材料

收稿日期: 2003-12-11

作者简介: 陈日来, 男, 华西医科大学毕业, 现就职于深圳市福田区梅林医院, 主要从事药剂学方面的研究工作。

Tel: (0755)83116181

* 通讯作者 Tel: (0871)5197186

熔点用显微 WRR 熔点测定仪测定;UV 光谱用 UV-VIS TU1901 仪以甲醇为溶剂测定;MS 用 VG Autospec-3000 质谱仪测定;NMR 用 Bruker AM-500 超导核磁共振仪测定,以 TMS 为内标。色谱填料为瑞士 Pharmacia 公司产 Sephadex LH-20 和日本三菱化学公司产 MCI gel CHP20P (75~150 μm);薄层色谱用硅胶板为青岛海洋化工厂生产。植物样品采自云南省弥勒县,经云南白药集团博士后工作站邓德山博士鉴定为唇形科植物东紫苏 *E. bodinieri* Vaniot., 模式标本存于中国科学院昆明植物研究所标本馆。

2 提取与分离

凤尾茶植物全草 1.0 kg,粉碎,水煎煮,每次用水 4 L,共煮两次,每次 1 h。合并水煮液,放置过夜,滤过,滤液用正丁醇萃取 3 次,每次用正丁醇 2 L。合并正丁醇萃取液,减压回收溶剂,得浸膏 102 g。浸膏用适量水混悬,滤过,滤液上 Sephadex LH-20 柱,分别以水、30% 甲醇、50% 甲醇、80% 甲醇为流动相洗脱,收集合并相同馏份,得 A、B 和 C 馏份。A 馏份用 20% 甲醇洗脱经 MCI gel 柱反复色谱分离,得化合物 I。B 馏份中出现黄色沉淀,滤过,用适量甲醇溶解,放置,析出粒状结晶,得化合物 II;B 馏份中滤液用 30% 甲醇洗脱,经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,所得馏份浓缩至小体积,放置,出现黄色粉状沉淀,滤过,得化合物 III。C 馏份用 MCI gel 柱色谱分离,10%、20%、30% 甲醇各 2.5 L 依次洗脱,得两馏份,分别浓缩至小体积,放置,均出现黄色沉淀,分别得化合物 IV、V。

3 结构鉴定

化合物 I:白色粉末,mp 180 °C(分解);UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm:242.2;FAB-MS m/z :345([M-H]⁻)。¹³C-NMR 谱图上,除一个葡萄糖基的信号外(δ102.5,78.4,75.4,5.1,72.4,64.7),还有 10 个碳信号。因此,I 可能为一单萜苷。¹H-¹H-COSY 谱图上,δ2.25(H-4)与 δ6.94(H-3)、2.11(H-5)有相关点;δ5.58(H-7)与 δ4.51(H-8a)、4.42(H-8b)有相关点,因而表明 C-4(δ26.5)与 C-3(δ141.9)、C-5(δ38.2)相连,而 C-7(δ122.3)与 C-8(δ64.7)相连。HMBC 图谱信号表明:H-3 与 C-1(δ167.9)、C-2(δ128.5)、C-4、C-5、C-10(δ12.8)有相关点,而 H-5 与 C-3、C-4、C-6(δ140.0)、C-7、C-9(δ16.2)有相关点,因此推测 I 的苷元部分可能为 2,6-二甲基-8-羟基-2,6-辛二烯酸。另外,H-10(δ1.89)与 C-1、C-2、C-3 有相关点,说明 C-10 与 C-2 相连;而 H-9

(δ1.65)与 C-5、C-6、C-7 有相关点,表明 C-9 与 C-6 相连。这些信息进一步证实对 I 苷元的推断。HMBC 信号还表明,H-8 与 C-1'(δ102.5)、H-1'(δ4.81)与 C-8 有相关点,说明葡萄糖基连在 C-8 上。因此,I 的结构确定为 2,6-二甲基-8-羟基-2,6-辛二烯酸-8-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(2,6-dimethyl-8-hydroxyl-2,6-octadienic acid-8-O-β-D-glucopyranoside),命名为东紫苏苷(bodinierin)。化合物 I 的化学结构式见图 1,¹H-NMR 光谱数据见表 1,¹³C-NMR 光谱数据见表 2。

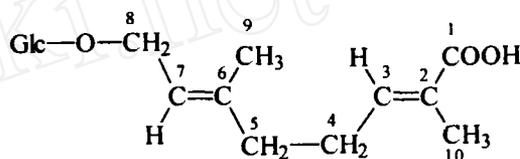


图 1 东紫苏苷的化学结构

Fig. 1 Structures of bodinierin

表 1 化合物 I 的¹H-NMR 光谱数据(C₂D₅N)

Table 1 ¹H-NMR spectral data of compound I (C₂D₅N)

H	δ	H	δ
3	6.94(1H,t,J=5.8 Hz)	10	1.89(3H,s)
4	2.56(2H,m)	1'	4.81(1H,d,J=7.7 Hz)
5	2.10(2H,m)	2',3'	4.01-4.05(2H,m)
7	5.58(1H,m)	4'	3.98(1H,m)
8	4.42,4.51(each 1H,m)	5'	4.21(1H,t,J=8.9 Hz)
9	1.65(3H,s)	6'	4.62(1H,m)
			5.20(1H,d,J=10.3 Hz)

表 2 化合物 I 的¹³C-NMR 光谱数据(C₂D₅N)

Table 2 ¹³C-NMR spectral data of compound I (C₂D₅N)

C	δ	C	δ
1	167.9(s)	9	16.2(q)
2	128.5(s)	10	12.8(q)
3	141.9(d)	1'	102.5(d)
4	26.5(t)	2'	75.1(d)
5	38.2(t)	3'	75.4(d)
6	140.0(s)	4'	72.4(d)
7	122.3(d)	5'	78.4(d)
8	64.7(t)	6'	65.6(t)

化合物 II:黄色粒状结晶,FAB-MS m/z :449([M-H]⁻)。根据其¹H-NMR、¹³C-NMR 数据的推测及文献^[6]对照,确定为圣草素 7-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(eriodictyol 7-O-β-D-glucopyranoside)。

化合物 III:黄色粉状,FAB-MS m/z :447([M-H]⁻)。根据其¹H-NMR、¹³C-NMR 数据的推测及与文献^[7]对照,确定为木犀草素 7-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷(luteolin 7-O-β-D-glucopyranoside)。

化合物 IV:黄色粉末,FAB-MS m/z :593([M-H]⁻)。根据其¹H-NMR、¹³C-NMR 数据的推测及与文献^[7]对照,确定为山柰酚 3-O-芦丁糖苷

(kaempferol 3-O-rutinoside)。

化合物 V: 黄色粉末, FAB-MS m/z : 609 ($[M-H]^-$)。根据其 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据及与文献^[7]对照, 确定为芦丁。

致谢: 云南白药集团博士后工作站邓德山博士鉴定植物样品; 中国科学院上海有机化学研究所黄悦博士帮助检索相关文献。

References:

- [1] Shi J L, Zhu G P. Prospect of application and development for *Elsholtzia* plants in China [J]. *J Chin Med Mater* (中草药), 1994, 17(12): 10-13.
[2] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia*

Medica (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1997.

- [3] Gong M X, Zhou G P. Textual research of *Elsholtzia* plants [M]. *J Beijing Tradit Chin Med* (北京中医), 1996 (5): 39-41.
[4] Zhu G P. Studies of volatile oils of chemical constituents in *Elsholtzia argyi* [J]. *J Beijing Coll Tradit Chin Med* (北京中医学院学报), 1990, 13(3): 46-47.
[5] Zou H J. Studies of crude drug of *Elsholtzia bodinieri* [J]. *J Med Pharm Chin Mino Folk* (中国民族民间医药杂志), 1999 (6): 359-363.
[6] Ren D M, Yuan J R. Studies of chemical constituents of *Dracocephalum rupestre* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1997, 28(2): 74-76.
[7] Markham K R, Ternal B, Stanley R. Carbon-13 NMR studies of flavonoids ■ [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34(9): 1389-1397.

密蒙花化学成分及其活性研究

韩 澎¹, 崔亚君², 郭洪祝^{1*}, 果德安¹

(1. 北京大学药学院, 北京 100083; 2. 首都医科大学中医药学院, 北京 100013)

摘要: 目的 为了进一步揭示中药密蒙花药理活性物质基础, 研究发现活性成分, 对中药密蒙花的化学成分及其活性进行系统的研究。方法 经过正相、反相硅胶柱, Sephadex LH-20, 制备液相等色谱方法反复分离。利用各种波谱数据分析鉴定了 11 个化合物的结构, 并有针对性地分离得到的化合物进行了醛糖还原酶抑制活性测试和以 DNA 拓扑异构酶 IV 为靶点的抑菌活性筛选。结果 分离得到的化合物中, 黄酮及其苷类 4 个, 分别是 I (芹菜素, apigenin)、II (蒙花苷, linarin)、III (芹菜素-7-O-芸香糖苷, apigenin-7-O- α -L-rhamnopyranosyl(1-6)- β -D-glucopyranoside) 和 IV (木犀草素-7-O-葡萄糖苷, luteolin-7-O- β -D-glucopyranoside); 苯乙醇苷 4 个, 分别是 V (毛蕊花苷, verbascoside, 即洋丁香苷, acteoside)、VI (异洋丁香苷, isoacteoside)、VII-1&2 (cistanoside F a&b)、VIII-1&2 (campneoside II a&b); 三萜皂苷 3 个, 分别是 IX (密蒙花苷 A, mimengoside A)、X (密蒙花苷 B, mimengoside B)、XI (songaroside A)。活性测试结果表明: III、II、VI 具有较强醛糖还原酶抑制活性, 抑制率均高于阳性对照槲皮素; I、II、V、VI 和 XI 对 DNA 拓扑异构酶 IV 均有不同程度的抑制作用, 在与环丙沙星相同质量浓度下 (1 mg/mL), 产生类似的抑制效果。结论 11 个化合物中, 化合物 III, VII-1、2, VIII-1、2 和 XI 为首次从本属植物以及本种植物中分离得到。首次以 DNA 拓扑异构酶 IV 为靶点对密蒙花中的流份及单体化合物进行了抑菌活性筛选测试和醛糖还原酶抑制活性测试, 考察结果具有实际指导意义。

关键词: 密蒙花; 醛糖还原酶抑制剂; DNA 拓扑异构酶 IV

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2004)10-1086-05

Chemical constituents of *Buddlejae officinalis* and their bioactivities

HAN Peng¹, CUI Ya-jun², GUO Hong-zhu¹, GUO De-an¹

(1. School of Pharmacy, Peking University, Beijing 100083, China; 2. School of Traditional Chinese Medicine, Capital Medical University, Beijing 100013, China)

Abstract: Object To investigate the chemical constituents of *Buddlejae officinalis* Maxim., the relationship between their bioactivities, and the medicinal application of the herb. **Methods** Various chromatographic techniques were employed for the isolation and purification of the constituents, including silica gel, Sephadex LH-20, and pre-HPLC. The structures of 11 isolated chemical compounds were elucidated by chemical and spectral analysis (NMR, IR, UV, and MS). The aldose reductase inhibiting test and test on DNA topoisomerase IV inhibitory effect were applied to evaluate the bioactivity of both the purified

收稿日期: 2004-01-08

基金项目: 国家科技部攻关课题 (99-929-01-29)

作者简介: 韩 澎, 女, 硕士, 毕业于北京大学药学院。E-mail: phan@capitalbiochip.com

* 通讯作者 Tel/Fax: (010)82802024 E-mail: guohz@bjmu.edu.cn