# 互叶醉鱼草中的环烯醚萜苷

兰州医学院药学系（730000） 李 冲* 张承忠 姚 华

**摘要** 从互叶醉鱼草地上部分分出3个环烯醚萜苷类化合物。经化学和光谱方法测定结构为6-O-cinnamoylcatalpol（Ⅰ）、specioside（Ⅱ）和6-O-cis-p-coumaroylcatalpol（Ⅲ）。其中化合物Ⅲ为首次从自然界发现。

**关键词** 互叶醉鱼草 6-O-cinnamoylcatalpol specioside 6-O-cis-p-coumaroylcatalpol

互叶醉鱼草*Buddleja alternifolia* Maxim. 为马钱科醉鱼草属植物，分布于内蒙古、山西、陕西、甘肃、宁夏、青海（东部）等省区，生长在海拔1800m左右的河岸边[1]。可作园林绿化植物，花、叶可杀虫。关于该植物的化学成分未见有文献报道。本文首次报道从该植物的地上部分分到3个环烯醚萜苷类化合物，经化学和光谱方法测定它们的结构为：6-O-cinnamoylcatalpol（Ⅰ）、specioside（Ⅱ）和6-O-cis-p-coumaroylcatalpol（Ⅲ）。

化合物Ⅲ为白色粉末，FAB-MS m/z：509$[M+H]^+$。综合分析MS、$^1H$及$^{13}C$NMR推定分子式为$C_{24}H_{28}O_{12}$。$^1$HNMR示有一糖的端基质子信号（4.58，1H，d，J=7.7Hz），说明该苷键为β-构型。$C_{7''}$位和$C_{8''}$位为顺式双键质子(6.94，1H,d，J=12.9Hz和5.85，1H，d，J=12.9Hz）。肉桂酰基芳环为对位取代（6.77，2H，d，J=8.6 Hz和7.66，2H，d，J=8.6Hz）。$^{13}$CNMR示有酯基（165.91），$C_1$化学位移及$C_3$与$C_4$差值，说明6位是β-氧取代。根据以上分析，推定该化合物为6-O-cis-p-coumaroylcatalpol，系首次从自然界发现。化合物Ⅰ～Ⅲ的化学结构式见图。

## 1 仪器和材料

熔点（未校正）用北京第三光学仪器厂$X_4$型显微熔点仪测定。核磁共振谱用BrukerAM-400型仪测定，DMSO-$d_6$为溶剂，TMS作内标。质谱用VG ZAB-HS型仪测定。薄层层析硅胶G、柱层析硅胶（160～200目）均为青岛海洋化工厂出品。柱层析聚酰胺为解放军83305部队701厂产品，聚酰胺薄膜为浙江黄岩四青生化材料厂产品。互叶醉鱼草地上部分1991-07采自甘肃省兰州市。

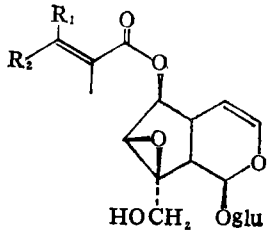


图 化合物Ⅰ～Ⅲ化学结构式

Ⅰ $R_1$=H $R_2$=-$C_6H_5$

Ⅱ $R_1$=H $R_2$=-$C_6H_5OH$

Ⅲ $R_1$=-$C_6H_5OH$ $R_2$=H

## 2 提取和分离

取互叶醉鱼草地上部分5.5kg，用丙酮回流提取得丙酮浸膏315g。将浸膏进行硅胶柱层析，用石油醚、乙酸乙酯、丙酮、甲醇进行洗脱。丙酮洗脱部分经硅胶柱层析，氯仿-甲醇（7∶1）洗脱，得化合物Ⅰ200mg。继用氯仿-甲醇（4∶1）洗脱得Ⅱ和Ⅲ的混合物180mg。混合物经聚酰胺多次层析以25%乙醇水洗脱，得化合物Ⅱ35mg。化合物Ⅲ分纯后，溶液状态在室温下易变成Ⅱ和Ⅲ的混合物。分离后立即减压回收溶剂，得到30mg。Ⅱ和Ⅲ的比例约为（1∶2）。

*Address: Li Chong, Department of Pharmacy, Lanzhou Medical College, Lanzhou

## 3 结构测定

化合物Ⅰ：白色针晶，mp188～190℃（甲醇）。FAB-MSm/z：493[M+H]$^+$，331(甙元+1)。$^1$HNMR（400MHZ，DMSO-$d_6$）δ：2.40～2.60（2H,m，$C_5$-H，$C_9$-H），3.02～3.45(m，glc-H)，3.46（1H，brs，$C_7$-H），3.71（1H，d，J=13.0Hz，$C_{10}$-H），3.92（1H，d，J=13.0Hz，$C_{10}$-H），4.61（1H，d，J=7.8Hz，glc-$C_1'$-H），4.93（1H，d，J=5.4Hz，$C_9$-H），5.05（1H，d，J=6.0Hz，$C_4$-H），5.11（1H,d，J=9.1Hz，$C_1$-H），6.41（1H，d，J=6.0Hz，$C_3$-H），6.74（1H，d，J=16.0Hz，$C_8''$-H），7.2（1H，d，J=16.0Hz,$C_7''$-H),7.43～7.75(5H，m,芳环氢)[2,3]。$^{13}$CNMR见表。

**表 化合物Ⅰ～Ⅲ的$^{13}$CNMR数据**

**（100MHz，ppm，DMSO-$d_6$）**

| 碳位 | Ⅰ | Ⅱ | Ⅲ |
|---|---|---|---|
| 1 | 92.99 | 92.96 | 91.06 |
| 3 | 141.14 | 141.08 | 139.45 |
| 4 | 101.59 | 101.64 | 103.30 |
| 5 | 35.10 | 35.05 | 34.89 |
| 6 | 79.52 | 79.17 | 78.50 |
| 7 | 58.15 | 58.17 | 58.00 |
| 8 | 65.72 | 65.63 | 65.59 |
| 9 | 41.79 | 41.75 | 41.73 |
| 10 | 58.55 | 58.42 | 58.38 |
| 1′ | 97.90 | 97.84 | 97.31 |
| 2′ | 73.41 | 73.27 | 73.25 |
| 3′ | 77.42 | 77.35 | 77.04 |
| 4′ | 70.28 | 70 13 | 70.10 |
| 5′ | 76.43 | 76.25 | 76.32 |
| 6′ | 61.39 | 61.24 | 61.19 |
| 1″ | 133.91 | 124.99 | 125.35 |
| 2″ | 128.91 | 130.43 | 132.40 |
| 3″ | 128.44 | 115.71 | 114.85 |
| 4″ | 130.60 | 159.68 | 159.76 |
| 5″ | 128.44 | 115.71 | 114.85 |
| 6″ | 128.91 | 130.43 | 132.40 |
| 7″ | 145.31 | 145.54 | 143.74 |
| 8″ | 117.51 | 113.52 | 114.63 |
| 9″ | 166.20 | 166.58 | 165.91 |

化合物Ⅱ：白色粉末，FAB-MSm/z：506[M+H]$^+$，347（甙元+1）。$^1$HNMR（400MHz，DMSO-$d_6$）δ：2.40～2.60（2H，m，$C_5$-H，$C_9$-H），3.03～3.45(m，glc-H)，3.66（1H，brs，$C_7$-H），3.77（1H，d，J=12.6Hz，$C_{10}$-H），3.92（1H，d，J=12.6Hz，$C_{10}$-H），4.62（1H，d，J=7.8Hz，glc-$C_1'$-H)，4.97（1H，d,J=5.2Hz,$C_9$-H），5.01（1H，d，J=5.9Hz，$C_4$-H），5.10（1H，d，J=9.1Hz，$C_1$-H），6.45（1H，d，J=5.9Hz，$C_3$-H），6.53（1H，d,J=16.3Hz，$C_8''$-H），6.85（2H，d，J=8.6Hz，$C_3''$-H和$C_5''$-H），7.67（2H，d,J=8.6Hz，$C_2''$-H和$C_6''$-H），7.72(1H，d，J=16.3Hz，$C_7''$-H）[4]。$^{13}$CNMR见表。

化合物Ⅲ：白色粉末，FAB-MSm/z：509[M+H]$^+$、347(甙元+1)，$^1$HNMR(400MHz，DMSO-$d_6$）δ：2.40～2.60（2H，m，$C_5$-H，$C_9$-H），3.03～3.45（m，glc-H)，3.65（1H，brs，$C_7$-H),3.72（1H，d，J=13.3Hz，$C_{10}$-H），3.92（1H，d，J=13.3Hz，$C_{10}$-H),4.58(1H，d，J=7.7Hz，glc-$C_1'$-H），4.83（1H，d,J=5.2Hz，$C_9$-H），5.02（1H，d，J=5.8Hz，$C_4$-H），5.09（1H，d，J=9.0Hz，$C_1$-H），5.85（1H，d，J=12.9Hz，$C_8''$-H），6.42（1H，d，J=5.8Hz，$C_3$-H），6.77（2H，d，J=8.6Hz，$C_3''$-H和$C_5''$-H），6.94（1H，d，J=12.9Hz，$C_7''$-H），7.66（2H，d，J=8.6Hz，$C_2''$-H和$C_6''$-H）。$^{13}$CNMR见表。

致谢：本院中草药教研室赵汝能教授鉴定原植物。兰州大学分析测试中心代测$^1$H，$^{13}$C-NMR，FAB-MS。

（下转第271页）

据报道[25]，从四川产虫草分离的中国拟青霉*Pacilomyces sinensis* sp.hov CN80—2菌株和蝙蝠蛾被孢霉*Morlierlls hepialichenenet lu* sp.*nov*；从青海产虫草中分离出的中国头孢菌*Cephalosprium sinensis* sp.*nov*及蝙蝠蛾拟青霉Cs—4虫草菌株。对人工培养的虫草真菌菌丝与天然虫草进行了药化、药理对比试验已有很多报道[26,27]。化学方面认为氨基酸、甾醇、糖醇、生物碱、有机酸、维生素等化学成分很近似[28,29]。药理对比试验认为：对豚鼠离体支气管具有显著的扩张作用，有雄性激素样和肾上腺皮质激素样作用[30]。人工发酵提取物有抗缺氧、增加心脏和脑组织对$^{86}Rb$的摄取，降低血清胆固醇、镇静、抗焚碱、抗流涎及抗炎等多种作用。还有增强免疫功能及抗肿瘤作用[4,26,31～34]。

上述研究表明：凉山虫草、霍克斯虫草、秦巴蛹虫草、新疆虫草、甘肃虫草、香棒虫草等，均为各省寻求的同属品种，都认为可代替正品虫草，但还未看到国家医药管理局批准列入正品的资料。

人工培养的虫草菌，虽有的已形成药品出售。但从冬虫夏草中分离出多种不同的真菌，说明冬虫夏草真菌复杂，现没有足够的证据说明人工培养的虫草菌能完全代表冬虫夏草。从研究资料提出的论点，认为多种氨基酸是冬虫夏草具有强壮、滋补作用的物质基础之一。氨基酸的药理作用分析也证实了这一点。这一思路在寻找代用品中值得重视。

## 参 考 文 献


1 刘耕陶. 中西医结合杂志，1985，5(10)：622
2 匡彦德. 上海免疫学杂志，1989，9(1)：6
3 张 宏. 中西医结合杂志，1990，10(9)：270
4 杜德极. 中药通报，1986，11(7)：51
5 徐仁和. 湖南医学院学报，1988，13(2)：107
6 许维贞. 上海中医药杂志，1988(6)：48
7 曹立升. 江苏医药，1991，17(1)：24
8 张士善. 药学学报，1991，26(5)：326
9 邢振荣. 现代应用药学，1989，6(2)：18
10 简增福. 中药通报，1984，9(1)：31
11 谈增毅，等 中草药，1985，16(5)：1
12 李吉珍. 中药材，1990，13(3)：34
13 郭锡勇，等. 中草药，1990，21(3)：13
14 钟裕容，等. 中国中药杂志，1990，15(4)：39
15 郭耀武. 西北药学杂志，1988，3(2)：22
16 邱翠娥，等. 中药材，1991，14(12)：20
17 廖小曼. 甘肃医药，1989，3(3)：138
18 郭耀武. 中药通报，1985，10(3)：33
19 杨宏度. 中草药，1985，16(5)：1
20 詹 松. 中国虫药杂志，1990，15(10)：35
21 华巍巍，等. 现代应用药学，1989，6(5)：13
22 许益民，等. 天然产物研究与开发，1992，4(2)：29
23 沈南英. 发明专利公报，1986，3(13)：8
24 董建中. 发明专利公报，1987，3(22)：24
25 陈庆涛. 真菌学报，1984，3(1)：24
26 丛 一. 广西中医药，1984，7(1)：48
27 张士善. 药学通报，1981，16(3)：11
28 高俊德. 中药通报，1981，6(1)：36
29 吴侃中. 广西中医药，1984，9(1)：31
30 冯鸣国. 中药通报，1987，12(2)：41
31 邵 耕. 中西医结合杂志，1985，5(11)：652
32 楼亚娜. 中草药，1986，17(5)：17
33 祝烯娅，等. 中西医结合杂志，1990，10(8)：485
34 张伦兰. 中药通报，1988，9(6)：380


(1993-09-27收稿)

(上接第228页)

## 参 考 文 献


1 中国科学院西北植物研究所. 秦岭植物志. 第一卷. 北京：科学出版社，1983. 99
2 Damtoft S, et al. Phytochem, 1981, 20(12)：2717
3 Taha S, et al. Alexandria J Pharm Sci, 1991, 5(1)：82
4 Compadre G M, et al. Planta Med, 1982(46)：42


(1992-12-07收稿)

# ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

## Iridoids from Fountain Butterflybush ( *Buddleja alternifolia* )

Li Chong, Zhang Chengzhong, and Yao Hua

Three iridoids were isolated from the aerial parts of *Buddleja alternifolia* Maxim. .Their structures were identified by chemical reactions and spectral analysis. They were 6-O-cinnamoylcatalpol ( Ⅰ ), specioside ( Ⅱ ) and 6-O-cis-p-coumaroylcatalpol ( Ⅲ ). Ⅲ was discovered from nature for the first time.

( Original article on page 227 )

## Studies on the Chemical Constituents of the Pilose Antler of Red Deer ( *Cervus elaphus* )

Yang Xiuwei and Bai Yunpeng

Sixteen compounds have been isolated from ethanol extract of the pilose antler of *Cervus elaphus* Linnaeus. On the basis of chemical evidence and spectral data, they were identified as cholesteryl myristate ( Ⅰ ), cholesteryl oleate ( Ⅱ ), cholesteryl palmitate ( Ⅲ ), cholesteryl stearate ( Ⅳ ), cholesterol ( Ⅴ ), cholest-5-en-3β-ol-7-one ( Ⅵ ), cholest-5-en-3β, 7α-diol ( Ⅶ ), cholest-5-en-3β, 7β-diol ( Ⅷ ), uracil ( Ⅸ ), hypoxanthine ( Ⅹ ), creatinine ( Ⅺ ), nicotinic acid ( Ⅻ ), urea ( ⅩⅢ ), p-hydroxybenzaldehyde ( ⅩⅣ ), p-hydroxybenzoic acid ( ⅩⅤ ) and uridine ( ⅩⅥ ).

( Original article on page 229 )

## Studies on the Chemical Constituents of Largesepal Rabdosia ( *Rabdosia macrocalyx* )

Gao Youheng, Li Guangyi, Yu Kaifu, et al

Six compounds were isolated from the dried leaves and tender branches of *Rabdosia macrocalyx* ( Dunn ) Hara. Their structures were identified as excisanin A, excisanin B, rabdoloxin B, ursolic acid, β-sitosterol and palmitic acid.

( Original article on page 232 )

## Lignans Contents of Kadsura ( *Kadsura* ) Medicinal Plants

Chen Daofeng, Weng Qiang and Shi Dawen

Total lignans in the stems and roots of 8 species of *Kadsura* were determined by colourimetric method. The recoveries of interiorin, reference compound added to *K. heteroclita* and *K. interior* were 96.7% and 97.9% respectively. Total lignans contents of *kadsura* medicinal plants vary with species, medicinal parts and sex. Higher lignans contents were found in the root and the female plants. The highest and the lowest were 4.926% in the root of *K. lancilimba* and 0.34% in the stems of *K. angustifolia* respectively.

( Original article on page 238 )