

血见愁化学成分的研究[△]

中国医学科学院药物研究所(北京, 100050)

刘 蓉* 杨国华 李广义

摘要 从血见愁 *Teuerium viscidum* 的丙酮部分分到5个Neo-clerodane型二萜类化合物, 经理化常数和光谱分析, 分别鉴定为teuflin (I)、teucvin (II)、teucvidin (III), teuspinin (IV) 和6- α -hydroxyteuscordin (V)。其中化合物III和V是首次从血见愁中分得。

关键词 血见愁 Neo-克罗登烷型二萜 teuspinin 6- α -hydroxyteuscordin

血见愁 *Teuerium viscidum* 又名山萵香, 为唇形科香科属植物, 在我国南部各省区均有分布。味苦、微辛, 具有凉血止血, 散瘀消肿, 解毒止痛等功效, 主治吐血, 便血, 产后瘀血等^[1]。

Eiichi F, 等曾从血见愁中分离到 teuflin, teucvin, teucvidin 3个Neo-clerodane型二萜类化合物。为了进一步研究该种植物的活性化学成分, 我们对采自四川的血见愁进行化学研究。干燥全草粉碎后, 用乙醇提取, 乙醇提取物分别用石油醚、丙酮、正丁醇提取。其中丙酮部分在经过大孔吸附树脂脱色后, 用干柱切割, 低压柱层析, 制备薄层层析等方法分离, 得到5个化合物 (I~V), 经理化常数、光谱数据和化学反应等方法, 分别确证为 teuflin (I)、teucvin (II)、teucvidin (III), teuspinin (IV) 和 6- α -hydroxyteuscordin (V)。其中化合物IV、V是首次从血见愁中分得。IV和V的化学结构式见图。

1 仪器和试剂

熔点用Boetius熔点测定仪测定(温度计未校正); 红外光谱仪为Perkin-Elmer 683型; 核磁共振仪为Am-500, TMS为内标; 质谱仪为MAT711型。层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品(10~40 μ)。

2 提取和分离

血见愁全草3.7kg, 经干燥、粉碎后, 用乙醇提取、浓缩得黑褐色浸膏335g。用石油醚提取得到石油醚部分, 残渣加丙酮提取, 浓缩得丙酮提取部分62g。余下的不溶物加水溶解, 再用水饱和的正丁醇萃取, 浓缩的正丁醇提取部分48.6g。

丙酮提取部分用RA型大孔吸附树脂脱色(甲醇洗脱), 浓缩后得浸膏43g, 经硅胶干柱层析用石油醚-丙酮(3:2)展开切割成14等份, 然后在薄层监测下合并相同部分。再分别用低压柱层析以石油醚-丙酮(9:1, 8:2, 7:3, 6.5:3.5)为洗脱剂及制备薄层层析等方法, 从干柱分割的第1~5份中分离得到化合物I(111mg), II(730mg)和III(22mg); 从第6~7份中得到化合物IV(24mg); 从第8~11份中得到化合物V(100mg)。

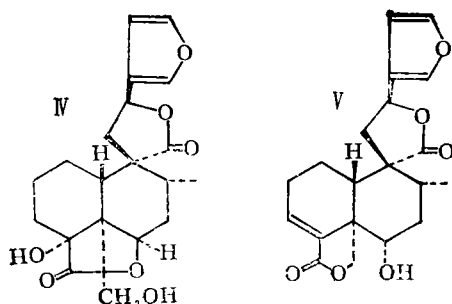


图 化合物IV和V的化学结构式

IV teuspinin

V 6- α -hydroxyteuscordin

*Address: Liu Rong, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing

[△]国家自然科学基金资助课题

3 鉴定

teuflin (I): 白色针状晶体, mp190~193℃, 分子式 $C_{19}H_{20}O_5$, MS m/z: 328 (M^+), 283, 233, 201, 161, 95 (100%), 94, 81, IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3140~3120, 1505, 880 (呋喃环), 1750, 1700 (γ -内酯); 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 1.22 (3H, d, $J=7.3$ Hz, C_{17} -Me), 2.38 (1H, dd, $J=13.7, 9.9$ Hz, C_{11} -H_b), 2.67 (1H, dd, $J=13.7, 7.2$ Hz, C_{11} -H_a), 2.73 (1H, m, C_{10} -H), 5.74 (1H, m, C_6 -H), 5.37 (1H, dd, $J=9.9, 7.2$ Hz, C_{12} -H), 6.41 (1H, m, C_{14} -H), 7.46 (2H, m, $C_{15,16}$ -H), 其mp, MS, IR, 1H NMR与文献^[2]一致。

teucvin (II): 白色片状晶体, mp202~204℃, 分子式 $C_{19}H_{20}O_5$, MS m/z: 328 (M^+), 310, 299, 95 (100%), 81, IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3150~3120, 1505, 875 (呋喃环); 1740~1760, 1690 (γ -内酯), 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 1.05 (3H, d, $J=6.8$ Hz, C_{17} -Me), 2.54 (2H, d, $J=8.5$ Hz, C_1 -2H), 2.68 (1H, m, C_{10} -H), 4.74 (1H, t, $J=8.5$ Hz, C_8 -H), 5.45 (1H, t, $J=8.5$ Hz, C_{12} -H), 6.39 (1H, m, C_{14} -H), 7.45 (2H, m, $C_{15,16}$ -H), mp, MS, IR, 1H NMR与文献^[3,4]一致。

teucvidin (III): 白色针状晶体, mp212~214℃, 分子式 $C_{19}H_{20}O_5$, MS m/z: 328 (M^+), 95, 94 (100%), 81, 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 1.34 (3H, d, $J=7$ Hz, C_{17} -Me), 1.93 (1H, dd, $J=14, 8$ Hz, C_{11} -H_b), 2.58 (1H, dd, $J=14, 8$ Hz, C_{11} -H_a), 3.26 (1H, t, $J=8$ Hz, C_{10} -H), 4.99 (1H, br, q, C_6 -H), 5.34 (1H, t, $J=8$ Hz, C_{12} -H), 6.35 (1H, m, C_{14} -H), 7.43 (2H, m, $C_{15,16}$ -H) 其mp, MS, 1H NMR与文献^[5]一致。

teuspinin (IV): 白色针状晶体, mp218~220℃, 分子式 $C_{20}H_{24}O_7$, MS m/z: 376 (M^+), 358, 264, 95 (100%), 94, 81, IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3500~3200 (羟基), 3140~3120, 1505, 875 (呋喃环), 1775, 1755 (γ -内酯); 1H NMR (acetone- d_6) δ : 1.06 (3H, d, $J=6.6$ Hz, C_{17} -Me), 2.55 (2H, m, C_{11} -H), 2.58 (1H, m, C_{10} -H), 4.10和4.31 (各1H, d, $J_{AB}=16$ Hz, C -CH₂OH), 5.00 (1H, t, $J=2.9$ Hz, C_6 -H), 5.45 (1H, t, $J=7.6$ Hz, C_{12} -H), 6.52 (1H, m, C_{14} -H), 7.59和7.69 (2H, m, $C_{15,16}$ -H), 其mp, MS, IR, 1H NMR与文献^[6]一致。

6- α -hydroxy-teuscordin (V): 白色针状晶体, mp232~234℃, 分子式 $C_{20}H_{22}O_8$, MS m/z: 358 (M^+), 310, 178, 95 (100%), 81, IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3500~3200 (羟基), 3140~3115, 1505, 875 (呋喃环), 1740 (br, γ -内酯), 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 1.07, (3H, d, $J=6.6$, C_{17} -Me), 2.44 (2H, m, C_{11} -2H), 2.48 (1H, m, C_{10} -H), 2.96和4.84 (各1H, d, $J_{AB}=11$ Hz, $-C$ -CH₂O-), 3.67 (1H, m, C_{14} -H), 6.85 (1H, dd, $J=7.6, 2$ Hz; C_3 -H), 7.45 (2H, m, $C_{15,16}$ -H) 其mp, MS, IR, 1H NMR与文献^[7]一致。

参 考 文 献

- 1 《全国中草药汇编》编写组, 全国中草药汇编, 北京: 人民卫生出版社, 1975, 119
- 2 Node M, et al. Phytochemistry, 1981, 20 (4): 757
- 3 Fujita E, et al. J Chem Soc Perkin, 1974 (13): 1547
- 4 Miyase T, et al. Chem Pharm Bull, 1981, 29 (12): 3561
- 5 Uchida L, et al. Tetrahedron, 1975, 31: 841
- 6 Savona G, et al. Heterocycles, 1980, 14 (2): 193
- 7 Gacs-Baitz E, et al. Heterocycles, 1982, 19 (3): 539

(1992-11-24收稿)