

克仪器有限公司大学翟纯教授做化合物Ⅱ的2D-NMR 谱实验。

参考文献

1 黄 平,等. 中草药,1995,26(10):511

2 幸世驹泽,他. 日本公开特许公报,昭 6219,589(8719,589)

3 秦清之,他. 药学杂志,1960,80(6):742

4 新田,他. 药学杂志,1965,85(1):55

5 Sasaki H,et al. Chem Pharm Bull,1982,30(10):3555

6 Hawkes G E. J Chem Soc Perkin Trans Ⅰ,1984(12):2073

7 Angyal S J. Carbohydr Res,1980,84:201

8 Grindley T B,et al. Carbohydr Res,1990,197:41

(1996-10-03 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Mashanqianhu(*Peucedanum mashanense*)

Huang Ping,Massatoshi Nishi,et al

Four compounds were isolated from *Peucedanum mashanense* Shan et Shen, indigenous to Guangxi Province. They were identified as 3'-(R)-(+)-hamaudol (Ⅰ), 3'-(S)-(-)-hamaudol (Ⅱ), montanic acid (Ⅲ) and mannitol (Ⅳ) by physical-chemical constants and spectral analyses(UV,IR,MS,NMR and 2D-NMR). Ⅰ is a new natural product and the others are obtained from the plant for the first time.

硬毛耳草化学成分的研究

中国医学科学院 药物研究所(北京 100050) 彭江南* 冯孝章 梁晓天
协和医科大学

摘 要 从茜草科耳草属植物硬毛耳草 *Hedyotis lindleyanu* 中分离鉴定了 12 个化合物,经光谱和化学方法鉴定为:山柰酚(kampferol, Ⅰ),尿黑酸(gentisic acid, Ⅱ),β-谷甾醇(β-sitosterol, Ⅲ),乌苏酸(ursolic acid, Ⅳ),5,5',6,7,8-五甲氧基-3',4'-二氧亚甲基黄酮(5,5',6,7,8-pentamethoxy-3',4'-methylenedioxy-flavone, Ⅴ),东莨菪内酯(scopoletin, Ⅵ),七叶内酯二甲醚(aesculetin 6,7-dimethyl ether, Ⅶ),3',4',5,6,7-五甲氧基黄酮(3',4',5,6,7-pentamethoxy-flavone, Ⅷ),3',4',5',5,6,7-六甲氧基黄酮(3',4',5',5,6,7-hexamethoxy-flavone, Ⅸ),3',4',5',5,6,7,8-七甲氧基黄酮(3',4',5',5,6,7,8-heptamethoxy-flavone, Ⅹ),3',4',5,6,7,8-六甲氧基黄酮(3',4',5,6,7,8-hexamethoxy-flavone, Ⅺ),4'-羟基-3',5',5,6,7-五甲氧基黄酮(4'-hydroxy-3',5',5,6,7-pentamethoxy-flavone, Ⅻ),均为首次从该植物中得到。

关键词 硬毛耳草 黄酮 香豆素

茜草科耳草属植物广布于长江以南各省区,资源丰富,其中有 20 余种作为药用,而对该属植物化学成分的报道较少,因此我们对该属数种药用植物化学成分进行了研究,前文^[1]报道了从黄毛耳草中分得一个新环烯醚萜甙,本文报道硬毛耳草的化学成分,硬毛耳

草的化学成分未见报道,经预试主要含有黄酮、环烯醚萜、甾醇萜及微量生物碱等成分,从其脂溶性部分鉴定出 12 个化合物,分别为:山柰酚(kampferol, Ⅰ),尿黑酸(gentisic acid, Ⅱ),β-谷甾醇(β-sitosterol, Ⅲ),乌苏酸(ursolic acid, Ⅳ),5,5',6,7,8-五甲氧基-3',

* Address: Peng Jiangnan, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Chinese Xiehe Medical University, Beijing

彭江南,助研,博士,专业中药化学。1990 年至今在军事医学科学院放射医学研究所从事天然药物化学工作。完成的研究工作有“抗癌中草药蛇莓化学成分的研究”,“数种红景天化学成分研究及有效成分含量测定”,“茜草科耳草属数种中草药化学成分研究”等。近年来在国内外期刊发表论文 10 余篇。

4'-二氧亚甲基黄酮(5, 5', 6, 7, 8-pentamethoxy-3', 4'-methylenedioxy-flavone, V), 东莨菪内酯(scopoletin, VI), 七叶内酯二甲醚(aesculetin 6, 7-dimethyl ether, VII), 3', 4', 5, 6, 7-五甲氧基黄酮(3', 4', 5, 6, 7-pentamethoxy-flavone, VIII), 3', 4', 5', 5, 6, 7-六甲氧基黄酮(3', 4', 5', 5, 6, 7-hexamethoxy-flavone, IX), 3', 4', 5', 5, 6, 7, 8-七甲氧基黄酮(3', 4', 5', 5, 6, 7, 8-heptamethoxy-flavone, X), 3', 4', 5, 6, 7, 8-六甲氧基黄酮(3', 4', 5, 6, 7, 8-hexamethoxy-flavone, XI), 4'-羟基-3', 5', 5, 6, 7-五甲氧基黄酮(4'-hydroxy-3', 5', 5, 6, 7-pentamethoxy-flavone, XII)。

1 仪器和试剂

熔点用 Boetius 显微熔点测定仪测定, 温度计未校正; 红外光谱用 Perkin-Elmer 683 型红外光谱仪测定; 紫外用 Shimadzu UV-240 型紫外光谱仪测定; 质谱用 JMS-DX 300 型质谱仪测定; 核磁用 Bruker AM-500 核磁共振仪测定, 溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS, 其余溶剂、试剂均为分析纯, 原药材由广西植物所徐位坤、孟丽珊同志采集鉴定。

2 提取和分离

硬毛耳草 11 kg 切碎, 用 95% EtOH 回流提取, 提取物用水溶解, 滤除不溶物, 水液用乙醚萃取, 得乙醚提取物 6.5 g。将此提取物用硅胶 VLC, 氯仿-甲醇(99:1)洗脱得 F_1 部分, (97:3)洗脱得 F_2 部分, (94:6)洗脱得 F_3 部分。 F_2 部分用聚酰胺柱层析, 甲醇重结晶得化合物 I (10 mg)。 F_3 部分硅胶薄层制备 (EtOAc-Cyclohexane 1:1), 再经 Sephadex LH-20 纯化, 乙醇重结晶得化合物 II (7 mg)。 F_1 部分再次行硅胶柱层析, 石油醚-乙醚梯度洗脱, 得到 fr1~fr5 5 个部分。fr1 经薄层制备得化合物 III (11 mg), IV (4 mg)。fr2 用薄层制备, 乙醚展开, 得 a, b 两亮蓝色荧光带, a 带洗脱后以丙酮结晶得化合物 V (6 mg), b 带洗脱物经 Sephadex LH-20 处理后, 以硅胶 PTLC〔石油醚-乙醚-乙酸乙

酯(3:3:4)〕得到化合物 VI (3 mg), VII (1 mg)。fr3 用 Sephadex LH-20 除杂, PTLC 分离得 a, b 两组份, a 组份再次 PTLC (CHCl_3 -MeOH 9:1) 得化合物 X (17 mg); b 组份用 Lobar 柱 (Lichropep RP8) 层析, 80% MeOH 洗脱得化合物 XI (9 mg)。fr4 通过聚酰胺短柱, 石油醚-氯仿(1:1)洗脱部分用 PTLC (乙醚-丙酮 9:1) 制备得化合物 VIII (9 mg), IX (11 mg)。fr5 用 Sephadex LH-20 除杂, PTLC 制备得 XII (3 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 黄色针晶, mp 258 °C~260 °C, 盐酸-镁粉反应阳性。UV λ_{max} (nm): 253 (sh), 266, 365 (MeOH); 275, 402 (NaOMe, 衰减); 268, 305, 347, 423 (AlCl_3); 258 (sh), 268, 305, 348, 423 (AlCl_3/HCl); 274, 306 (sh), 392 (NaOAc); 267, 300 (sh), 320 (sh), 368 (NaOAc/ H_3BO_3)。IR ν (KBr) cm^{-1} : 3 414, 1 659, 1 612, 1 506, 1 383, 1 174。EI-MS m/z (%): 286 (M^+ , 100), 258 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 10), 257 (8), 229 (9), 213 (5), 153 (6), 143 (5), 134 (4), 121 (22), 93 (7)。根据以上光谱数据确定 I 为山柰酚。与山柰酚对照品 TLC 一致。

化合物 II: 白色粉末, UV, IR, EI-MS 数据与文献^[2]报道的尿黑酸一致。

化合物 III: 有光泽的片状结晶, mp 137 °C~139 °C。IR ν (KBr) cm^{-1} : 3 350, 2 860, 1 450, 1 360, 1 050, 950。EI-MS m/z (%): 414 (M^+ , 100), 396 (40), 381 (18), 328 (27), 255 (35), 147 (23)。TLC 与 β -谷甾醇一致。因此确定 III 为 β -谷甾醇。

化合物 IV: 白色粉末, mp 237 °C~239 °C。IR ν (KBr) cm^{-1} : 3 350 (OH), 2 900, 2 850, 1 675 ($-\text{C}=\text{O}$), 1 440, 1 380, 1 368, 1 354 (A 区), 1 310, 1 260, 1 240 (B 区), 1 020, 985。EI-MS m/z (%): 456 (M^+ , 12), 438 (1), 300 (27), 248 (100), 208 (5), 207 (25), 203 (45), 189 (11), 175 (7), 147 (6), 133 (32)。TLC 行为与乌苏酸一致, 因此确定 IV 为乌苏酸。

化合物 V: 无色方晶, mp 190 °C~192 °C,

盐酸-镁粉反应阳性。UV, IR, EI-MS, ¹HNMR 数据与文献^[3]报道的 5,5',6,7,8-五甲氧基-3',4'-二氧亚甲基黄酮一致。

化合物 VI: 无色针晶, mp 200℃~201℃, 紫外光下呈亮蓝色荧光。UV, IR, EI-MS 光谱数据与文献^[4]报道的东莨菪内酯一致。

化合物 VII: 淡黄色针晶, mp 120℃~122℃。UV, IR, EI-MS 光谱数据与文献^[5]报道的七叶内酯二甲醚一致。

化合物 VIII: 白色粉末, 盐酸-镁粉反应阳性。mp 153℃~155℃。UVλ_{max}(EtOH)nm: 215, 240, 265, 327。IRν(KBr)cm⁻¹: 2 937, 1 632, 1 599, 1 514, 1 475, 1 421, 1 329, 1 253, 1 120。EI-MS m/z(%) : 372(M⁺, 11), 357(78, M⁺-CH₃), 341(15), 326(4), 313(5), 195(3), 167(15), 162(3), 28(100)。¹HNMR (CDCl₃)δ: 7.56(dd, J=2.1, 8.5), 7.36(d, J=2.1), 7.00(d, J=8.5), 6.92(1H, s), 6.83(1H, s), 4.01, 4.00, 3.99, 3.97, 3.93(5×OCH₃)。以上数据与文献^[6]报道的 3',4',5,6,7-五甲氧基黄酮一致。

化合物 IX: 白色粉末, mp 123℃~125℃, 盐酸-镁粉反应阳性。UV, IR, EI-MS, ¹HNMR 光谱数据与文献^[7]报道的 3',4',5',5,6,7-六甲氧基黄酮一致。

化合物 X: 白色粉末, mp 94℃~96℃, 盐酸-镁粉反应阳性。UV, IR, EI-MS, ¹HNMR 数据与文献^[8]报道的 3',4',5',5,6,7,8-七甲氧基黄酮一致。

化合物 XI: 白色针晶, mp 130℃~132℃, 盐酸-镁粉反应阳性。UVλ_{max}(EtOH)nm: 247, 270, 331。IRν(KBr)cm⁻¹: 2 920, 1 637, 1 585, 1 515, 1 460, 1 420, 1 408, 1 362, 1 330, 1 266, 1 252, 1 105, 1 010。EI-MS m/z(%) : 402(M⁺, 24), 387(M⁺-CH₃, 100), 371(6), 225(4), 197(10), 182(5), 167(3), 147(2), 119(2), 104(1)。以上光谱数据与文献^[9]报道的 3',4',5,6,7,8-六甲氧基黄酮一致。

化合物 XII: 淡黄色粉末, mp 213℃~215℃, 盐酸-镁粉反应阳性。UVλ_{max}(nm): 237(sh), 266(sh), 337(MeOH); 240, 265(sh), 307, 414(NaOMe); 307, 413(NaOAc)。EI-MS m/z(%) : 388(M⁺, 38), 373(M⁺-CH₃, 100), 357(M⁺-OCH₃, 32), 342(16), 195(7), 178(7), 181(6), 167(26), 163(5)。以上数据与文献^[10]报道的 4'-羟基-3',5',5,6,7-五甲氧基黄酮一致。

参考文献

- 1 Peng J N, et al. Chinese Chem Letts, 1995, 6(11): 995
- 2 Sadtles Standard Spectra Infrared Grating 90, UV105
- 3 Werner H, et al. Phytochem, 1980, 19: 669
- 4 Shafizadeh F, et al. Phytochem, 1970, 9: 1311
- 5 中林, 他. 药学杂志, 1953, 173: 669
- 6 Pascual J, et al. Planta Med, 1981, 41(4): 389
- 7 Chen C C, et al. Chem Pharm Bull, 1984, 32(1): 166
- 8 Adosogan E K, et al. Phytochem, 1979, 18: 1863
- 9 Tames H T, et al. Phytochem, 1978, 17: 447
- 10 Vyas A, et al. Phytochem, 1986, 25: 2625

(1996-07-08 收稿)

Studies on the Chemical Constituents Yengmaoercao (*Hedyotis lindleyanu*)

Peng Jiangnan, Feng Xiaozhang and Liang Xiaotian

Twelve compounds were isolated, for the first time, from the whole plant of *Hedyotis lindleyanu*. Their structures were elucidated as: kampferol (I), gentisic acid (II), β-sitosterol (III), ursolic acid (IV), 5,5',6,7,8-pentamethoxy-3',4'-methylenedioxy-flavone (V), scopoletin (VI), aesculetin 6,7-dimethylether (VII), 3',4',5,6,7-pentamethoxy-flavone (VIII), 3',4',5',5,6,7-hexamethoxy-flavone (IX), 3',4',5',5,6,7,8-heptamethoxy-flavone (X), 3',4',5,6,7,8-hexamethoxy-flavone (XI), 4'-hydroxy-3',5',5,6,7-pentamethoxy-flavone (XII) by means of spectral and chemical methods.