

海州香薷化学成分的研究

北京联大中医药学院中药系(100013) 龚慕辛 朱甘培

海州香薷 *Elsholtzia splendens* 为唇形科香薷属植物,在我国长期被定为药材香薷的基原植物,1995版药典对此进行了修改^[1]。民间对海州香薷应用较广泛,功效类香薷^[2]。其挥发性成分已有人研究^[3,4],而非挥发性成分研究未见报道。我们报道从辽宁凤城产海州香薷全草中分得的6种化合物,对其中5种进行了鉴定;它们是 β -谷甾醇(I)、琥珀酸(II)、胡萝卜甙(III)、芹菜素(V)和木犀草素(VI)。

1 提取和分离

取海州香薷干燥全草粗粉(20目)5 kg,用90%工业乙醇渗漉,回收乙醇,得浸膏300 g。将浸膏用热水捏溶,依次用石油醚、乙醚、乙酸乙酯萃取,得石油醚萃取物5.2 g,乙醚萃取物18.5 g,乙酸乙酯萃取物7 g。取乙醚萃取物以少量甲醇溶解,拌入硅胶,加到已用氯仿装好的硅胶柱上,以氯仿-甲醇梯度洗脱,得A部分(55~88流份)、B部分(103~126流份)、C部分(137~154流份)。A部分放置得浅绿色沉淀,以丙酮-甲醇重结晶,得白色片状物I。B部分放置得淡绿色粉末,以甲醇重结晶得无色柱晶II。C部分放置后有大量絮状黄色沉淀产生,将其滤出,以少量甲醇溶解,与少量聚酰胺粉拌和加到聚酰胺干柱上,以氯仿-甲醇梯度洗脱,28~84流份析出淡黄色粉末,以丙酮-水重结晶得淡黄色针晶V;88~140流份析出深黄色的粉末,以无水乙醇重结晶得黄色针晶VI。滤除絮状沉淀的C部分母液放置后出现黄白色类粘性的颗粒,此颗粒以氯仿-甲醇重结晶,得白色粉末III和IV。

2 鉴定

化合物I:白色片状物,mp 139°C~140°C,Libermann反应阳性。UV数据与文献^[5]基本一致,IR与MS和标准图谱对照一致,TLC的Rf值与标准品相同,故鉴定化合物I为 β -谷甾醇。

化合物II:无色柱晶,mp 186°C~187°C。IR、MS数据与标准图谱对照一致,TLC的Rf值与标准品一致,混合熔点不下降,故鉴定化合物II为琥珀酸。

化合物III:白色粉末,mp 304°C(分解),Libermann及Molish反应阳性。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} :3414(-OH)、2943、2876、1644、1476、1382、1086、1032、628。薄层水解后显示与 β -谷甾醇及葡萄糖Rf相同的点,IR、MS与标准品一致,故可判定化合物III为胡萝卜甙。

化合物V:淡黄色针晶,mp 348°C~350°C。AlCl₃与HCl-Mg反应阳性,与ZrOCl₂反应鲜黄色,加入柠檬酸后黄色消失。UV λ_{\max} nm:268、336(MeOH)。MS m/z:270(M⁺)、242、213、153、124、123、121、118、96、89、69、28;274、323、392(+NaOMe);276、300、347、384(+AlCl₃);276、298、341、341、380(+AlCl₃/HCl);274、300、376(+NaOAc);268、302 sh、338(+NaOAc/H₃BO₃)。¹HNMR(CD₃CO, TMS) δ ppm:7.86(2 H, d, C_{2',6'}-H),6.94(2 H, d, C_{3',5'}-H),6.95(1 H, s, C₃-H),6.45(1 H, d, C₆-H)。6.20(1 H, d, C₆-H)。UV数据与文献^[6]记载的芹菜素相符;IR、MS与标准图谱对照一致;故鉴定化合物V为芹菜素。

化合物VI:黄色针晶,mp 327°C。与AlCl₃和HCl-Mg反应阳性,与ZrOCl₂反应显鲜黄色,加入柠檬酸后黄色消失。UV λ_{\max} nm:225、352(MeOH);265、328、399(+MeOMe);272、328、426(+AlCl₃);266 sh、275、296 sh、355、384(+AlCl₃/HCl);296、327 sh、384(+NaOAc/H₃BO₃)。MS m/z:286(M⁺)、269、258、229、153、152、134、69、28。¹HNMR(acetone, TMS, δ ppm):7.51(1 H, d, C₂-H),7.46(1 H, q, C₆-H),7.01(1 H, d, C₅-H),6.61(1 H, s, C₃-H),6.55(1 H, d, C₆-H),6.27(1 H, d, C₆-H)。UV数据与文献^[6]记载一致,MS、IR与标准图谱对照一致,故鉴定为木犀草素。

致谢:中国中医研究院中药研究所徐桂灵、潘炯光测试质谱、北京中医药大学中心实验室测红外光谱及氢谱、北京中医药大学植化室徐艳春提供部分标准品。

参考文献

- 1 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部. 北京:人民卫生出版社,1997.420;1985.223;1990.230;1995.228
- 2 石晋丽,等. 中药材,1994,17(12):10
- 3 朱甘培. 药学报,1992,27(4):287
- 4 胡珊梅,等. 现代应用药学,1993,10(5):31
- 5 国家医药管理局中草药情报中心站编. 植物药有效成分手册. 北京:人民卫生出版社,1986.379
- 6 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室编译. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京:科学出版社,1981.434,448

(1997-01-22 收稿)