

参考文献

- 1 吉林省中医中药研究所,等.长白山植物药志.长春:吉林人民出版社,1982:374
- 2 王宪楷.天然药物化学.北京:人民卫生出版社,1992:165
- 3 Leboeuf M, et al. *Planta Med*,1983,(48):234

- 4 Guinaudeau H, et al. *J Nat Prod*,1983,6(46):768,770
- 5 Abd-El Atti S, et al. *J Nat Prod*,1982,(45):476
- 6 Marsaioli A J, et al. *Phytochemistry*,1980, 19:995
- 7 Watanabe Y, et al. *Phytochemistry*,1975, 14:2522

(1998-05-22 收稿)

风轮菜的化学成分研究

上海医药工业研究院新药室(200040) 柯 樱* 蒋 毅 罗思齐

摘 要 从止血中药风轮菜中分得 5 个化合物,经光谱及化学方法鉴定了它们的结构,分别为香蜂草苷(I)、柚皮素-7-芸香糖苷(II)、江户樱花苷(III)、异樱花素(IV)和 β -谷甾醇(V),其中 II、III 和 V 为首次从该植物中分得。

关键词 风轮菜 化学成分 结构鉴定

风轮菜系唇形科风轮菜属植物,1995 版中国药典以“断血流”名称收载,有风轮菜 *Clinopodium chinense* (Benth.) Kuntze 和荫风轮 *C. polycephalum* (Vaniot) C. Y. Wu et Hsuan ex Hsu 2 个品种。植物分类学研究倾向于认为两者为同一植物^[1],并将其拉丁名称改为 *C. umbrosum* (Bief) C. Kock 即风轮菜。风轮菜具有清热解毒、止血活血的功效,临床可用于治疗各种妇科出血症,已有数篇文章报道从上述 2 种植物中分到了黄酮、黄酮苷^[2,3]及三萜皂苷^[4,5]等化合物。我们在研究该植物中的化学成分时从中分得 5 个化合物,分别为香蜂草苷(I)、柚皮素-7-芸香糖苷(II)、江户樱花苷(III)、异樱花素(IV)和 β -谷甾醇(V),其中 II、III 和 V 系首次从该植物中分得。

1 材料和仪器

熔点用 Reichert 熔点仪测定(温度未校正)。¹HNMR 用 Bruker Am-400 型(400 MHz),¹³CNMR 用 Bruker Am-400 型(100 MHz)测定,除另有说明外,均用 CD₃OD 做溶剂,TMS 为内标。FAB-MS 与 EI-MS 用

Varian Mat 211 型质谱仪,柱层析硅胶系青岛海洋化工厂出品,风轮菜全草采自安徽霍山,经安徽中医学院药学系药用植物教研室王德群副教授鉴定为风轮菜 *Clinopodium umbrosum* (Bief) C. Kock。

2 提取和分离

取风轮草干燥的地上部分粗粉 3.8 kg,用 70%乙醇回流提取,提取液减压浓缩至半流质,先用石油醚及环己烷萃取,除掉叶绿素,依次用乙酸乙酯、正丁醇萃取;蒸干后得乙酸乙酯部位(90 g),正丁醇部位(50 g),水层上大孔树脂柱层析,分别用 30%,50%,70%,95%乙醇洗脱。取乙酸乙酯部位约 20 g 上硅胶柱,以乙酸乙酯-95%乙醇梯度洗脱,在乙酸乙酯-95%乙醇(2:2)的部位中得到 I(600 mg)。乙酸乙酯洗脱部位以环己烷-乙酸乙酯(4:1)进行低压柱层析,得到 IV(1 g)和 V(200 mg)。取正丁醇部位 20 g 上硅胶柱以 CHCl₃-MeOH-H₂O(9:1:0.1~7:3:0.3)梯度洗脱,300 mL 为一组分进行收集,薄层检测合并得 15 个流分,取 1 号流分(600 mg)以 CHCl₃-MeOH-H₂O(10:1:0.1)上

* Address: Ke Ying, Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai

硅胶柱分离得Ⅲ(15 mg)。大孔树脂的30%乙醇部位共10 g,再以CHCl₃-MeOH-H₂O(7:2:0.2)进行硅胶柱层析,500 mL一份进行收集,其3号流分共1.5 g经葡萄糖凝胶柱层析,85%乙醇洗脱,得到Ⅰ1.2 g。

3 鉴定

Ⅰ为白色针晶,mp 210℃~212℃,薄板层析后用AlCl₃显色的斑点紫外下有黄色荧光。Molish反应阳性。FAB-MS(m/z):595(M⁺+H),EI-MS(m/z):286(苷元)。盐酸水解液TLC后与标准糖对照,鉴定为D-葡萄糖和L-鼠李糖。Ⅰ的UV在282 nm(带Ⅰ)和329 nm(带Ⅱ)处有最大吸收,为双氢黄酮的特征吸收。其¹H-NMR中有2.62(dd,1 H,J=17.0,3.0 Hz,C₃-H)和3.02(dd,1 H,J=17.0,12.6 Hz,C₃-H)及5.30(dd,1 H,J=12.6 Hz,C₂-H)的信号,碳谱中也有80.8(-CH-)及44.5(-CH₂-)2个峰。以上数据提示Ⅰ为一双氢黄酮双糖苷。Ⅰ的UV数据为:λ_{max}^{MeOH}:282,329 nm;λ_{max}^{MeOH+NaOAc}:283,360 nm;λ_{max}^{MeOH+AlCl₃+HCl}:305,381 nm;λ_{max}^{MeOH+NaOAc}:281,340 nm,上述数据说明Ⅰ有5,7-二羟基且于C₇-OH处成苷。¹H-NMR(DMSO-d₆,δppm,TMS):7.25(d,2 H,J=7.4 Hz),6.80(d,2 H,J=7.4 Hz)及3.63(s,3 H)提示有C₄-OCH₃。4.80(d,1 H,J=7.4 Hz)为鼠李糖的6位甲基。6.02(d,1 H,J=1.7 Hz,C₆-H),6.03(d,1 H,J=1.7 Hz,C₈-H)。Ⅰ的¹³C NMR及DEPT数据(表1)显示,葡萄糖的6-C向低场位移了约6 ppm,说明糖部分的连接方式为α-L-鼠李糖(1→6)-β-D-葡萄糖即芸香糖。综上所述,Ⅰ可鉴定为5,7-二羟基-4'-甲氧基双氢黄酮-7-O-α-L-鼠李吡喃糖基(1→6)-β-D-葡萄糖吡喃糖苷即香蜂草苷(dyaimid)。

Ⅱ为淡黄色粉末,mp 160℃~162℃。薄板层析后用AlCl₃显色的斑点紫外下有黄色荧光。FAB-MS(m/z):581(M⁺+H)。¹H-NMR:7.18(d,2 H,J=8.5 Hz,C₂-H,C₆-H),6.67(d,2 H,J=8.53 Hz,C₃-H,C₅-H),

6.02(d,1 H,J=2.22 Hz,C₈-H),6.00(d,1 H,J=2.20 Hz,C₈-H),5.23(dd,1 H,J=11.90,2.85 Hz,C₂-H),3.02(dd,1 H,J=16.76,12.99 Hz,C₃-H),2.57(dd,1 H,J=16.76,2.78 Hz,C₃-H),1.02(d,3 H,J=6.20 Hz,鼠李糖C₆-H)。将Ⅱ的¹H-NMR、¹³C-NMR(表1)及DEPT与Ⅰ比较后发现,Ⅱ少了一个4'-甲氧基的信号,即氢谱上无3.63(s,3 H),碳谱上无56.3 ppm的信号,除此之外化合物Ⅰ与Ⅱ的其他光谱数据均极为相似。故Ⅱ确定为5,7-二羟基-4'-羟基双氢黄酮-7-O-α-L-鼠李吡喃糖基(1→6)-β-D-葡萄糖吡喃糖苷即柚皮素-7-芸香糖苷(nairutin)。

Ⅲ为淡黄色针晶,mp 223℃。薄板层析后用AlCl₃显色的斑点紫外下有黄色荧光。FAB-MS(m/z):417(M⁺-H)。¹H-NMR:7.28(d,2 H,J=7.42 Hz,C₂-H,C₆-H),6.78(d,2 H,J=7.4 Hz,C₃,5-H),6.18(s,1 H,C₆-H),6.16(s,1 H,C₈-H),5.33(d,1 H,J=12.78 Hz,C₂-H),3.14(dd,1 H,J=17.2,12.7 Hz,C₃-H),2.70(d,1 H,J=17.25 Hz,C₃-H)。Ⅲ的光谱数据与Ⅱ在苷元部分十分相似,但在氢谱上缺少1.05(d,3 H,J=6.1 Hz)和4.51(brs,1 H)的鼠李糖的甲基和端基氢信号,碳谱上也没有18.4 ppm的鼠李糖的甲基信号,所以Ⅲ比Ⅱ在糖部分少了一个鼠李糖,为单糖(葡萄糖)苷。综合其¹H-NMR、¹³C-NMR(表1)及DEPT数据后可以确定,Ⅲ为5,7-二羟基-4'-羟基双氢黄酮-7-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷即江户樱花苷(prunin)。

Ⅳ为淡黄色针晶,mp 193℃~195℃。薄板层析后用AlCl₃显色斑点紫外下有黄色荧光。EI-MS(m/z):286。其¹H-NMR(CDCl₃,δppm,TMS)中有2.69(dd,1 H,J=17.3,3.0 Hz,C₃-H)和3.12(dd,1 H,J=17.3,12.7 Hz,C₃-H)以及5.33(d,1 H,J=12.5 Hz,C₂-H)的信号,碳谱中也有77.8(-CH-)及41.9(-CH₂-)两个峰,提示Ⅳ为二氢黄酮。将各种光谱数据和理化数据与文献^[3]对照后可以确

定 IV 为异樱花素 (isosakuranetin), 其结构为 5, 7-二羟基-4'-甲氧基双氢黄酮。IV 的 $^1\text{H NMR}$ 的其它数据为: 7.38 (d, 2 H, J = 8.66 Hz, $\text{C}_2\text{-H}$, $\text{C}_6\text{-H}$), 6.91 (d, 2 H, J =

65 Hz, $\text{C}_3\text{-H}$, $\text{C}_5\text{-H}$), 6.00 (s, 1 H, $\text{C}_8\text{-H}$), 5.96 (s, 1 H, $\text{C}_8\text{-H}$), 3.81 (s, 3 H, $\text{C}_4\text{-OCH}_3$)。IV 的 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , δppm) 数据见表 1。

表 1 化合物 I ~ IV 的 $^{13}\text{C NMR}$ 化学位移

C	I	II	III	IV	C	I	II	III	IV
2	80.8	80.8	78.7	77.8	6'	129.5	129.5	130.0	159.4
3	44.5	44.3	44.9	41.9	-OCH ₃	56.3			55.4
4	198.7	198.9	199.4	196.1	Glc 1a	102.6	102.3	102.2	
5	165.2	165.1	165.5	163.5	2a	75.2	74.9	75.6	
6	98.5	98.3	98.9	95.8	3a	77.7	77.3	78.7	
7	167.3	167.0	167.9	166.6	4a	72.5	72.4	72.1	
8	97.5	97.6	97.8	94.9	5a	78.3	78.0	79.2	
9	164.8	164.6	163.0	162.7	6a	67.9	67.7	63.3	
10	103.3	105.3	102.8	101.7	Rham 1b	101.6	101.3		
1'	132.6	131.1	131.7	128.9	2b	72.8	72.7		
2'	129.5	129.5	130.0	128.6	3b	71.8	71.5		
3'	115.5	116.8	117.2	113.5	4b	74.6	74.4		
4'	161.9	159.1	160.0	159.4	5b	70.3	70.1		
5'	115.5	116.8	117.2	113.5	6b	18.4	18.4		

* 化合物 I ~ III 的溶剂为 CD_3OD , IV 的溶剂为 CDCl_3 。

V 为白色针状晶体, mp 132°C ~ 134°C。

Lebermann-Burchard 反应呈阳性。其 IR 和 TLC 与标准品 β -谷甾醇一致, 鉴定 V 为 β -谷甾醇。

致谢: 本文样品的氢谱与碳谱均由中科院上海药物研究所核磁室宋国强等老师测定, 质谱均由本院分析室王慧敏老师协助测定, 特此感谢。

参考文献

- 1 浙江植物志编委会. 浙江植物志(第五卷). 杭州: 浙江科学技术出版社, 1992: 229
- 2 戴金瑞, 等. 中草药, 1983, 14(5): 1
- 3 孔德云, 等. 中草药, 1985, 16(1): 38
- 4 薛申如, 等. 药学报, 1992, 27(3): 207
- 5 Liu Zimin, et al. J Nat Prod, 1995, 58(2): 184
- 6 陈清宇, 等. 天然产物研究与开发, 1997, 9(3): 5

(1998-05-04 收稿)

钩藤的化学成分研究(III)

昆明医学院第一附属医院药剂科(650032)

云南白药集团股份有限公司研究所

中国科学院昆明植物研究所

张 竣*

杨成金

吴大刚

摘要 从钩藤 *Uncaria rhynchophylla* 总碱中又分得 3 个氧化吲哚生物碱: 柯诺辛 (corynoxine, VI)、柯诺辛 B (corynoxine B, VII) 和钩藤碱 (rhynchophylline, VIII)。通过光谱解析确定了其绝对构型。其中 VI 和 VII 首次从该植物中分得。

关键词 柯诺辛 柯诺辛 B 钩藤碱

钩藤 *Uncaria rhynchophylla* (Miq.) Jacks. 是茜草科 Rubiaceae 钩藤属 *Uncaria* 植物, 生长于山谷、溪边, 广泛分布于我国南

方诸省。钩藤为中医传统常用要药, 性凉、味甘苦, 具有清热平肝, 息风定惊, 降血压之功能。用于风热头痛, 头晕目眩, 小儿惊厥, 高血

* Address: Zhang Jun, Department of Pharmacy, The First Affiliated Hospital of Kunming Medical College, Kunming