

Abstract Four flavonoids were isolated from the ethanolic extract of *Spirodela polyrrhiza* (L.) Schleid. Their structures were identified by spectral analysis and chemical evidences, as apigenin, luteolin, apigenin-7-O-glucoside, and luteolin-7-O-glucoside. All of them were the main constituents of *S. polyrrhiza*.

Key words *Spirodela polyrrhiza* (L.) Schleid. apigenin luteolin

糙苏化学成分的研究

北京医科大学药学院(100083) 赵 静* 杨秀伟** 付宏征 李荣芷 楼之岑

摘 要 从云南产糙苏 *Phlomis umbrosa* 地上全草中分得 9 个化合物, 鉴定了它们的化学结构, 分别是: β -谷甾醇(β -sitosterol, I)、熊果酸(ursolic acid, II)、黄花香茶菜甲素(sculponeatin A, III)、黄花香茶菜丙素(sculponeatin C, IV)、2 α -羟基熊果酸(2 α -hydroxyursolic acid, V)、委陵菜酸(tormentenic acid, VI)、ent-7 α , 16 β , 17-三羟基贝壳杉烷(ent-7 α , 16 β , 17-trihydroxykaurane, VII)、 β -谷甾醇葡萄糖苷(β -sitosteryl-glucoside, VIII)和葡萄糖(glucose, IX)。这些化合物为首次从该植物中分得, 并对黄花香茶菜丙素的晶体结构进行了 X-衍射分析。

关键词 糙苏 黄花香茶菜丙素 晶体 X-衍射分析

糙苏系唇形科药用植物 *Phlomis umbrosa* Turcz. 的地上全草或根, 具有祛风活络、强筋壮骨、消肿之功效, 主治风湿性关节炎、腰痛、跌打损伤和疮疗肿毒^[1]。有关糙苏化学成分的研究甚少, Chung 等从糙苏根分离出 8-O-乙酰基山梔苷(8-O-acetylshanzhisi, umbroside)^[2]、山梔苷甲酯(shanzhisi meester)^[3], 朱等从糙苏地上部分分得琥珀酸和水苏素(bentonicine)^[4]。为阐明糙苏发挥药效的物质基础, 我们首先对其化学成分进行了研究。

糙苏乙醇溶性部分的水悬浮液连续用乙酸乙酯和正丁醇萃取, 分别得乙酸乙酯提取物和正丁醇提取物。将其经硅胶柱层析, 分别得化合物 I ~ IX。

根据理化性质和光谱分析, 鉴定它们的结构分别为: β -谷甾醇(β -sitosterol, I)、熊果酸(ursolic acid, II)、黄花香茶菜甲素(sculponeatin A, III)、黄花香茶菜丙素(sculponeatin C, IV)、2 α -羟基熊果酸(2 α -hy-

droxyursolic acid, V)、委陵菜酸(tormentenic acid, VI)、ent-7 α , 16 β , 17-三羟基贝壳杉烷(ent-7 α , 16 β , 17-trihydroxykaurane, VII)、 β -谷甾醇葡萄糖苷(β -sitosteryl-glucoside, VIII)和葡萄糖(glucose, IX)。这些化合物为首次从该植物地上全草中分得。

化合物 IV 为淡黄色粗针晶, mp 299°C ~ 302°C, EI-MS 给出分子离子峰为 362[M⁺], 其晶体的 X-衍射分析给出正确分子式为 C₂₀H₂₆O₆, 由六环联合而成, 六元环 A 为椅式, 六元环 D 为半椅式, 六元环 E 为船式, 五元环 B、C、F 均呈信封式。各环的稠合方式为: A/B 顺式, B/C 顺式, A/C 反式, A/D 反式, D/E 顺式。分子间存在氢键联系: O3 O4(-1+x, y, z): 2. 802Å; O4 O1(0. 5+x, 0. 5-y, 1-z): 2. 7921Å, 以此维系晶态下结构的稳定。

图 1 为分子相对构型图, 图 2 为分子立体结构投影图。

1 材料和仪器

糙苏(地上全草)1993 年 8 月采自云南

* Address: Zhao Jing, College of Pharmacy, Beijing University of Medical Sciences, Beijing

** 通讯联系人

省,经鉴定为 *Phlomis umbrosa* Turcz.

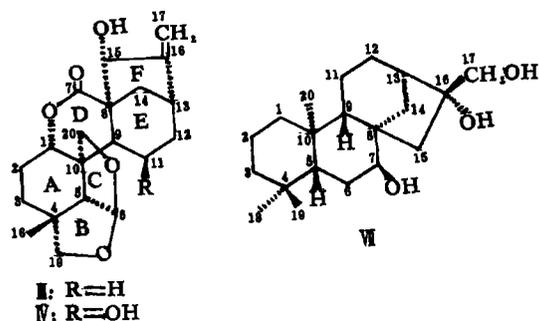


图1 化合物 III, IV 和 VI 的化学结构式

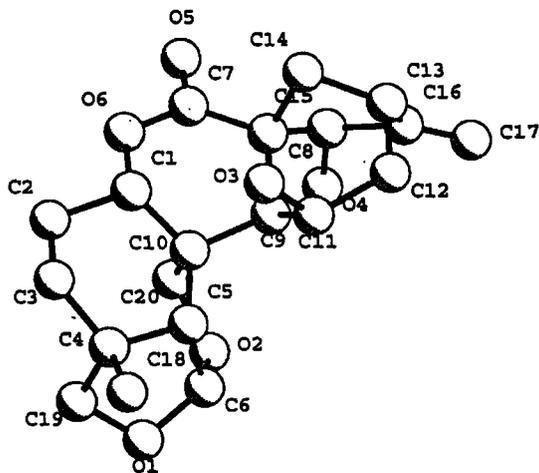


图2 化合物 IV 的分子立体结构投影图

熔点用 X₄ 型显微熔点测定仪(温度计未校正), 红外光谱(IR)用美国 Perkin-Elmer 983 红外光谱仪测定;¹H NMR 和¹³C NMR 用 Varian Gemini 300(¹H, 300 MHz; ¹³C, 75 MHz)、JEOL GX-400(¹H, 400MHz, ¹³C, 100MHz) 和 Varian Unity plus 500(¹H, 500 MHz; ¹³C, 125 MHz)核磁共振仪测定, TMS 为内标。¹H-¹H 相关谱(COSY)、¹H-¹³C COSY、HMQC 和 HMBC 用标准脉冲序列。EI-MS 和用 JEOL JMS-AX 505 HAD 和 JEOL JMS-DX 300L 质谱仪测定。X-衍射仪为 CAD4 四圆衍射仪。

薄层层析和柱层析硅胶系青岛海洋化工厂产品。

2 提取和分离

糙苏(地上部分)粗粉 20 kg 用 95% 乙醇冷浸。滤取乙醇液, 减压回收乙醇后得乙醇提

取物(PUEE)1.3 kg。将 PUEE(650 g)均匀地悬浮在水中, 用乙醇乙酯萃取后得到乙酸乙酯提取物 267.7 g 和水溶性部分。将水溶性部分再用正丁醇萃取, 得到正丁醇提取物(124 g)和水层残留物。乙酸乙酯提取物(267.7 g)经常压硅胶柱层析, 环己烷-乙酸乙酯、乙酸乙酯和乙酸乙酯-甲醇梯度洗脱, TLC 检测, 得到组分 E1~E4。再分别经柱层析分离, 从 E1 中得到化合物 I; 从 E2 中分别得到化合物 II、III、IV、V 和 VI; 从 E3 中得到化合物 VII, 从 E4 中得到化合物 VIII。从正丁醇提取物中得到化合物 VII 和 IX。

3 鉴定

化合物 I: 无色板状结晶(乙醇), mp 140°C; EI-MS: m/z 414[M⁺]. 其 IR 光谱数据与标准样品 β-谷甾醇的完全一致。

化合物 II: 白色粉末, EI-MS: m/z 456 [M⁺], 438 [M⁺ - H₂O]; 其 IR、¹H NMR、¹³C NMR 光谱数据与标准样品熊果酸的完全一致。

化合物 III: 无色棱晶(丙酮-环己烷), mp 245°C ~ 248°C; IR_{ν_{max}}(KBr): 3 517 (OH), 1 700, 1 662 cm⁻¹; 元素分析: C₂₀H₂₆O₅(计算值: C 69.34, H 7.57; 实测值: C 69.59, H 7.61)。¹H NMR(400 MHz, C₅D₅N) δppm: 1.05(3 H, s, C₁₈-Me), 1.45(1 H, dd, J=4.9, 13.4 Hz, C₃-H), 1.51(2 H, dd, J=5.4, 5.4 Hz, C₁₂-H×2), 1.55(1 H, dd, J=6.1, 9.2 Hz, C₁₄-H), 1.64(1 H, dt, J=3.4, 15.2 Hz, C₃-H), 1.68(1 H, dd, J=4.9, 12.0 Hz, C₁₁-Ha), 1.89(2 H, m, C₂-H×2), 2.03(1 H, d, J=11.7 Hz, C₁₁-Hb), 2.15(1 H, dd, J=8.3, 12.0 Hz, C₁₄-H), 2.45(1 H, d, J=5.4 Hz, C₅-H), 2.71(1 H, dd, J=5.4, 8.1 Hz, C₁₃-H), 2.78(1 H, dd, J=5.4, 13.7 Hz, C₉-H), 3.43(1 H, d, J=8.8 Hz, C₁₉-Hb), 3.97(1 H, d, J=8.8 Hz, C₁₉-Ha), 4.17(1 H, d, J=9.0 Hz, C₂₀-Hb), 4.35(1 H, d, J=9.0 Hz, C₂₀-Ha), 4.72(1 H, dd, J=5.9, 11.0 Hz, C₁-H), 5.20(1 H, s, C₁₅-H), 6.02(1 H, d, J=4.9

Hz, C₆-H)。¹³C NMR (100 MHz, C₅D₅N) δppm: 75.9 d(C₁), 23.3 t(C₂), 29.3 t(C₃), 41.4 s(C₄), 53.4 d(C₅), 111.4 d(C₆), 175.8 s(C₇), 52.9 s(C₈), 35.9 d(C₉), 50.8 s(C₁₀), 33.2 t(C₁₁), 18.6 t(C₁₂), 37.0 d(C₁₃), 32.8 t(C₁₄), 78.5 d(C₁₅), 159.3 s(C₁₆), 108.6 t(C₁₇), 30.4 q(C₁₈), 77.0 t(C₁₉), 72.7 t(C₂₀)。

化合物 III 的结构与从黄花香茶菜 *R. sculponeata* 分离出的黄花香茶菜甲素^[5]一致。

化合物 IV: 淡黄色粗针晶(丙酮-环己烷), mp 299°C~302°C; EI-MS: m/z 362 [M⁺], 344 [M⁺-H₂O]; IR_{v_{max}}(KBr): 3 410 (OH), 1 724, 1 698, 1 658 cm⁻¹; ¹H NMR (500 MHz, C₅D₅N) δppm: 1.06 (3 H, s, C₁₈-Me), 1.59 (1 H, d, J=3.3 Hz, C₃-Ha), 1.61 (1 H, dd, J=3.3, 3.3 Hz, C₃-Hb), 1.78~1.82 (2 H, m, C₂-Ha, C₂-Hb), 1.85 (1 H, dd, J=4.2, 12.6 Hz, C₁₄-Hb), 1.92 (1 H, d, J=6.0, 14.7 Hz, C₁₂-Hb), 2.42 (1 H, dd, J=6.0, 14.7 Hz, C₁₂-Ha), 2.75 (1 H, d, J=3.9 Hz, C₉-H), 2.90 (1 H, dd, J=5.4, 9.6 Hz, C₁₃-H), 2.97 (1 H, d, J=5.4 Hz, C₅-H), 3.14 (1 H, d, J=11.4 Hz, C₁₄-Ha), 3.44 (1 H, d, J=9.0 Hz, C₁₉-Hb), 4.02 (1 H, d, J=9.0 Hz, C₁₉-Ha), 4.24 (1 H, d, J=8.7 Hz, C₂₀-Hb), 4.48 (1 H, d, J=3.6 Hz, C₁₁-H), 4.49 (1 H, d, J=8.7 Hz, C₂₀-Ha), 5.21 (1 H, d, J=3.0 Hz, C₁₇-Hb), 5.50 (1 H, drs, C₁₇-Ha), 5.68 (1 H, s, C₁₅-H), 5.86 (1 H, dd, J=4.8, 12.2 Hz, C₁-H), 6.12 (1 H, d, J=5.4 Hz, C₆-H), 6.48 (1 H, s, C₁₁-OH)。¹³C NMR (125MHz, C₅D₅N) δppm: 78.4 d(C₁), 23.5 t(C₂), 29.6 t(C₃), 41.7 s(C₄), 54.1 d(C₅), 111.6 d(C₆), 175.7 s(C₇), 52.2 s(C₈), 40.0 d(C₉), 50.3 s(C₁₀), 65.1 d(C₁₁), 45.2 t(C₁₂), 37.5 d(C₁₃), 34.0 t(C₁₄), 79.9 d(C₁₅), 159.5 s(C₁₆), 108.4 t(C₁₇), 30.8 q(C₁₈), 77.0 t(C₁₉), 72.6 t(C₂₀)。

晶体 X-衍射分析: 浅黄色粗针晶(丙酮-环己烷), 属正交晶系, 空间群为 P2₁2₁2₁, 晶胞参数为 a=7.789(5), b=12.148(1), c=18.425(2) Å, 晶胞内分子数为 Z=4, 计算晶体密度 D_x=1.384 g/cm³。正确分子式为 C₂₀H₂₆O₆。用 CAD4 四圆衍射仪收集衍射强度数据, MoKα 辐射, 石墨单色器, 2θ/ω 扫描方式, 2θ 范围 3~50, 独立衍射点 1 755 个, 可观察点 (|F| ≥ 3σ|F|) 1 342 个。在微机上用直接法 (SHELXS-86) 解析分子结构, 从 E 图上获得全部 26 个非氢原子位置, 用最小二乘法修正结构参数并判断碳、氧原子种类, 再经最小二乘法修正坐标参数和原子热运动参数, 用几何计算法与 Fourier 综合法获得全部氢原子坐标, 最终可靠因子 R_f=0.044, R_w=0.046。

化合物 IV 的结构与从黄花香茶菜 *R. sculponeata* 分离出的黄花香茶菜丙素^[5]一致。

化合物 V: 白色粉末; EI-MS: m/z 472 [M⁺]。其 IR、¹H NMR、¹³C NMR 光谱数据与文献^[6~8]报道的 2α-羟基熊果酸完全一致。

化合物 IV: 无色针晶(乙酸乙酯-甲醇), mp 265°C~267°C; EI-MS: m/z 488 [M⁺], 470 [M⁺-H₂O], 442 [M⁺-COOH-H]; 其 IR、¹H NMR、¹³C NMR 光谱数据与标准样品委陵菜酸的完全一致。

化合物 VII: 无色针晶(甲醇-水), mp 205°C~207°C; IR_{v_{max}}(KBr): 3 465, 3 271 (OH) cm⁻¹; EI-MS: m/z 304 [M⁺-H₂O], 291 (100), 273, 255, 230; ¹H NMR (400 MHz, C₅D₅N) δppm: 0.85 (3 H, s, C₁₉-Me), 0.92 (3 H, s, C₁₈-Me), 1.06 (3 H, s, C₂₀-Me), 1.20 (1 H, dd, J=4.3, 12.1 Hz, C₃-Ha), 1.38 (1 H, dd, J=4.3, 12.1 Hz, C₃-Hb), 1.41 (1 H, m, C₁₁-Ha), 1.59 (1 H, dd, J=4.0, 4.3 Hz, C₂-Ha), 1.67 (1 H, m, C₁₁-Hb), 1.69 (1 H, dd, J=2.7, 8.1 Hz, C₁₂-Hb), 1.70 (1 H, dd, J=2.7, 2.7 Hz, C₆-Hb), 1.74 (1 H, brs, C₉-H), 1.77 (1 H, dd, J=4.0, 4.3

Hz, C₂-Hb), 1.78 (2 H, dd, J = 4.0, 9.4 Hz, C₁-Ha, b), 1.84 (1 H, dt, J = 2.7, 13.5 Hz, C₆-Ha), 1.93 (1 H, m, C₁₂-Ha), 1.94 (1 H, brs, C₅-H), 1.97 (1 H, dd, J = 5.5, 9.9 Hz, C₁₄-Hb), 2.03 (1 H, d, J = 14.8 Hz, C₁₅-Hb), 2.16 (1 H, dd, J = 3.8, 10.8 Hz, C₁₄-Ha), 2.54 (1 H, m, C₁₃-H), 2.56 (1 H, d, J = 14.8 Hz, C₁₅-Ha), 4.03 (1 H, brs, C_{7a}-H)。¹³C NMR (100 MHz, C₅D₅N) δppm: 40.5 t (C₁), 18.4 t (C₂), 42.4 t (C₃), 32.9 s (C₄), 40.0 d (C₅), 28.6 t (C₆), 76.7 d (C₇), 48.4 s (C₈), 51.6 d (C₉), 39.4 s (C₁₀), 19.0 t (C₁₁), 27.3 t (C₁₂), 45.8 d (C₁₃), 36.8 t (C₁₄), 50.7 t (C₁₅), 81.4 t (C₁₆), 66.3 t (C₁₇), 33.5 q (C₁₈), 21.9 q (C₁₉), 18.0 q (C₂₀)。以上数据与文献^[9]报道的 ent-7α, 16β, 17-三羟基贝壳杉烷的完全一致。

化合物Ⅷ: 白色粉末, 其 IR、¹HNMR、¹³CNMR 光谱数据与标准样品 β-谷甾醇葡

萄糖苷的完全一致。

化合物Ⅸ: 无色棱晶(甲醇-水)。其 IR、¹HNMR、¹³CNMR 光谱数据和纸层析行为与标准样品葡萄糖的完全一致。

致谢: 中国医学科学院·中国协和医科大学药物研究所吴楠、吕扬、郑启泰老师代测 X-衍射光谱。

参考文献

- 1 谢宗万主编. 全国中草药汇编(下册). 第二版. 北京: 人民卫生出版社, 1996: 678
- 2 Chung B S, *et al.* Saengyak Hakhoe Chi, 1981, 12(2): 82
- 3 Chung B S, *et al.* Saengyak Hakhoe Chi, 1983, 14(1): 5
- 4 朱大公, 等. 中草药, 1984, 15(8): 380
- 5 王先荣, 等. 中草药, 1982, 13(11): 11
- 6 Yamagishi T, *et al.* Phytochemistry, 1988, 27: 3213
- 7 Kojima H, *et al.* Phytochemistry, 1989, 28: 1703
- 8 Seo B S, *et al.* J Chem Soc Chem Commun, 1975: 954
- 9 Elliger C A, *et al.* J Nat Prod, 1992, 55(10): 147
- 10 Fraga B M, *et al.* Phytochemistry, 1994, 37(3): 717

(1998-01-12 收稿)

狭苞橐吾化学成分的研究[△]

中国药科大学生药药理学研究室(南京 210038)
日本富山医科药科大学资源开发部门

张勉* 王峥涛 赵显国 徐国钧
李建新 难波恒雄

摘要 从狭苞橐吾根及根茎中分得 5 个化合物, 经理化常数和波谱分析, 分别鉴定为无羁萜(I)、泽兰素(II)、羽扇醇(III)、β-谷甾醇(IV)和胡萝卜苷(V)。除化合物 I 外, 其余化合物均为首次从该植物中分得。

关键词 狭苞橐吾、无羁萜 泽兰素 羽扇醇

橐吾属植物的根及根茎在我国许多地区作紫菀使用, 统称为山紫菀, 具有润肺下气、止咳祛痰的功效。狭苞橐吾 *Ligularia intermedia* 的根及根茎被收入四川省和贵州省的中药材标准, 名为紫菀或川紫菀, 在我国西南地区广泛使用, 但是这种替代使用是否合理, 还未进行过深入系统的研究。我们从植物化

学的角度对狭苞橐吾根及根茎的化学成分进行了研究, 分离得到了无羁萜(friedilin)、泽兰素(enparin)、羽扇醇(lupeol)、β-谷甾醇(β-sitosterol)和胡萝卜苷(daucosterol)。除泽兰素外^[1], 其余化合物均为首次从该植物中得到。还有 2 个萘并呋喃类新化合物, 其结构正在进一步的确定中。

* Address: Zhang Mian, Department of Pharmacognosy, China Pharmaceutical University, Nanjing

[△]本课题为国家自然科学基金(39570866)资助项目