

。有效成分。

马鞭草环烯醚萜苷类成分的研究

武汉市职工医学院 (430016) 张 涛*

同济医科大学药学院 阮金兰 吕子敏

摘 要 目的: 探索马鞭草抗早孕有效成分。方法: 甲醇渗漉提取, 反复硅胶柱层析分离, 理化常数和光谱分析鉴定化合物结构。结果: 从马鞭草甲醇提取物中分离并鉴定了 3 个环烯醚萜苷, 分别为马鞭草苷(I)、3, 4-二氢马鞭草苷(II)和 5 羟基马鞭草苷(III)。结论: 其中 II 为新的天然化合物。

关键词 马鞭草 环烯醚萜苷 3, 4-二氢马鞭草苷

Studies on Iridoid Glucosides from *Verbena officinalis*

Wuhan Professional Medical College (Wuhan 430016) Zhang Tao

College of Pharmacy, Tongji University of Medical Sciences Ruan Jinlan and Lü Zimin

Abstract For the purpose to seek the active components in the aerial parts of *Verbena officinalis* L. with anti-early pregnancy activity, the methanolic extract of this drug was repeatedly chromatographed on silica gel column. Three iridoid glucosides were isolated and identified on the basis of physical, chemical evidences and spectroscopic analysis (UV, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H}-^1\text{H}\text{COSY}$, $^1\text{H}-^{13}\text{C}\text{COSY}$ and DEPT) as verbenalin (I), 3, 4-dihydroverbenalin (II) and hastatoside (III). II is a new natural compound.

Key words *Verbena officinalis* L. iridoid glucosides 3, 4-dihydroverbenalin

马鞭草为《中国药典》收载的中药, 以马鞭草科植物马鞭草 *Verbena officinalis* L. 的干燥地上部分入药, 具有活血散瘀、截疟、解毒、利水消肿等功效; 主治瘰疬积聚、经闭痛经、疟疾、喉痹、痈肿、水肿、热淋等证^[1]。为孕妇慎服之中药^[2]。文献^[3]报道其水煎液对动情期大鼠子宫肌条及非妊娠和妊娠人体子宫肌条均有一定的兴奋作用。我们经动物预试验发现马鞭草甲醇提取物及其经硅藻土柱分离的甲醇洗脱部位具有明显的抗大鼠早孕活性。为了探索马鞭草抗早孕有效成分, 作者经反复硅胶柱层析从其甲醇提取物中分得 3 个环烯醚萜苷类化合物, 通过理化常数和光谱分析等手段分别鉴定为马鞭草苷 (verbenalin= cornin, I)、3, 4-二氢马鞭草苷 (3, 4-dihydroverbenalin, II) 和 5 羟基马鞭草苷 (hastatoside, III)。

化合物 II 为无定型粉末 (甲醇), mp 209℃~211℃, EI-MS 给出分子离子峰 m/z 390, 结合元素分析确定其分子式为: $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$ 。红外光谱显示有羟基 (3 542, 3 522, 3 318 cm^{-1})、甲基及亚甲基 (2 904, 1 446, 1 405 cm^{-1})、五元环酮羰基 (1 745

cm^{-1})、酯羰基 (1 730 cm^{-1})、C-O-C (1 030 cm^{-1}) 及糖的骨架 (1 100~1 000 cm^{-1}) 等吸收峰。作者根据其 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H}-^1\text{H}\text{COSY}$, $^1\text{H}-^{13}\text{C}\text{COSY}$ 和 DEPT 谱对其碳、氢进行了归属, 结果见表 1。光谱数据特征提示 II 可能为环烯醚萜苷类化合物。将其波谱数据与文献^[4, 5]报道的马鞭草苷的相关数据比较: 紫外未见共轭酯羰基 235 nm 左右的吸收峰; 红外中除具有五元环酮羰基 1 745 cm^{-1} 峰外, 酯羰基各高波数位移至 1 730 cm^{-1} , 且缺少烯碳吸收峰, 据此分析 II 结构中具有非共轭的酯羰基, 推测可能为 3, 4 位双键氢化了的环烯醚萜苷; $^1\text{H-NMR}$ 中缺少 δ 7. 48 的不饱和 H-3 的低场信号, 而较马鞭草苷多出 2. 93 (H-4), 3. 46 (H- β) 和 4. 14 (H- α) 3 个信号等信息, 进一步佐证了这一推论, 并得到其 $^{13}\text{C-NMR}$ 中缺少 δ 153. 8 和 105. 4 两个烯碳信号而具有 56. 1 和 41. 6 两个饱和碳信号以及其 DEPT 谱中显示 2 个季碳和 3 个 CH_2 等信息的证实。其余碳原子的化学位移值与文献^[4, 5]报道的马鞭草苷相应碳原子的化学位移值基本一致; MS 中各碎片离子峰符合环烯醚萜苷类化合物的裂解规律。由此确定 II 为

* Address: Zhang Tao, Wuhan Professional Medical College, Wuhan

张 涛 男, 1983 年毕业于湖北中医学院中药系, 获学士学位。1998 年毕业于同济医科大学, 获天然药物化学硕士学位。现为武汉市职工医学院副教授, 主要从事中草药化学和药理研究。主持或参与“马鞭草化学成分及其抗早孕作用的实验研究”、“ β -七叶皂苷钠的研究”、“清润灵栓治疗老年性阴道炎的基础研究”、“茶色素的开发研究”等 6 项科研成果, 近年发表科研论文 6 篇。

马鞭草苷的 3, 4 位二氢化合物, 经系统查阅有关文献, 未见有该化合物的报道, 因此 II 为首次分得的新化合物, 命可为 3, 4-二氢马鞭草苷 (3, 4-dihydroverbenalin), 结构见图 1

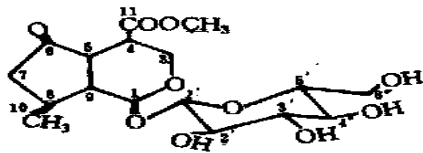


图 1 化合物 II 的化学结构式

1 仪器和材料

XT4A 数字显示双目显微熔点测定仪 (熔点未校正); 日本岛津 UV-260 紫外光谱仪; 日本岛津 IR-460 红外光谱仪 (KBr 压片); HP-5988 质谱仪; Bruker 75 125 300 500 核磁共振仪, 薄层层析、柱层析均用硅胶 G (青岛海洋化工厂产); 展开剂: 氯仿-甲醇 (10: 1); 其余试剂均为分析纯。

马鞭草购自湖北省中药材公司, 经同济医科大学药学院张长弓副教授鉴定为马鞭草科植物马鞭草 *Verbena officinalis* L. 的干燥地上部分。

2 提取和分离

马鞭草 (20 kg) 粉碎成粗末, 甲醇渗漉提取, 回

收甲醇至稠膏状, 拌硅藻土于 60℃ 以下干燥后上硅藻土柱, 依次用石油醚、氯仿、甲醇洗脱, 洗脱液分别回收溶剂至干得 FR、FG、FM3 部分提取物; FM 部分经反复硅胶柱层析得到 I (10 g)、II (1.5 g)、III (4 g)。

3 鉴定

化合物 I: 白色无定型粉末 (甲醇), 味苦, mp 182℃; 薄层层析检查为单一斑点, R_f= 0.28 与 Shear 试剂 (浓 HCl 与苯胺 1: 15 的混合液) 反应, 溶液产生黄色, 继变为棕色, 最后转为深绿色; Molish 反应呈紫红色环。元素分析: 计算值 (%): C 52.57, H 6.23; 实测值 (%): C 52.38, H 6.30, 分子式 C₁₇H₂₄O₁₀ UVλ_{max}^{EtOH} nm (log ε): 237.5 (3.97) IR (KBr, cm⁻¹): 3486, 3349, 3313, 2972, 2950, 2941, 2897, 1738, 1694, 1646, 1445, 1297, 1101, 1076, 1030, 991, 871; EI-MS (m/z): 388, 226, 197, 165, 139 ¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ 和 ¹³C NMR (DMSO-d₆, 125 MHz) δ 数据见表 1 以上数据与文献^[4, 5]报道马鞭草苷的相关数据一致, 故确定 I 为马鞭草苷 (verbenalin= cornin)。

化合物 II: 白色粉末 (甲醇), mp 209℃ ~ 211

表 1 化合物 I ~ III 的 ¹H 和 ¹³C NMR 光谱数据 (J Hz)

H	I	II	III	C	I	II	III
1	5.05 (1H, d, 8.1)	5.14 (1H, d, 3.8)	5.79 (1H, br. s)	1	96.2 (CH)	95.7 (CH)	93.5 (CH)
2	7.44 (1H, s)	4.14 (1H, dd, 4.7, 14.7)	7.67 (1H, s)	3	152.2 (CH)	56.1 (CH ₂)	155.0 (CH)
3		3.46 (1H, dd)		4	103.8 (C)	41.6 (CH)	105.9 (C)
4		2.93 (1H, dd)		5	42.2 (CH)	41.0 (CH)	73.6 (C)
5	3.46 (1H, d, 7.9)	2.73 (1H, dd, 4.6, 13.9)		6	213.6 (C)	216.7 (C)	210.5 (C)
6	1.96 (1H, dd, 3.6, 18.6)	1.87 (1H, dd)	1.97 (1H, dd)	7	41.8 (CH ₂)	45.7 (CH ₂)	40.4 (CH ₂)
7	2.44 (1H, dd, 8.7, 18.0)	2.45 (1H, dd, 1.7, 12.7)	2.72 (1H, dd, 12.5)	8	27.8 (CH)	29.6 (CH)	26.0 (CH)
8	2.40 (1H, m)	2.22 (1H, m)	1.95 (1H, br. s)	9	43.0 (CH)	40.3 (CH)	51.4 (CH)
9	2.08 (1H, t, 8.0)	1.81 (1H, m)	2.34 (1H, br. s)	10	20.2 (CH ₃)	18.0 (CH ₃)	19.8 (CH ₃)
10	1.14 (3H, d, 9.0)	1.07 (3H, d, 8.0)	1.22 (3H, d, 5.0)	11	166.3 (C)	169.1 (C)	165.9 (C)
OCH ₃	3.64 (3H, s)	3.58 (3H, s)	3.73 (3H, s)	OCH ₃	51.2 (CH ₃)	51.7 (CH ₃)	51.6 (CH ₃)
1'	4.48 (1H, d, 7.9)	4.27 (1H, d, 9.3)	4.62 (1H, d, 5.4)	1'	99.5 (CH)	101.5 (CH)	99.4 (CH)
2'	2.98 (1H, dd)	2.86 (1H, dd)	3.48 (1H, br. s)	2'	73.0 (CH)	74.0 (CH)	72.4 (CH)
3'	3.14 (1H, dd)	3.12 (1H, dd)	3.52 (1H, dd)	3'	76.6 (CH)	77.0 (CH)	75.7 (CH)
4'	3.03 (1H, dd)	3.07 (1H, dd)	3.64 (1H, dd)	4'	70.1 (CH)	69.6 (CH)	69.0 (CH)
5'	3.10 (1H, m)	3.10 (1H, m)	3.36 (1H, br. s)	5'	77.2 (CH)	77.3 (CH)	76.2 (CH)
6α	3.67 (1H, dd, 2.0, 11.6)	3.67 (1H, dd, 1.9, 12.1)	3.86 (2H, br. s)	6'	61.3 (CH ₂)	60.9 (CH ₂)	61.0 (CH ₂)
6β	3.38 (1H, dd, 5.7, 11.6)	3.45 (1H, dd, 5.7, 12.1)					

℃; 薄层层析检查为单一斑点, R_f= 0.32 Molish 反应呈紫红色环。元素分析: 计算值 (%): C 52.30, H 6.71; 实测值 (%): C 52.18, H 6.63, 分子式 C₁₇H₂₆O₁₀ UVλ_{max}^{EtOH} nm (log ε): 204.2 (3.03); IR (KBr, cm⁻¹): 3542, 3522, 3318, 3231, 2998, 2968, 2954, 2904, 2879, 2860, 1745, 1730, 1463, 1446, 1405, 1295, 1253, 1081, 1051, 1030 EI-MS (m/z): 390 [M]⁺, 228, 211, 179, 168,

150, 108 ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 和 ¹³C NMR (DMSO-d₆, 75 MHz) δ 数据见表 1

化合物 III: 白色无定型粉末 (甲醇), mp 187℃ ~ 189℃; 薄层层析检查为单一斑点, R_f= 0.20 与 Shear 试剂反应, 溶液先产生黄色, 继变为棕色, 最后转为深绿色; Molish 反应呈紫红色环。元素分析: 计算值 (%): C 50.49, H 5.98; 实测值 (%): C 50.36, H 5.91, 分子式 C₁₇H₂₄O₁₀ UVλ_{max}^{EtOH} nm (log

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, 1995 40
- 2 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海人民出版社, 1977 303
- 3 北京医学院生理教研组生殖生理组. 动物学报, 1974, 20(4): 335
- 4 桂承会, 唐人九. 中药通报, 1985, 10(10): 35
- 5 Dirk Teborg, Peter J. Plant Med, 1991, 57: 184
- 6 Rimpler H, Schafer B. Tetrahedron Letters, 1973, 17: 1463

(1999-12-14收稿)

ϵ): 231. 9(3. 99) IR(KBr, cm^{-1}): 3 422, 2 958, 2 930, 2 881, 1 755, 1 709, 1 623, 1 440, 1 369, 1 296, 1 222, 1 191, 1 143, 1 076, 1 040, 1 019, 932, 868, 862; EI-MS(m/z): 405 [$M+1$] $^+$, 225, 197, 172, 155, 140, 124, 73 $^1\text{HNM R}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ M Hz}) \delta$ 和 $^{13}\text{CNMR}(\text{CDCl}_3, 125 \text{ M Hz}) \delta$ 数据见表 1 以上数据与文献^[5,6]报道 5 羟基马鞭草苷的相关数据一致,故确定III为 5 羟基马鞭草苷 (hastatoside)

西洋参果化学成分的研究

白求恩医科大学天然药物化学研究室(长春 130021) 王丽君* 李平亚 赵春芳** 李 锐

摘 要 从西洋参 *Panax quinquefolius* L. 果中分得 4 个化合物,经理化常数和波谱数据测定,分别为 β -D 吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- α -D 吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D 吡喃葡萄糖苷(I),人参皂苷-Ra1(II),20(R)-人参皂苷-Rg3(III),拟人参皂苷-RT5(IV)。I 为首次分得的新化合物,其余为首次从该植物果中分得。

关键词 西洋参果 西洋参三糖 人参皂苷-Ra1 20(R)-人参皂苷-Rg3 拟人参皂苷-RT5

Studies on the Chemical Constituents in the Fruit of *Panax quinquefolius*

Department of Natural Pharmacy, Norman Bethune University of Medical Sciences (Changchun 130021) Wang Lijun, Li Pingya, Zhao Chunfang and Li Xian

Abstract Four compounds were isolated from the fruit of *Panax quinquefolius* L. They were identified as 20 (R)-ginsenoside-Rg3(III), ginsenoside-Ra1(II), pseudo ginsenoside-RT5(IV) and a new compound named quinquetrisose(I). Its structure was established as β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- α -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside, on the basis of chemical and spectroscopic evidences.

Key words fruit of *Panax quinquefolius* L. quinquetrisose ginsenoside-Ra1 20 (R)-ginsenoside-Rg3 pseudo ginsenoside-RT5

西洋参 *Panax quinquefolius* L. 为五加科人参属植物,其根部入药,具有补脾降火、生津滋阴、除烦倦之功效^[1],原产于美国、加拿大^[2],自 1975 年以来,我国在华东、华北等地对西洋参进行了大面积的引种栽培,并取得了成功。关于西洋参根、茎、叶所含有的化学成分及其药理活性均已有报道^[3~9],而对果实的研究尚无系统报道,为搞清该果实的化学成分及生物活性,探求开发利用这一资源,我们对加拿大产西洋参果进行了化学成分研究。

从西洋参果汁中,通过运用硅胶柱层析、HPLC 层析等手段得到 4 个化合物,经理化常数和波谱数据分析,分别鉴定为 β -D 吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- α -D 吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D 吡喃葡萄糖苷(I),人

参皂苷-Ra1(II),20(R)-人参皂苷-Rg3(III),拟人参皂苷-RT5(IV)。I 为首次分得的新化合物,其余为首次从该植物果中分得。

化合物 I: 无色粉末,难溶于甲醇、乙醇,易溶于水, Molish 反应阳性,盐酸全水解,检出葡萄糖和木糖。FAB/MS 谱给出 475 [$M+H$] $^+$,结合 $^{13}\text{CNMR}$ 谱推出其分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$ 。 $^{13}\text{CNMR}$ 谱中结合 3 个糖基碳信号 δ 106. 1, 98. 6, 94. 8, 从 1 个 δ 67. 8 信号及在 62. 5 左右无信号,推断含有 1 个木糖和两个葡萄糖,且两个葡萄糖的 6 位都是苷化的, $^1\text{HNM R}$ 谱给出 3 个糖端基质子信号, δ 5. 89(1H, d, J= 3. 6 Hz),示 1 个葡萄糖端基为 α -构型, δ 5. 28(1H, d, J= 7. 5 Hz)为木糖端基 β -构型信号, δ 4. 91(1H, d, J=

* Address: Wang Lijun, Department of Natural Pharmacy, Norman Bethune University of Medical Sciences, Changchun

王丽君,女,36岁,毕业于东北师范大学化学系,讲师,目前主要从事天然药物研究,共发表论著 10 余篇。

** 通讯联系人