

cm⁻¹: 2 400~ 3 200(COOH), 2 913, 2 845, 1 695 (CO), 1 459, 1 407, 1 294, 935, 720; ¹HNMR(CD-Cl₃, δ): 0.88(3H, t, J= 7.0 Hz, CH₃), 1.26(br. s, CH₂× n), 1.63(2H, t, -CH₂CH₂COOH), 2.34(2H, t, J= 7.5 Hz, -CH₂COOH); EI-MS m/z 给出分子

表 1 化合物I 的 ¹H, ¹³CNMR和IV的 ¹³CNMR数据 (CDCl₃)

No	IV		I	No.	IV		I
	δC	δC			δC	δC	
1	37.57	37.80	3.86(1H, m)	22	34.33	34.42	0.81-0.91
2	30.33	30.25		23	26.59	26.73	
3	78.25	79.79		24	46.17	46.25	
4	39.43	39.61	5.27(1H, brs)	25	29.62	29.60	0.81-0.91
5	141.03	141.25		26	19.47	19.52	
6	121.93	121.76		27	20.01	20.02	
7	32.24	32.30	0.81-0.91	28	23.51	23.57	0.81-0.91
8	32.16	32.18		29	12.22	12.25	
9	50.47	50.58		glc			
10	36.44	37.00	5.10(1H, d, 8.0 Hz)	1'	102.66	100.85	4.00(1H, m)
11	21.36	21.45		2'	75.35	74.92	
12	40.05	40.17		3'	78.62	78.08	4.47(1H, t, 7.5 Hz)
13	42.58	42.65	4.00(1H, m)	4'	71.82	71.74	
14	56.94	57.05		5'	78.43	80.80	
15	24.57	24.62	5.50(1H, t, 7.5 Hz)	6'	62.95	64.60	4.73(1H, dd, 11.5, 5.5 Hz)
16	28.58	28.61	4.94(1H, brd, 11.5 Hz)	1''		173.55	30.06
17	56.38	56.52		2''		34.57	
18	12.04	12.09		3''		25.43	
19	19.47	19.35	0.81-0.91	4''-18''		29.71-	22.96
20	36.44	36.49	0.99(3H, d, 6.0 Hz)	19''		22.96	14.27
21	19.08	19.14		20''			

参考文献:

[1] 卢人道,孙汉董,欧乞针.须药藤根的化学成分[J].药学报,1963,10(11): 681-682.

[2] Mahato S B, Kundu A P. ¹³CNMR spectra of pentacyclic triterpenoids—a compilation and some salient features [J]. Phytochemistry, 1994, 37(6): 1517-1575.

[3] Mahato S B, Sahu N P. Stereochemistry of triterpenoid trisac-

charide from *Centella asiatic* X-ray determination of the structure of asiaticoside [J]. J Chem Soc, Perkin Trans, II, 1987 1509-1515.

[4] Kojima H, Sato N, Hatano A, et al. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(7): 2351-2355.

中药荆芥的单萜类化合物

杨帆¹,张仁延¹,陈江²,杨崇仁^{2*}

(1. 上海华东师范大学 化学系,上海 200062 2. 中国科学院昆明植物研究所,云南 昆明 650204)

摘要:目的 对传统中药荆芥 *Schizonepeta tenuifolia* (Benth.) Briq. 中的单萜类化学成分进行研究 方法 溶剂提取、柱层析分离纯化、光谱测定化学结构 结果 从中药荆芥的全草中分离得到 2个新的和 3个已知的单萜类化合物 结论 根据理化性质和光谱数据,新化合物的结构鉴定为 3-羟基-4(8)-烯-对-薄荷烷-3(9)-内酯; 1,2-二羟基-8(9)-烯-对-薄荷烷

* 收稿日期: 2000-11-24

作者简介: 杨帆,女,陕西礼泉人,理学博士、副教授。1990年毕业于西北大学化学系,分别于1993年和1996年在中国科学院兰州化学物理研究所获理学硕士和博士学位,之后在中国药科大学药学院从事博士后研究工作。1999年至今在上海华东师范大学化学系有机教研室工作,主要从事有机化合物合成、分离、结构鉴定等方面的研究工作。

* 联系人 Tel (0871) 5223424

关键词: 荆芥;唇形科;单萜; 3-羟基-4(8)-烯-对-薄荷烷-3(9)-内酯和 1,2-二羟基-8(9)-烯-对-薄荷烷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)01-0008-04

Monoterpenoids from *Schizonepeta tenuifolia*

YANG Fan¹, ZHANG Ren-yan¹, CHEN Jiang-tao², YANG Chong-ren²

(1. Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

2. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China)

Abstract Object To study the chemical constituents of *Schizonepeta tenuifolia* (Benth.) Briq.

Methods The monoterpene constituents of *S. tenuifolia* were separated on silica gel column and their structures were elucidated by spectral. **Results** Two new compounds and three known compounds were obtained. **Conclusion** The new compounds were identified as 3-hydroxy-4(8)-ene-*p*-menthane-3(9)-lactone and 1,2-dihydroxy-8(9)-ene-*p*-menthane.

Key words *Schizonepeta tenuifolia* (Benth.) Briq.; Labiatea; monoterpene; 3-hydroxy-4(8)-ene-*p*-menthane-3(9)-lactone and 1,2-dihydroxy-8(9)-ene-*p*-menthane

唇形科药材荆芥 *Schizonepeta tenuifolia* (Benth.) Briq. 为我国常用的传统中药,主产于我国北部地区,在南方一些省区,如:浙江、福建、四川、云南等地亦有种植。荆芥为芳香开窍药,具有解表散风、解热、止痛、消炎、止血和透疹的作用,用于感冒、头痛、麻疹、风疹和疮疡初起等症^[1]。其挥发油亦作为香料香精的原料。荆芥的挥发油成分^[2]、单萜类^[3-5]、黄酮类^[4],以及苯丙酸类^[6]化合物等均有研究报告。本文报道从荆芥全草中分离到的新单萜类化合物。

荆芥全草的甲醇提取物悬浮于水中,依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取。氯仿萃取物反复进行硅胶柱层析得到化合物I~III,正丁醇萃取物分离得到化合物IV和V。

化合物I 为无色片状晶体。EI-MS谱显示分子离子峰 m/z 182 [M^+ ($C_{10}H_{14}O_3$)] 和主要的碎片峰 m/z 154 [$M - CO$], 139 [$M - CO - Me$], 121 [$139 - H_2O$]⁺。¹³CNMR谱和DEPT谱给出10个碳原子的共振信号,其中有2个甲基(δ 8.0和21.4),1个含氧季碳(δ 105.4),1个羰基碳(δ 174.6),2个季碳(δ 121.6和 δ 162.9)原子的化学位移,基本骨架符合薄荷烷型单萜化合物的结构特征。其中,1个甲基碳的信号(δ 8.0)出现在高磁场范围,与典型的薄荷烷型单萜化合物有显著不同,提示该甲基可能受到强屏蔽作用而向高磁场位移,连接在1个 α,β -不饱和酮基的 α -位。含氧季碳原子(δ 105.4)的低磁场位移提示该碳上连接有羟基和内酯基。¹H-¹H和¹³C-¹H COSY谱亦观察到各质子间偶合,以及各碳与质子间的相关信号。根据以上证据,I的结构应为 β -

羟基-4(8)-烯-对-薄荷烷-3(9)-内酯(β -hydroxy-4(8)-ene-*p*-menthane-3(9)-lactone),为一新的天然单萜类化合物。

化合物II 为淡黄色油状物。IR谱在 3420 cm^{-1} 显示羟基吸收带。通过EI-MS和¹³CNMR谱推定分子式为 $C_{10}H_{18}O_2$ 。¹³CNMR谱和DEPT谱给出10个碳原子的共振信号,与化合物I一样,基本骨架符合薄荷烷型单萜化合物的结构特征。其中有1个叔羟基季碳(δ 71.4),1个仲羟基碳(δ 73.9),以及1个环外二取代双键(δ 149.3,108.9)。仲羟基碳上的质子化学位移和偶合常数(δ 3.59,dd, $J=2.5,3.7\text{ Hz}$)提示该羟基位于C-2位上并为 α -构型。与类似的薄荷烷型单萜类化合物相比较,叔羟基应连接在C-1位上,且由于环外双键的影响,使C-4位的化学位移向高场位移 9.5 ± 2.0 。因此,化合物II的结构鉴定为1,2-二羟基-8(9)-烯-对-薄荷烷[1,2-dihydroxy-8(9)-ene-*p*-menthane],亦为新的单萜类化合物。

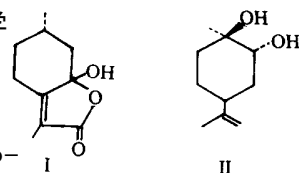
化合物I和II的化学

结构式见图1

1 仪器和材料

旋光仪为J-20C polarimeter IR光谱仪型号

IR-450, KBr压片。¹H和¹³C谱用Bruker spectropin A-400波谱仪测定,以TMS为内标,在 CD_3OD , $CDCl_3$ 或 C_6D_6 中测定;¹H-¹H和¹³C-¹H COSY NMR谱使用Bruker-500,以TMS为内标,在 CD_3OD , $CDCl_3$ 或 C_6D_6 中测定。FAB-MS谱用JAB-HS质谱仪测定。裂叶荆芥全草采自云南



省昭通县,由中国科学院昆明植物研究所李恒教授鉴定,植物标本存放于中国科学院昆明植物研究所标本室。

2 提取和分离

干燥的裂叶荆芥全草(10 kg)用甲醇回流提取减压除去溶剂得棕色浸膏(950 g),悬浮于水中,用石油醚-氯仿-正丁醇相继萃取。其中,氯仿提取物(25 g)用硅胶柱层析(石油醚-乙酸乙酯洗脱)得到6个部分(Fr.I-VI)。Fr.I(石油醚-乙酸乙酯 5:1洗脱部分)420 mg,丙酮重结晶得到化合物I(250 mg)。Fr.III(石油醚-乙酸乙酯 3:1洗脱部分)300 mg,经硅胶柱层析分离(石油醚-乙酸乙酯 2:1洗脱部分)460 mg,经TSK和Sephadex LH-20柱层析纯化(20%甲醇洗脱),得化合物II(15 mg)。正丁醇提取物经D-101大孔吸附树脂柱层析(80%甲醇洗脱)及硅胶柱层析(氯仿-甲醇-水 50:10:1洗脱)分离,得到化合物IV(30 mg)和V(20 mg)。

3 化合物的鉴定

3-羟基-4(8)-烯-*p*-薄荷烷-3(9)-内酯(I):无色片状晶体。[α]_D¹⁸+60.21°(MeOH, c 0.68)。EI-MS m/z (%): 182[M(C₁₀H₁₄O₃)]⁺(22), 154[M-CO]⁺(100), 139[M-CO-Me]⁺(61), 121[139-H₂O]⁺(23), 109(56)。¹H NMR(CD₃OD) δ 1.94(1H, m, H-1), 1.17(dd, J =12.4, 12.6 Hz, H-2b), 2.30(1H, m, H-2a), 2.32(1H, m, H-5a), 2.72(1H, tdd, J =1.9, 2.2, 13.7 Hz, H-5b), 1.00(1H, dd, J =4.1, 12.8 Hz, H-6), 0.96(3H, d, J =6.5 Hz, H-7), 1.76(3H, d, J =1.6 Hz, H-10)。¹³C NMR(CD₃OD) δ 30.5(C-1), 47.1(C-2), 105.4(C-3), 162.9(C-4), 25.2(C-5), 36.1(C-6), 21.4(C-7), 121.6(C-8), 174.6(C-9), 8.0(C-10)。

1,2-二羟基-8(9)-烯-*p*-薄荷烷(II):淡黄色油状物。EI-MS m/z (%): 170[M(C₁₀H₁₈O₂)]⁺(8), 152[M-H₂O]⁺(38), 134[152-H₂O]⁺(53), 125(48), 109(64)。¹H NMR(CDCl₃) δ 1.22(3H, s, H-7), 1.69(3H, s, H-10), 1.88(1H, tdd, J =2.6, 2.8, 2.9 Hz, H-4), 3.59(1H, dd, J =2.5, 3.7 Hz, H-2), 4.69(2H, brs, H-9)。¹³C NMR(CDCl₃) δ 71.4(C-1), 73.9(C-2), 34.0(C-3), 37.5(C-4), 26.2(C-5), 33.7(C-6), 26.5(C-7), 149.3(C-8), 108.9(C-9), 21.0(C-10)。

化合物III: EI-MS谱给出分子离子峰 m/z 185[M+H]⁺和碎片离子峰 169[M-Me]⁺和 151[169-H₂O]⁺,分子式推定为C₁₀H₁₆O₃。¹H NMR谱示有

3个甲基 [δ 1.14(3H, d, J =6.2 Hz), δ 1.40(6H, s)]和1个 α,β -不饱和羰基上的 β -烯氢质子 [δ 6.87(1H, d, J =1.6 Hz)]信号。质谱碎片峰 m/z 59亦表明羟基异丙基的存在。各项光谱数据均与已知的荆芥二醇(schizonodiols)(6,8-二羟基-4-薄荷烯-3-酮)相符合^[3]。

化合物IV: EI-MS谱给出分子离子峰 m/z 349[M(C₁₆H₂₈O₈)+H]⁺,主要碎片离子峰 m/z 187[M-162+H]⁺和 169[187-H₂O]⁺。¹H和¹³C NMR谱表明分子中有1个对薄荷烷型单萜醇单元和1个 β -D-葡萄糖吡喃糖基。薄荷烷醇骨架上1个羰基(214.2, C-3)和2个连接羟基的碳[73.4(C-8), 76.3(C-9)]的化学位移,提示苷元部分的结构为8,9-二羟基-对薄荷-3-酮。而且,C-9的化学位移明显向低场位移(δ 76.3),表明糖基应连接在C-9位。与已知的荆芥苷E(schizonepetoside E)(8,9-二羟基-对薄荷-3-酮-9-O- β -葡萄糖吡喃糖苷)相比较,¹³C和¹H NMR谱数据基本吻合^[3]。

化合物V: FAB-MS给出准分子离子峰 m/z 369[M+K]⁺, 353[M+Na]⁺和 331[M(C₆H₆O₇)+H]⁺,碎片离子峰 m/z 169[M-161]⁺和 151[169-H₂O]⁺。IR谱示有羟基和羰基吸收[3370(OH), 1708(C=O) cm⁻¹]。¹H和¹³C NMR谱表明V亦为薄荷烷型单萜配糖体类化合物,但较化合物IV少1个分子水(H₂O),且C-9位向高磁场位移 δ 3.6,同时,糖基部分的C-2位向低磁场位移5.2。而且,C-1', C-3'和 C-5'位分别向高场位移 δ 5.3, 4.4和3.2。提示 β -D-葡萄糖吡喃糖基的C-2'位薄荷烷型单萜醇的C-9位羟基脱去一个分子的水缩合形成氧桥。因此,化合物V的结构中应含有二氧六环的结构单元。以上结果,与已知的荆芥苷B(schizonepetoside B)完全相符合^[5]。

致谢:本所仪器室在NMR, IR和MS等仪器测试方面给予的帮助。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 第1版. 上海: 上海人民出版社, 1979.
- [2] 杨智蕴, 阎吉昌, 张殊佳, 等. 荆芥穗挥发油化学成分的研究[J]. 中草药, 1996, 27(7): 396-397.
- [3] Oshima Y, Takata S, Hkino H. Schizonodiols, schizonols, and schizonepetosides D and E, monoterpenoids of *Schizonepeta tenuifolia* [J]. Planta Med, 1989, 55(2): 179-180.
- [4] Kubo M, Sasaki H, Endo T, et al. The constituents of *Schizonepeta tenuifolia* Briq. II. Structure of a new monoterpenoid glucoside, schizonepetoside C [J]. Chem Pharm Bull, 1986, 34(8): 3097-3101.
- [5] Sasaki H, Taguchi H, Endo T, et al. The constituents of *Schizonepeta tenuifolia* Briq. I. Structure of two new

mono terpene glucosides, schizonepetoside A and B [J].
Chem Pharm Bull, 1981, 29(6): 1636-1643.

- [6] Munehto M, Michihide K, Yuji S, *et al.* Phenylpropenoic acid derivatives as antiinflammatory agent and its isolation

from *Schizonepeta tenuifolia* [P]. Japan Kokai Tokkyo Koko JP 02, 306, 970 [90, 306, 9701 (Cl. C 07D307/86) 20 Dec.

1990, Appl 89/127, 488, 19 May 1989, spp].

Chemical Constituents of *Pueraria peduncularis*

ZHANG Xiao-rong, WANG Ming-kui, PENG Shu-lin, LIU Fa-qiang, DING Li-sheng

(Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu Sichuan 610041, China)

Abstract Object To investigate the chemical constituents from the stem of *Pueraria peduncularis* (Grah. ex Benth.) Benth. **Methods** The constituents were isolated on silica gel column chromatography. Their structures were elucidated by chemical and spectroscopic evidence. **Results** Ten compounds were confirmed as 3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-6-O-methyl-glucuronopyranosyl]- β , 15 α , 23-trihydroxy-olean-12-en-16-one (I), daidzein (II), genistein (III), daidzin (IV), genistin (V), β , 15 α -dihydroxy-olean-12-en-16-one (VI), lupeol (VII), betulinic acid (VIII), α -spinasterol-glucopyranoside (IX) and α -spinasterol (X). **Conclusion** Compound I exhibited antimicrobial activity against *Aspergillus niger*. Compounds II ~ X were first isolated from this plant.

Key words *Pueraria peduncularis* (Grah. ex Benth.) Benth; chemical constituent; *Aspergillus niger*

葛根的化学成分研究

张晓, 王明奎, 彭树林, 刘发强, 苴生*

(中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 目的 从豆科葛属植物云南葛藤 *Pueraria peduncularis* 中分离得到 10 个化合物。方法 通过波谱和化学方法分别进行鉴定。结果 它们的化学结构为: 3-O- β -D-吡喃葡萄糖(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯苷]- β , 15 α , 23-三羟基齐墩果-12-烯-16-酮 (I), 大豆素 (II), 染料木素 (III), 大豆苷 (IV), 染料木苷 (V), β , 15 α -二羟基齐墩果-12-烯-16-酮 (VI), 羽扇醇 (VII), 桦木酸 (VIII), α -菠甾醇葡萄糖苷 (IX) 和 α -菠甾醇 (X)。结论 化合物 I 对黑曲霉具有抑制活性。

关键词: 云南葛藤; 化学成分; 黑曲霉

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)01-0011-04

We have reported^[1] two new triterpenoids and one known compound obtained from the stem of *Pueraria peduncularis* (Grah. ex Benth.) Benth. (Leguminosae) after acid hydrolysis. In the present study, ten compounds from the methanolic extract of the stem of this plant have been investigated, and compound I showed antimicrobial activity against *Aspergillus niger*.

1 Results and discussion

The HRFABMS of I gave a $[M-H]^-$ ion at m/z 823.4529, in agreement with the molecular formula $C_{43}H_{68}O_{15}$ (calcd for $C_{43}H_{67}O_{15}$ m/z

823.4480). The IR spectrum showed the absorption bands of hydroxyl and carbonyl groups at 3419, 1744 and 1701 cm^{-1} . In the 1H NMR and ^{13}C NMR spectra of I, the presence of seven quaternary carbon atoms and the chemical shifts of C-12 at δ 125.8 and C-13 at δ 142.0 were characteristic of a Δ^{12} -oleanene skeleton. Acid hydrolysis of I gave aglycone Ia, whose 1H NMR and ^{13}C NMR signals were identical with those of β , 15 α , 23-trihydroxy-olean-12-en-16-one^[1]. Glucose and methyl glucuronate were identified by TLC. The EIMS of acetylated I showed fragment ion at m/z