

- Drugs* (中草药), 1984, 15(7): 291-293.
- [2] Institute of Pharmacy, Chinese Academy of Medical Science. *Researches on Effective Components of Chinese Traditional Herbal Drugs* (中草药有效成分研究) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1972.
- [3] Furukawa H, Yang Z X, Lin Z R. On the alkaloids of *Nelumbo nucifera* Gaertn XI [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1965, 85(5): 472-475.
- [4] Wang J L, Niu X W, Yao W X, et al. Effects of lotusine on the action potentials and L-type calcium currents in Guinea pig ventricular cells [J]. *Acta Univ Med Tongji* (同济医科大学学报), 2000, 29(1): 56-58.
- [5] Yang J, He W, Zhang X H. Studies on pharmacology of lotusine [J]. *Acad J Guangdong Coll Pharm* (广东药学院学报), 1995, 15(3): 183-185.
- [6] Cong P Z. *Applications of Mass Spectrum in Natural Organic Chemistry* (质谱学在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [7] Yu D Q, Yang J S. *Manual of Analytical Chemistry — Analysis of Nuclear and Magnetic Resonance Spectrum* (分析化学手册(第七分册)——磁共振波谱分析) [M]. Fascicle No. 7, 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.

短筒兔耳草化学成分的研究

郑秀萍, 石建功*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

短筒兔耳草为一种传统常用藏药, 是玄参科兔耳草属植物 *L. agotis brevityuba* Maxim. 的干燥全草, 藏药名洪连, 又名藏黄连, 主要分布在甘肃西南部、青海东部及西藏等地。始载于藏医古籍《月王药诊》(710年)中, 后载于藏医的《四部医典》(748年)以及《晶珠本草》(1840年)。《四部医典》列本品为草药类之首。本品味苦, 性寒。有清热凉血, 解毒的功能^[1]。用于五脏有热, 血分热毒, 体虚潮热, 高血压, 急、慢性肝炎, 痔疮。据记载, 各地作为洪连入药的兔耳草属植物主要有短筒兔耳草 *L. brevityuba*、大萼兔耳草 *L. clarkei*、全缘兔耳草 *L. integra*、园穗兔耳草 *L. ramalana*、短穗兔耳草 *L. brachystachya* Maxim.、兔耳草 *L. glauca* Gaertn. 及 *L. stolonifera* 等。有关园穗兔耳草、兔耳草、短穗兔耳草的化学成分已有一些报道^[2~4], 另外, 国外对同属植物也进行了研究^[5, 6]。为了寻找其中的活性成分, 开发民族药的资源, 笔者对短筒兔耳草进行了化学成分的研究。从其乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部位分离得到5个化合物。通过波谱分析, 鉴定为泽丁香苷(毛蕊花糖苷, acteoside, I)、松果菊苷(echinacoside, II)、玉叶金药苷酸(mussaenosidic acid, III)、8-表马钱苷酸(8-epiloganin acid, IV)、木犀草素-7-O-葡萄糖苷(V)。其中化合物I~IV是首次从本种植物中分得, 化合物II~IV均是首次从该属植物中获得。

1 仪器和材料

Varian mercury 300M、Inova 500M 核磁共振仪; VGZAB-2F 质谱仪; Waters 600 高效液相色谱仪(Alltech 公司 Ecnosphere C₁₈ 制备柱, 250 mm × 22 mm, 10 μm, Waters 2478 型检测器); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司生产); 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ (60型)及柱色谱用硅胶(160~200目)(青岛海洋化工厂生产)。

短筒兔耳草于2001年采自青海大坂山, 由兰州大学张国梁教授鉴定。

2 提取与分离

兔耳草用乙醇提取, 得到浸膏, 水溶解后用醋酸乙酯萃取, 醋酸乙酯层浓缩后行硅胶柱色谱进行系统分离。其中氯仿-甲醇(5:1)部分经 Sephadex LH-20 柱色谱、RP-C₁₈ 柱色谱及 HPLC 等方法分离得到化合物 I~V。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄白色无定型粉末, C₂₉H₃₆O₁₅, FAB-MS *m/z*: 625.4 [M + H]⁺; ¹H-NMR (CD₃OD, 300 MHz) δ 6.63 (1H, brs, H-2), 6.62 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-5), 6.50 (1H, dd, *J* = 9.5, 2.0 Hz, H-6), 2.73 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-β); A cyl moiety δ 7.00 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 6.72 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.90 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, H-6), 6.22

* 收稿日期: 2003-08-26

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2001AA234021); 北京市科委科技基金资助项目(9550214900)

作者简介: 郑秀萍(1970-), 女, 内蒙古乌兰察布盟人, 副主任药师, 中国医学科学院中国协和医科大学药物研究所2001级硕士研究生, 研究方向为中草药及海洋生物活性物质研究。

* 通讯作者 Tel: (010)83154789 Fax: (010)63017755 E-mail: shijg@mm.ac.cn

(1H, d, $J = 15.9$ Hz, H- α), 7.54 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H- β); Glucose δ 4.32 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1), 3.76 (1H, t, $J = 9.3$ Hz, H-3), 4.86 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-4), 3.46 (1H, m, H-5), 3.48 (2H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6); Rha δ 5.13 (1H, H-1), 1.03 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6)。 ^{13}C -NMR (CD₃OD, 300 MHz) Aglycon δ 131.44 (C-1), 117.12 (C-2), 146.11 (C-3), 144.66 (C-4), 116.52 (C-5), 121.28 (C-6), 36.56 (C- α), 72.33 (C- β); A cyl moiety δ 127.63 (C-1), 115.20 (C-2), 146.83 (C-3), 149.79 (C-4), 116.31 (C-5), 123.27 (C-6), 114.67 (C- α), 148.05 (C- β), 168.31 (C=O); Glucose δ 104.18 (C-1), 75.99 (C-2), 81.68 (C-3), 70.54 (C-4), 76.18 (C-5), 62.33 (C-6); Rha δ 103.05 (C-1), 72.02 (C-2), 72.28 (C-3), 73.76 (C-4), 70.43 (C-5), 18.48 (C-6)。通过 2D ^1H - ^1H COSY, HMQC, HMBC 对 NMR 数据进行了准确归属。与文献报道的泽泻丁香苷(毛蕊花糖苷)数据一致^[7]。

化合物 II: 黄白色无定型粉末, C₃₅H₄₆O₂₀, FAB-MS m/z : 809.1 [M + Na]⁺; ^1H -NMR (CD₃OD, 300 MHz) Aglycon δ 6.65 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.72 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5), 6.51 (1H, dd, $J = 7.9, 1.8$ Hz, H-6), 2.73 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H- β); A-cyl moiety δ 7.00 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.62 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5), 6.90 (1H, dd, $J = 7.9, 1.8$ Hz, H-6), 6.22 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H- α), 7.54 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H- β); Glucose δ 4.33 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1); Glucose-1 δ 4.24 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1); Rha δ 5.12 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-1), 1.02 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6)。 ^{13}C -NMR (CD₃OD, 300 MHz) Aglycon δ 131.42 (C-1), 117.13 (C-2), 146.09 (C-3), 144.66 (C-4), 116.51 (C-5), 121.32 (C-6), 36.56 (C- α), 72.33 (C- β); A cyl moiety δ 127.61 (C-1), 115.23 (C-2), 146.84 (C-3), 149.84 (C-4), 116.33 (C-5), 123.30 (C-6), 114.66 (C- α), 148.25 (C- β), 168.48 (C=O); Glucose-1 δ 104.17 (C-1), 73.74 (C-2), 81.66 (C-3), 70.45 (C-4),

74.71 (C-5), 77.90 (C-6); Rha δ 103.09 (C-1), 71.42 (C-2), 72.01 (C-3), 72.41 (C-4), 72.33 (C-5), 18.47 (C-6)。Glucose-2 δ 104.66 (C-1), 76.12 (C-2), 75.08 (C-3), 69.36 (C-4), 77.78 (C-5), 62.59 (C-6)。通过 2D ^1H - ^1H COSY, HMQC, HMBC 对 NMR 数据进行了准确归属。与文献报道的松果菊苷数据一致^[8]。

化合物 III: 类白色针晶, C₁₆H₂₄O₁₀, FAB-MS, ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 光谱数据与文献报道的 mus-saenosidic acid 数据一致^[9]。

化合物 IV: 类白色针晶, C₁₆H₂₄O₁₀, FAB-MS, ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 光谱数据与文献报道的 8-epi-Loganic acid 数据一致^[9]。

化合物 V: 黄色结晶, C₂₁H₂₀O₁₁, FAB-MS, ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 光谱数据与文献报道的木犀草素-7-O-葡萄糖苷数据一致^[10]。

References

- [1] Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences. *Tibetan Medicine Glossary* (藏药志) [M]. Xining: Qinghai People's Publishing House, 1991.
- [2] Feng S L, Pan X. Studies on chemical constituents from *Lagotis ramalana* Batalin [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(7): 500-501.
- [3] Zhang H L, Yang P Q, Liu W J. Flavonoids of Honglian (*Lagotis glauca*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30(10): 729-730.
- [4] Chen Y Z, Zhang H D, Zhang S M, et al. Chemical constituents of *Lagotis brachystachya* Maxim [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1989, 10(3): 260-262.
- [5] Calis I, Tasdemir D, Wright A D, et al. Lagotoside, a new phenylpropanoid glycoside from *Lagotis stolonifera* [J]. *Helv Chim Acta*, 1991, 74(6): 1273-1277.
- [6] Zong Y Y, Che C T. Glucosides from *Lagotis breviflora* [J]. *Planta Med*, 1995, 61(6): 585.
- [7] Yang Y L, Guo S J, Zhang J, et al. Study on the hydrophilic chemical constituents of *Lagotis supine* [J]. *Acta Bot Boreali-Occident Sin* (西北植物学报), 2001, 21(3): 551-555.
- [8] Kobayashi H, Karasawa H, Mivase T, et al. Studies on the constituents of *Cistanche herba*. III. Isolation and structures of new phenylpropanoid glycosides, cistanosides A and B [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(8): 3009-3014.
- [9] Boros C A, Stemitz F R. Iridoids, an updated review [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(5): 1055-1147.
- [10] Li J S, Zhao Y Y, Wang F, et al. Separation and identification of the flavonoids from *Buddleia officinalis* Maxim [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1996, 31(11): 849-854.

《中草药》杂志被确认为允许刊载处方药广告的第一批医药专业媒体

据国家药品监督管理局、国家工商行政管理局和新闻出版署发布的通知,《中草药》杂志作为第一批医药专业媒体,允许发布“粉针剂、大输液类和已经正式发文明确,必须凭医生处方才能销售、购买和使用的品种以及抗生素类的处方药”的广告。

电话: (022) 27474913 23006821

传真: 23006821

联系人: 陈常青