

## 糙叶败酱中木脂素成分的研究

李廷钊, 张卫东\*, 顾正兵, 刘文庸, 张川, 柳润辉

(第二军医大学药学院, 上海 200433)

**摘要:**目的 研究糙叶败酱 *Patrinia scabra* 中的木脂素类化学成分。方法 应用柱色谱和 HPLC 法分离纯化, 通过光谱 (IR, MS,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT, HMQC 和 HMBC) 鉴定其化学结构。结果 分离并鉴定了 4 个木脂素类化合物: 松脂醇-4, 4'-二-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (I)、罗汉松脂酚-4, 4'-二-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (II)、落叶松脂醇-4'-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (III)、落叶松脂醇-4-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (IV)。结论 化合物 I~IV 均为首次从该属植物中分得, 并首次给出化合物 II 的核磁共振数据。

**关键词:** 糙叶败酱; 木脂素; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)03-0338-03

Lignans from *Patrinia scabra*

LI Ting-zhao, ZHANG Wei-dong, GU Zheng-bing, LIU Wen-yong, ZHANG Chuan, LIU Run-hui

(School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

**Abstract: Objective** To study the lignans in *Patrinia scabra*. **Methods** The constituents were separated and purified by column chromatographies with silica gel, RP-silica gel, and Sephadex LH-20. Their structures were elucidated on the basis of spectral data (IR, MS,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , DEPT, HMQC and HMBC). **Results** There were four lignans obtained from *P. scabra* with the structures identified as pinoresinol-4, 4'-di-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (I), and matairesinol-4, 4'-di-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (II), lariciresinol-4'-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (III), and lariciresinol-4-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (IV). **Conclusion** All the four compounds are found in *P. scabra* for the first time. The NMR data of compound II are given first.

**Key words:** *Patrinia scabra* Bunge; lignans; chemical constituent

糙叶败酱 *Patrinia scabra* Bunge 为败酱科败酱属植物, 别名鸡粪草(《本草原始》)、箭头风, 俗名脚汗草。药用其根与根茎, 分布于河北、山西及甘肃等地。多年生草本, 高 20~60 cm。根茎粗短, 根粗壮圆柱形, 具特异臭气。常与其同属植物异叶败酱 *P. heterophylla* Bunge 混用, 俗称墓头回, 因其治疗崩中带下疗效显著而取名墓头回, 表示有起死回生的功效。民间用于治伤寒、温症、跌打损伤、妇女崩中、赤白带下等症<sup>[1]</sup>。继前文<sup>[2]</sup>报道了 4 个木脂素类化合物后, 本实验又从中分得 4 个木脂素的苷, 根据其理化性质和光谱特征, 分别鉴定为松脂醇-4, 4'-二-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (I)、罗汉松脂酚-4, 4'-二-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (II)、落叶松脂醇-4'-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (III)、落叶松脂醇-4-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (IV), 均为首次从该属植物中发现。

## 1 仪器和材料

熔点由 RY-2 型电热熔点测定仪测定; 红外光谱用 Bruker Vector 22 红外分析仪测定; 核磁共振用 Varian AMX-400 型核磁共振仪测定; 质谱用 Varian MAT-212 质谱仪测定; 硅胶 H(60 目) 为青岛海洋化工厂出品; 所用试剂为分析纯; 药材由解放军 534 医院韩广轩采于河南省洛阳市, 经第二军医大学药学院生药教研室郑水庆讲师鉴定。

## 2 提取分离

糙叶败酱药材 30 kg 晾干, 粉碎, 甲醇渗漉提取 (10 L $\times$ 4)。减压浓缩至近干, 以水混悬, 依次用石油醚、氯仿、水饱和正丁醇萃取。取正丁醇萃取部位浸膏 60 g 经正相硅胶柱色谱分离, 以不同比例氯仿-甲醇洗脱得到不同极性部位, 各部位继续经正相硅胶、反相硅胶、Sephadex LH-20 反复纯化及 HPLC

收稿日期: 2004-05-02

基金项目: 国家高新技术研究发展计划 (863 计划) (2003AA2Z3507); 上海市科技发展基金资助 (02DZ19147, 01DJ19010)

\* 通讯作者 Tel: (021)25070386 Fax: (021)65495819 E-mail: wdzhangy@hotmail.com

制备,得化合物 I (40 mg)、II (20 mg)、III (45 mg)、IV (53 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I : 白色粉末,易溶于甲醇。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3 415, 1 601, 1 517。ESI-MS  $m/z$ : 705  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表1。以上数据与文献一致<sup>[3]</sup>, 鉴定其结构为松脂醇-4, 4'-二-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

化合物 II : 白色粉末,易溶于甲醇。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3 418, 1 764, 1 598, 1 518, 1 453。ESI-MS  $m/z$ : 705  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据(表1)确定分子式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_{16}$ 。由 $^{13}\text{C-NMR}$ 可见低场区有15个碳信号,包括一个 $\text{C}=\text{O}$ ( $\delta$  181.36), 两

个糖端基C( $\delta$  102.83, 102.82)以及两个苯环信号。高场区除糖片段的信号外,还有2个 $\text{CH}$ ( $\delta$  42.36, 47.61)和3个 $\text{CH}_2$ ( $\delta$  35.36, 38.88, 72.88)的信号,结合 $^1\text{H-NMR}$ 数据推断该化合物为2个苯环均为1-, 3-, 4-三取代的木脂素二糖苷。用HMQC和HMBC对信号进行归属,确定结构为罗汉松脂酚-4, 4'-二-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷,是一已知化合物<sup>[4]</sup>, 经文献检索,未见核磁共振数据报道,本文首次给出它的 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据。

化合物 III : 白色粉末,易溶于甲醇。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3 315, 1 600, 1 512。ESI-MS  $m/z$ : 545  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表1。以上数据与文献一致<sup>[5]</sup>, 鉴定其结构为落叶松脂醇-4'-O- $\beta$ -D-葡

表1 化合物 I ~ IV 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据( $\text{CD}_3\text{OD}$ )

Table 1  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  spectral data of compounds I - IV ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )

	化合物 I		化合物 II		化合物 III		化合物 IV	
	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$
1	137.03		134.80		133.55		137.26	
2	112.33	7.07(s)	114.24	6.63(d, $J=2.0$ Hz)	113.55	6.77(d, $J=2.0$ Hz)	114.51	6.88(d, $J=2.0$ Hz)
3	150.28		150.73 <sup>a</sup>		149.05		150.97	
4	146.55		146.86 <sup>b</sup>		145.89		146.45	
5	117.54	6.97(d, $J=8.0$ Hz)	117.90 <sup>c</sup>	7.04( $J=8.2$ Hz) <sup>a</sup>	116.26	6.71(d, $J=7.6$ Hz)	118.47	6.90(d, $J=8.0$ Hz)
6	120.54	7.15(d, $J=8.0$ Hz)	122.41	6.60( $J=8.2, 2.0$ Hz) <sup>b</sup>	122.18	6.63(dd, $J=7.6, 2.0$ Hz)	122.34	6.76 <sup>*</sup>
7	86.86	4.84(m)	38.88	2.57(m)	33.64	2.49(dd, $J=13.6, 11.6$ Hz)	33.74	2.54(dd, $J=13.2, 10.8$ Hz)
						2.91(dd, $J=13.6, 4.8$ Hz)		2.96(dd, $J=13.2, 4.8$ Hz)
8	54.23	3.23(m)	42.36	2.51(m)	43.76	2.71(m)	43.81	2.73(m)
9	72.77	4.22; 3.89(m)	72.88	4.21(dd, $J=8.9, 7.6$ Hz)	73.70	3.99(dd, $J=8.4, 6.4$ Hz)	73.49	3.99(dd, $J=8.4, 6.4$ Hz)
				3.94(dd, $J=8.7, 7.9$ Hz)		3.72(m)		3.72(m)
1'	137.03		134.19		139.63		135.77	
2'	112.33	7.07(s)	114.78	6.73( $J=1.8$ Hz)	111.55	6.98(d, $J=2.0$ Hz)	110.83	6.90(d, $J=2.0$ Hz)
3'	146.55		150.64 <sup>a</sup>		150.97		149.05	
4'	150.28		146.69 <sup>b</sup>		147.33		147.11	
5'	117.54	6.97( $J=8.0$ Hz)	117.69 <sup>c</sup>	7.05( $J=8.2$ Hz) <sup>a</sup>	118.17	7.12(d, $J=8.4$ Hz)	116.06	6.76 <sup>*</sup>
6'	120.54	7.15( $J=8.0$ Hz)	123.12	6.63( $J=8.2, 1.8$ Hz) <sup>b</sup>	119.63	6.87(dd, $J=8.4, 2.0$ Hz)	119.85	6.76 <sup>*</sup>
7'	86.86	4.84(m)	35.36	2.91(dd, $J=14.1, 5.4$ Hz)	83.85	4.84(d, $J=6.8$ Hz)	84.08	4.74(d, $J=6.8$ Hz)
				2.83(dd, $J=14.0, 7.3$ Hz)				
8'	54.23	3.23(m)	47.61	2.68(m)	54.07	2.34(m)	54.00	2.38(m)
9'	72.77	4.22; 3.89(m)	181.36		60.55	3.64; 3.80	60.55	3.64; 3.80
$\text{OCH}_3$	57.30	3.86(s)	56.87	3.79(s)	56.48	3.81(s)	56.48	3.85(s)
			56.85	3.78(s)	56.83	3.85(s)	56.83	3.84(s)
4-glc-1	101.83	5.08(d, $J=6.0$ Hz)	102.83 <sup>d</sup>	4.86(d, $J=7.3$ Hz)			103.18	4.84(d, $J=6.8$ Hz)
2	74.18		74.89				74.98	
3	77.45		78.20				78.21	
4	70.64	3.48~3.86	71.39	3.39~3.88			71.43	3.41~3.88
5	76.86		77.79				77.89	
6	61.81		62.61				62.59	
4'-glc-1	101.83	5.08(d, $J=6.0$ Hz)	102.82 <sup>d</sup>	4.86(d, $J=7.3$ Hz)	103.03	4.87(d, $J=7.6$ Hz)		
2	74.18		74.89				74.98	
3	77.45		78.20				78.21	
4	70.64	3.48~3.86	71.39	3.39~3.88			71.43	3.42~3.88
5	76.86		77.79				77.89	
6	61.81		62.61				62.59	

a~d: 信号可互换 \* : 信号重叠

a-d: signals were interchangeable \* : signals were overlapped

葡萄糖苷。

化合物 IV: 白色粉末, 易溶于甲醇。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3 325, 1 595, 1 510。ESI-MS  $m/z$ : 545  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  数据见表 1。以上数据与文献一致<sup>[5]</sup>, 鉴定其结构为落叶松脂醇-4-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

#### References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Li T Z, Zhang W D, Gu Z B, et al. Studies on the lignans from *Patrinia scabra* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2003, 38(7): 520-522.
- [3] Takeshi D. The constituents of *Eucommia ulmoides* Oliv. I. Isolation of (+)-medioresinol di-O- $\beta$ -D-glucopyranoside [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(9): 2993-2997.
- [4] Sansei N, Sueo H, Isao I. Matairesinol-4, 4'-O- $\beta$ -D-glucopyranoside from *Trachelospermum asiaticum* var. *intermedium* [J]. *Can J Chem*, 1973, 51(7): 1050-1052.
- [5] Masataka S, Masao K. Characterization of lariciresinol glucosides from *Osmanthus asiaticus* [J]. *Heterocycles*, 1993, 36(1): 117-121.

## 阿尔泰狗娃花的化学成分研究

刘清华, 杨峻山\*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094)

阿尔泰狗娃花蒙名巴嘎-浩宁、尼敦其其格、鲁格冲, 为菊科植物狗娃花属植物阿尔泰狗娃花 *Heteropappus altaicus* (Willd.) Novopokr. 的干燥头状花序<sup>[1]</sup>。分布于内蒙古全区各地, 资源十分丰富。其味甘、苦, 性凉、淡、涩轻, 功能为杀虫、清热、解毒, 主治传染性热病、肝胆火旺、天花、麻疹、疱疹疮疖、血瘀病、瘟病之功效<sup>[2]</sup>。近年来, 国外学者对该植物的全草化学成分作了许多研究<sup>[3~5]</sup>, 并对其单体化合物的药理活性也作了研究。为进一步开发蒙医药资源, 为阿尔泰狗娃花建立行之有效的质量监控标准, 本实验从花的化学成分入手, 对其进行研究。

### 1 材料与与方法

1.1 仪器和试剂: Fisher-Johns 显微熔点测定仪; Philips PYE Unicam Pu8800 型紫外光谱仪; Perkin-Elmer 983G 红外光谱仪 (KBr 压片)。LCQ-1700 型电喷雾质谱仪和 VGZAB-2F 型质谱仪; Burcker AM-500 和 Inova-500 型核磁共振仪。

柱色谱硅胶、薄层硅胶为青岛海洋化工厂产品, 聚酰胺为湖南澧县一中试剂厂生产, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。实验所有试剂均为分析纯。显色剂为 10% 硫酸乙醇溶液或碘蒸气。

1.2 药材来源及鉴定: 阿尔泰狗娃花的头状花由笔者采自内蒙古兴安盟突泉县, 经中国医学科学院药用植物研究所连文琰教授鉴定, 符合《中华人民共和

国卫生部药品标准》蒙药分册规定。

1.3 提取与分离: 取阿尔泰狗娃花干燥花 700 g, 95% 乙醇回流提取 3 次, 减压浓缩, 得浸膏 150 g; 浓缩物用 3 倍量硅胶 (100~200 目) 拌样, 用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、丙酮、甲醇、水顺次洗脱, 再将各部分进行硅胶柱色谱分离、聚酰胺柱色谱分离及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离, 从氯仿部分得甾甾醇 (stigmasterol, V) 20 mg、 $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sterol, VI) 10 mg 和胡萝卜苷 (daucosterol, VII) 60 mg, 从醋酸乙酯部分得芹菜素 (apigenin, I) 50 mg、山柰酚 (kaempferol, II) 50 mg、槲皮素 (quercetin, III) 60 mg、芹菜素-7- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (apigenin-7- $\beta$ -D-glucoside, IV) 57 mg。

### 2 结果与分析

化合物 I: 黄色粉末, mp 345~347 °C。盐酸-镁粉反应显红色, 喷三氯化铝后呈黄色荧光。根据以上理化性质及 UV、IR、EI-MS、 $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  数据, 对照文献鉴定化合物 I 为芹菜素<sup>[6]</sup>。

化合物 II: 黄色固体, mp 267~269 °C。盐酸-镁粉反应显红色, 喷三氯化铝后呈黄色荧光。IR、UV、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  光谱与文献报道的山柰酚的光谱数据一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定该化合物为山柰酚。

化合物 III: 黄色固体, mp 313~315 °C。盐酸-镁粉反应显红色, 喷三氯化铝后呈黄色荧光。根据以上

收稿日期: 2004-07-07

作者简介: 刘清华 (1975-), 女, 内蒙古人, 现就读中国协和医科大学, 攻读博士学位, 从事天然产物研究与开发。

Tel: (010) 62899739 E-mail: Liucathy1975@yahoo.com.cn

\* 通讯作者 Tel: (010) 62899707 E-mail: Junshanyang@hotmail.com