

三花莼的化学成分研究

张永红¹, 陈革林¹, 陈崇宏¹, 彭丽彰¹, 汪汉卿²

(1. 福建医科大学 药学院, 福建 福州 350004; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

三花莼 *Caryopteris terniflora* Maxim. 为马鞭草科莼属植物, 又名野荆芥、大风寒草等。主要分布于河北、山西、陕西、甘肃等地。全草药用, 具有解表散寒、宣肺之效。治疗外感头痛、咳嗽、外障目翳、烫伤等症^[1]。其化学成分未见报道。为探讨其有效成分, 对其化学成分进行了系统研究, 从其正丁醇部分分离并鉴定了4个化合物, 这些化合物分别为两个脑苷脂类化合物: 大豆脑苷Ⅱ(soya-cerebroside Ⅱ, I)、1-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-(2*S*, 3*R*, 4*E*)-2-*N*-(2'-hydroxypalmitoyl) octadecasphinga-4-enine (Ⅱ), 一个黄酮苷: 刺槐苷(acaciin, V) 和一个环烯醚萜苷: 穗花牡荆苷(agnuside, VI)。这些化合物均为首次从本属植物中分得。其余化合物软酯酸-1-甘油酯(Ⅲ)、齐墩果酸(Ⅳ)、β-谷甾醇(VII)、胡萝卜苷(VIII)是从醋酸乙酯部分分离得到。

1 仪器与材料

Kofler 熔点测定仪, 未校正; Nicolet 170-SX FT-IR 红外光谱仪; ZAB-HS 和 HP 5988A 质谱仪; Bruker APEX Ⅱ ESI-FT-MS 高分辨质谱仪; UV-260 紫外光谱仪; Bruker AM-400 MHz 核磁共振仪; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 柱色谱硅胶 200~300 目, 薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品。三花莼 *C. terniflora* Maxim. 全草采自甘肃陇南地区, 由兰州大学生物系张国樑教授鉴定。

2 提取与分离

三花莼全草粗粉 3 kg, 用 95% 和 70% 乙醇室温浸泡提取各 2 次, 每次 7 d, 减压蒸馏浓缩后得浸膏, 将浸膏悬浮于水中, 分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取, 再分别将这 3 个部分进行柱色谱, 分别用硅胶柱、Sephadex LH-20 柱等手段进行分离纯化。从醋酸乙酯部分分得化合物Ⅲ、Ⅳ、Ⅵ、Ⅷ; 从正丁醇部分分得化合物 I、Ⅱ、Ⅴ、Ⅵ。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末, mp 191~195 °C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 427, 1 643, 1 537, 1 081, 721. FAB-MS m/z :

z : 736 $[M + Na]^+$, 720 $[M + Li]^+$; ESI-MS m/z : 714.567 1 $[(M + H)^+]$, 计算值: 714.549 5, 确定相对分子质量为 713, 分子式为 $\text{C}_{40}\text{H}_{75}\text{NO}_9$; $^1\text{H-NMR}$ 中 δ 1.30 处强 $(\text{CH}_2)_n$ 信号, δ 0.85 (t, 6H) 二个末端甲基信号, 四个烯氢 δ 5.45 (2H), 5.89, 5.98 和一个仲酰胺氢 δ 8.38 (1H, d, $J = 8.9$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中 δ 175.62, 54.50, 为亚酰胺信号, δ 105.9, 78.51, 78.39, 75.06, 71.45, 62.57 及 $^1\text{H-NMR}$ 谱中 δ 4.90 (d, $J = 7.7$ Hz) 说明有一分子 β-葡萄糖存在。以上信息显示该化合物为脑苷脂类化合物。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中 4 个烯碳 δ 129.87, 131.05, 131.95, 132.07, 从其烯丙位的碳谱 δ 值看均大于 30, 氢谱中烯氢的偶合常数为 15.4 Hz 左右, 据此, 可判断两个双键均为反式双键, 即 *E* 型^[2]。由 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY, $^{13}\text{C-}^1\text{H}$ COSY 及 HMBC 谱, 可依次归属 $^{13}\text{C-NMR}$ 及 $^1\text{H-NMR}$ 信号, 并可确定 $\Delta^{4(5), 8(9)}$ 双键。经与文献对比^[2,3], 鉴定化合物 I 为 1-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-(2*S*, 3*R*, 4*E*, 8*E*)-2-*N*-(2'-hydroxypalmitoyl) octadecasphinga-4, 8-dienine, 即文献报道的 soya-cerebroside Ⅱ^[3]。

化合物 Ⅱ: 白色粉末, mp 203~208 °C, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 398, 1 629, 1 537, 1 072, 720; FAB-MS m/z : 738 $[M + Na]^+$, 716 $[M + H]^+$, 698 $[M + H - \text{H}_2\text{O}]^+$, 554 $[M + H - \text{hexose}]^+$; ESI-MS m/z : 715.557 7; 确定相对分子质量为 715, 分子式为 $\text{C}_{40}\text{H}_{77}\text{NO}_9$; 与化合物 I 比较, 化合物 Ⅱ 也为脑苷脂类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示 2 个烯氢信号 δ 5.33, 5.59; $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中 δ 177.22, 54.56 处的信号为亚酰胺基, 两个烯键碳 δ 129.96, 132.00, 及烯丙位碳的化学位移值 (δ 33.69) 大于 30, 可判断分子结构中有一个反式双键存在。由 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY 和 $^{13}\text{C-}^1\text{H}$ COSY 及 HMBC 谱, 可确定 $\Delta^{4(5)-E}$ 型。经与文献数据对比^[2], 鉴定化合物 Ⅱ 的结构为 1-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-(2*S*, 3*R*, 4*E*)-2-*N*-(2'-hydroxypalmitoyl) octadecasphinga-4-enine。

化合物 Ⅲ: 白色片状结晶, mp 67~69 °C, IR

收稿日期: 2004-06-03

作者简介: 张永红 (1962—), 女, 博士, 研究员, 毕业于兰州大学化学系, 中国科学院兰州化学物理研究所博士后, 主要从事天然产物化学的研究。

$\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 300, 1 730, 1 470; EI-MS m/z : 320 (M^+ , $C_{19}H_{38}O_4$), 299 ($M^+ - H_2O - H$), 257, 239, 213, 134, 112, 98; $^1\text{H-NMR}$ 在 δ 0.86 (3H, t, $J=6.8$ Hz, CH_3), 1.23 (20H, m) 的信号显示有一长链脂肪酸, 在 3.63 (2H, m), 3.92 (1H, m), 4.21 (2H, m) 的信号提示含有一个 1 位取代丙三醇基团, 数据经与文献对比^[4], 鉴定化合物 III 为软脂酸-1-甘油酯。

化合物 IV: 白色针晶, mp 300~302 $^{\circ}\text{C}$, Liebermann-Burchard 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 415, 1 692, 1 462, 1 386; EI-MS m/z : 456 (M^+ , $C_{30}H_{48}O_3$); $^1\text{H-NMR}$ 在高场区 7 个角甲基 δ 0.75, 0.77, 0.90, 0.91, 0.92, 0.98, 1.13 (each 3H, s, CH_3), 双键氢 δ 5.28 (1H, brs, H-12), 3.24 (1H, dd, $J=10.2, 6.2$ Hz, H-3 α)。以上数据经与文献对比, 鉴定化合物 IV 为齐墩果酸。

化合物 V: 淡黄色针状结晶, mp 263~265 $^{\circ}\text{C}$ 。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 268, 318; FAB-MS m/z : 593 [$M + H$] $^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 示有 7 个芳氢, δ 8.05, 7.14 (each 2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'; H-3', 5') 分别归属为 C 环 AA'/BB' 系统 4 个氢的信号, δ 6.95, 6.78 和 6.44 为黄酮母核 H-3, H-8 和 H-6 信号, δ 3.85 为一甲氧基单峰, δ 5.06 为葡萄糖端基氢, $J=7.2$ Hz 为 β 构型, δ 4.53 的宽单峰为鼠李糖端基氢, δ 1.06 (3H, d, $J=6.2$ Hz, H-6'') 为鼠李糖 6 位氢, 以上数据显示为典型的 5, 7, 4'-三取代黄酮, 并接葡萄糖和鼠李糖, 经与文献对比^[5], 鉴定化合物 V 为刺槐苷。

化合物 VI: 白色粉状物, mp 148~152 $^{\circ}\text{C}$, Molish 反应阳性, IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 400, 1 701, 1 654, 1 606, 1 519, 1 451, 1 072。FAB-MS m/z : 489 [$M +$

$\text{Na}]^+$, DEPT 提示化合物 VI 含有一葡萄糖单元, 葡萄糖端基碳 δ 100.24 及端基氢 δ 4.54 和偶合常数 ($J=7.8$ Hz) 说明葡萄糖以 β -D-形式和苷元连接。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中, 有 9 个碳信号是典型的 C₉ 单萜环烯醚特征。 $^1\text{H-NMR}$ 谱中一对对称的双重峰 δ 7.90, 6.86 (each 2H, d, $J=8.0$ Hz), 显示有一个对羟基苯甲酰基存在, 它与母核 10 位 CH_2OH 成酯。经与文献数据对比^[6], 鉴定化合物 VI 为环烯醚萜苷类穗花牡荊苷。

化合物 VII: 白色针晶, mp 138~139 $^{\circ}\text{C}$, 与对照品 β -谷甾醇共 TLC, Rf 值相同, 且二者混合熔点不下降, 故鉴定化合物 VII 为 β -谷甾醇。

化合物 VIII: 白色粉末, mp 301~303 $^{\circ}\text{C}$, IR 与胡萝卜苷的 IR 光谱一致, 与对照品 Co-TLC 的 Rf 值一致, 因此鉴定化合物 VIII 为胡萝卜苷。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Masanori I, Yasuo H, Koji Y, *et al.* Isolation and structure determination of cerebrosides from garlic, the bulbs of *Allium sativum* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(7): 1153-1156.
- [3] Shibuya H, Kawashima K, Sakagami M, *et al.* Sphingolipids and glycerolipids. I. Chemical structures and ionophoretic activities of soya-cerebrosides I and II from soybean [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(11): 2933-2938.
- [4] Lin L D, Qi S Y, Hu H C. The chemical constituent from callus *Azadirachta indica* A. Juss [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2000, 12(1): 15-17.
- [5] Davydov V S, Bandyukova V A. Investigation of the flavonoids of *Scutellaria polyodon* I [J]. *Khim Prirod Soedin*, 1985, 21(4): 563-564.
- [6] Goerler K, Oehlke D, Siucje H. Iridoid derivatives from *Vitex agnuscastus* [J]. *Planta Med*, 1985, 46(6): 530-531.

松杉灵芝的化学成分研究

普琼惠¹, 陈虹², 陈若芸^{1*}

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050; 2. 武警医学院, 天津 300162)

松杉灵芝 *Ganoderma tsugae* Murr. 为担子菌纲多孔菌科灵芝属真菌。分布于黑龙江、吉林、甘肃等省, 民间多当灵芝入药, 具有扶正固本、滋补强壮功效, 用于防治多种疾病。近年来有报道其具有增强

脾脏 NK 细胞活性、促血浆 IFN 因子生成及保肝、抗肿瘤的作用^[1]。为了进一步研究其活性成分, 本实验对松杉灵芝子实体进行提取分离, 从其醋酸乙酯部分分离得到 6 个化合物, 其结构分别鉴定为: 灵芝

收稿日期: 2004-06-14

作者简介: 普琼惠 (1975—), 云南玉溪人, 武警云南总队医院药师, 在职硕士生, 研究方向为天然药物化学。

* 通讯作者 Tel: (010) 63165325 E-mail: ruoyunchen@hotmail.com