

14), 28.0 (C-15), 20.1 (C-16), 46.3 (C-17), 41.8 (C-18), 46.5 (C-19), 30.7 (C-20), 34.0 (C-21), 32.9 (C-22), 210.1 (C-23), 10.8 (C-24), 15.3 (C-25), 17.1 (C-26), 25.9 (C-27), 181.2 (C-28), 33.1 (C-29), 23.6 (C-30), Glur 103.2 (C-1'), 77.9 (C-2'), 85.9 (C-3'), 69.9 (C-4'), 76.4 (C-5'), 175.4 (C-6'), Gal 103.7 (C-1'), 73.1 (C-2'), 74.7 (C-3'), 70.4 (C-4'), 75.5 (C-5'), 61.5 (C-6'), Xyl 104.4 (C-1'), 74.9 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.5 (C-4'), 66.8 (C-5'), FAB-MS 979.8 [M + K]⁺, 963.8 [M + Na]⁺, 847.7 [M + K - xylose]⁺, 831.7 [M + Na - xylose]⁺, 669.5 [M + Na - (xylose + galactose)]⁺, 493.4 [M + Na - (xylose + galactose + gluconic acid)]⁺, 471.6 [M + H - (xylose + galactose + gluconic acid)]⁺, 453.6 [M + H - (xylose + galactose + gluconic acid) - H₂O]⁺.

2.3 酸水解反应: 取化合物约 5 mg 于安瓿中, 先用少量 MeOH 溶解, 再加入 5% HCl 5 mL, 封瓶, 置 70 °C 水浴加热 6 h, 冷至室温后, 用 5% NaOH 约 5 mL 中和至 pH 约 7.0, 将水液层和糖标准品同点

于高效硅胶板上, 以氯仿-甲醇-水(30:12:4)下层 9 mL 加 1 mL 冰醋酸展开, 以 10% 硫酸乙醇显色, 比较水解产物与糖标准品的 Rf 值。其 Rf 值分别与 D-糖、D-半乳糖和 D-葡萄糖醛酸的 Rf 值一致。

致谢: 中国医学科学院药物研究所仪器室代测核磁共振谱和质谱, 戴胜军博士给予指导和帮助。

References:

- [1] Tori K, Seo S, Shimaoka A, et al. Carbon-¹³NMR spectra of olean-12-enes. Full signal assignments including quaternary carbon signals assigned by use of indirect ¹³C, ¹H spin couplings [J]. *Tetrahedron Lett*, 1974, 48: 4227-4230.
- [2] Denise F, Bruno C, Betrand M D S, et al. Four triterpenoid saponins from dried roots of *Gypsophila* species [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(3): 927-931.
- [3] Gaidi G, Miyamoto T, Rustaiyan A, et al. Two new biologically active triterpene saponins from *Acanthophyllum squarrosom* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(11): 1497-1502.
- [4] Cheng D C. *Handbook of Chemical Reference Standards of Chinese Materia Medica* (中药化学对照品工作手册) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2000.
- [5] Balawant S, Joshi K M, Moore S W P, et al. Saponins from *Collinsonia canadensis* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55 (10): 1468-1476.

筋骨草的化学成分研究

郭新东^{1,3}, 黄志纾^{1*}, 鲍雅丹¹, 安林坤¹, 马林², 古练权^{1,2}

(1. 中山大学药学院, 广东 广州 510080; 2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

3. 广州产品质量监督检验所, 广东 广州 510100)

摘要:目的 研究筋骨草 *Ajuga decumbens* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱对筋骨草的甲醇提取浸膏进行分离纯化, 得到 5 个单体, 并通过光谱分析鉴定了其结构。结果 这 5 个单体分别被鉴定为 1-辛烯-*O*- α -L-吡喃阿拉伯糖-(1-6)-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖-(1-2)]- β -D-吡喃葡萄糖 (I)、正丁基- β -D-吡喃果糖苷 (II)、6,7-二羟基-香豆素 (III)、5,7-二羟基-4'-甲氧基黄酮 (IV) 和谷甾醇-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (V)。结论 5 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 筋骨草; 唇形科; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)05-0646-03

Chemical constituents of *Ajuga decumbens*

GUO Xin-dong^{1,3}, HUANG Zhi-shu¹, BAO Ya-dan¹, AN Lin-kun¹, MA Lin², GU Lian-quan^{1,2}

(1. School of Pharmaceutical Science, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510080, China; 2. School of Chemistry

and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 3. Guangzhou

Product Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 510100, China)

收稿日期: 2004-09-28

基金项目: 国家自然科学基金资助课题(20002009, 20272085), 广东省自然科学基金资助课题(021770)

作者简介: 黄志纾(1965-), 女, 博士, 副教授, 2001-2003 年在美国留学(博士后), 主要研究方向为天然产物化学、药物化学。

Tel: (020)84115536 Fax: (020)84110272 E-mail: huangzhishu@hotmail.com

* 通讯作者

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Ajuga decumbens*. **Methods** Five compounds were isolated from methanol extraction and purified with silica gel column chromatography. Their structures were elucidated on the basis of spectral analysis. **Results** Five compounds were 1-octen-*O*- α -*L*-arabinopyranosyl-(1-6)-*O*-[β -*D*-glucopyranosyl-(1-2)]- β -*D*-glucopyranoside (I), *n*-butyl- β -*D*-fructopyranoside (II), 6, 7-dihydroxy-coumarin (III), 5, 7-dihydroxy-4'-methylflavone (IV), and 3-*O*- β -*D*-glucopyranositolsterol (V). **Conclusion** These five compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Ajuga decumbens* Thunb.; Labiatae; chemical constituents

筋骨草 *Ajuga decumbens* Thunb. 又称金疮小草、白毛夏枯草、苦草等,为唇形科植物。主要分布在秦岭以南各省。民间主要用于止咳化痰、清热、凉血、消肿、解毒、腹泻、肝炎、疗毒疔肿、外伤出血等。筋骨草性味苦寒。按中医药理论,苦能燥湿解毒、寒能清热泻火,其对多种细菌具有抑制功能。研究发现服用筋骨草后,临床检测到白细胞增加,血清谷丙转氨酶活力显著下降,表明筋骨草对肿瘤及病毒性疾病确有疗效^[1]。目前,文献已报道的筋骨草全株的化学成分主要包括克罗烷二萜、甾酮、糖苷等化合物^[2~9]。笔者对采自广西的筋骨草的化学成分进行研究,寻找新的活性化合物或先导化合物,为进一步开发利用筋骨草提供依据。

1 仪器和材料

试剂及样品:熔点用北京泰克仪器公司的双目镜 X-6 型显微熔点测定仪测定(温度计未经校正);红外光谱用 EQUINOX55 (Bruker) 红外仪测定;核磁共振谱用 Varian Unity INOVA 500 型核磁仪测定(¹H-NMR 谱 500 MHz, ¹³C-NMR 谱 125 MHz, TMS 为内标);质谱用 VG Autospec-500 质谱仪测定。薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品;所用试剂为分析纯。筋骨草 *Ajuga decumbens* Thunb. 从广州药材市场购得(采自广西),由中山大学生命科学学院李植华教授鉴定。

2 提取和分离

筋骨草全株(干重 24 kg),粉碎,以甲醇浸提 2 次,减压回收溶剂得浸膏。浓缩浸膏依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取。石油醚、氯仿及正丁醇萃取部分进行硅胶柱色谱,得化合物 I ~ V。

3 结构鉴定

化合物 I:淡黄色粉末,mp 80~82 °C,分子式为 C₂₅H₄₄O₁₅;在薄层板上对香草醛-浓硫酸显深红色;FAB-MS *m/z*: 607 [M + Na]⁺; IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 406, 2 928, 2 875, 1 644, 1 453, 1 420, 1 371, 1 256, 1 162, 1 076, 1 014, 948, 921, 860, 780; 由 FAB-MS *m/z*: 607 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (Pyridine-

d₅) δ : (Aglycone) 5.32 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-1), 5.18 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-1), 6.15 (1H, m, H-2), 4.37 (1H, m, H-3), 1.93 (1H, m, H-4), b 1.73 (1H, m, H-4), 1.46 (2H, m, H-5), 1.27 (2H, m, H-6), 1.25 (2H, m, H-7), 0.81 (1H, t, *J* = 7.0 Hz, H-8), (Inner glucose) 4.88 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 4.07 (1H, m, H-2'), 3.90 (1H, m, H-3'), 4.09 (1H, m, H-4'), 3.92 (1H, m, H-5'), 4.31 (1H, m, H-6'), (Terminal glucose) 5.23 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1''), 4.08 (1H, m, H-2''), 4.22 (1H, m, H-3''), 4.27 (1H, dd, *J* = 11.0, 3.0 Hz, H-4''), 3.92 (1H, m, H-5''), 4.39 (1H, m, H-6''), 4.47 (1H, dd, *J* = 11.0, 3.0 Hz, H-6''), (Arabinose) 4.90 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'''), 4.42 (1H, m, H-2'''), 4.15 (1H, dd, *J* = 8.0, 3.0 Hz, H-3'''), 4.20 (1H, m, H-4'''), 4.66 (1H, dd, *J* = 11.0, 3.0 Hz, H-4'''), 4.28 (1H, m, H-5'''), b 3.74 (1H, dd, *J* = 11.0, 3.0 Hz, H-5'''); ¹³C-NMR (Pyridine-d₅) δ : (Aglycone) 115.9 (C-1), 140.5 (C-2), 82.2 (C-3), 35.2 (C-4), 24.8 (C-5), 32.2 (C-6), 22.9 (C-7), 14.2 (C-8), (Inner glucose) 101.6 (C-1'), 84.1 (C-2'), 76.6 (C-3'), 71.4 (C-4'), 78.5 (C-5'), 68.9 (C-6'), (Terminal glucose) 106.3 (C-1''), 76.8 (C-2''), 77.9 (C-3''), 71.6 (C-4''), 78.0 (C-5''), 62.8 (C-6''), (Arabinose) 105.1 (C-1'''), 72.2 (C-2'''), 74.2 (C-3'''), 69.1 (C-4'''), 66.2 (C-5'''). 与已知化合物的物理常数及波谱数据相比较,确定化合物 I 为 1-辛烯-*O*- α -*L*-吡喃阿拉伯糖-(1-6)-*O*-[β -*D*-吡喃葡萄糖-(1-2)]- β -*D*-吡喃葡萄糖^[10]。

化合物 II:白色针状结晶,mp 148~150 °C,分子式为 C₁₀H₂₀O₆, FAB-MS *m/z*: 259 [M + Na]⁺;在薄层板上对香草醛-浓硫酸显棕褐色;与已知化合物的物理常数及波谱数据相比较一致,确定化合物 II 为正丁基- β -*D*-吡喃果糖苷^[12]。

化合物 III:淡黄色针状结晶,mp 266~268 °C, ¹³C-NMR (Pyridine-d₅) δ : 161.6 (C-2), 111.6 (C-3), 144.8 (C-4), 112.2 (C-5), 149.0 (C-6), 152.5 (C-

7), 103.7 (C-8), 144.1 (C-9), 113.1 (C-10); ¹H-NMR (Pyridine-d₅) δ: 6.25 (1H, d, J=9.5 Hz, H-3), 7.62 (1H, d, J=9.5 Hz, H-4), 7.23 (1H, s, H-5), 7.11 (1H, s, H-8)。与已知化合物的波谱数据相比较一致^[13], 确定化合物 III 为 6,7-二羟基-香豆素。

化合物 IV: 淡黄色针状结晶, mp 270~275 °C, 分子式为 C₁₆H₁₂O₅; ¹³C-NMR (Pyridine-d₅) δ: 163.9 (C-2), 104.5 (C-3), 182.7 (C-4), 158.4 (C-5), 100.0 (C-6), 165.9 (C-7), 94.8 (C-8), 162.9 (C-9), 104.9 (C-10), 128.5 (C-1'), 128.5 (C-2'), 114.8 (C-3'), 163.9 (C-4'), 114.8 (C-5'), 128.5 (C-6'), 55.5 (OMe-4'); ¹H-NMR (Pyridine-d₅) δ: 6.90 (1H, s, H-3), 13.66 (1H, s, OH-5), 6.73 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 3.74 (3H, s, OMe-4'), 7.93 (2H, d, J=9.0 Hz, H-2', 6'), 7.07 (2H, d, J=9.0 Hz, H-3', 5'), 经与已知化合物的物理常数及波谱数据相比较一致, 确定化合物 IV 为 5,7-二羟基-4'-甲氧基黄酮^[14]。

化合物 V: 白色粉末, mp 269~271 °C; FAB-MS m/z: 599[M+Na]⁺; Molish 反应阳性, Liebermann 反应阳性。与谷甾醇葡萄糖苷对照品共薄层, R_f 值一致。确定化合物 V 为谷甾醇葡萄糖苷。

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] Chen H M, Xie N, Min Z D. Studies on derivatives of clerodane diterpenoids from *Ajuga decumbens* [J]. *Chin Chem Lett*, 1996, 7(6): 549-552.

[3] Min Z D, Wang S Q, Zheng Q T, et al. Four new insect antifeedant neo-clerodane diterpenoids, ajugacumbins A, B, C, and D, from *Ajuga decumbens* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(9): 2505-2508.
 [4] Shimomura H, Sashida Y, Ogawa K. Neo-cleridabeduteroebes from *Ajuga decumbens* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(4): 996-998.
 [5] Takeda Y, Tsuchida S, Fujita T. Four new iridoid glucoside p-coumaroyl esters from *Ajuga decumbens* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(8): 2303-2306.
 [6] Chen H M, Min Z D, Iinuma M. Clerodane diterpenoids from *Ajuga decumbens* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(12): 2253-2255.
 [7] Min Z D, Mizuon M, Wang S Q, et al. Two new neoclerodane diterpenes in *Ajuga decumbens* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(11): 3167-3168.
 [8] Koreeda M, Nakanishi K, Otsuka K. Ajugalactone, an insect noulting inhibitor as tested by the Chilo dipping method [J]. *J Am Chem Soc*, 1970, 92: 7512-7513.
 [9] Takassaki M, Yamauchi I, Haruna M, et al. New glycosides from *Ajuga decumbens* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61: 1105-1109.
 [10] Tomoko I, Toshio M, Akira U. Phenylethanoid glycosides from *Stachys riederi* [J]. *Nat Med*, 1994, 48(1): 32-38.
 [11] Song Z Z, Jia Z J. Studies on chemical constituents of *Saussurea involucreta* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1990, 21(12): 4-5.
 [12] Nakano K, Murakami K, Nohara T, et al. The constituents of *Paris verticillata* M. V. Bieb [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29(5): 1445-1451.
 [13] Ching-jer C, Heinz G. Carbon-13 magnetic resonance spectroscopy of coumarins carbon-13 proton long-range couplings [J]. *J Org Chem*, 1977, 42(8): 1337-1340.
 [14] Talpetch T, Reutrakul V, Tuntiwachwultikul P. Flavonoids in the black rhizomes of *Boesenbergia pandurata* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(2): 625-626.

紫牡丹的化学成分研究

吴少华¹, 吴大刚², 陈有为¹, 彭 谦¹

(1. 云南大学省微生物研究所 教育部微生物资源开放研究重点实验室, 云南 昆明 650091; 2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

摘要: 目的 研究紫牡丹 *Paeonia delavayi* 的化学成分。方法 利用反复硅胶柱色谱进行分离纯化, 通过理化性质和光谱数据分析鉴定化合物结构。结果 分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 paeonisuffral (I)、芍药苷元 (paeoniflorigenone, II)、palbinone (III)、常春藤皂苷元 (hederagenin, IV)、槲皮素-3,7-二甲氧基 (quercitrin-3,7-dimethoxy, V)、紫云英苷 (astragaloside, VI)、单棕榈酸甘油酯 (glyceryl monopalmitate, VII)、1-亚油酸-3-棕榈酸-甘油酯 (1-linoleoyl-3-palmitoylglycerol, VIII)、没食子酸甲酯 (methyl gallate, IX)、香草酸甲酯 (methyl vanillate, X)、丁香酸甲酯 (methyl syringate, XI)。结论 化合物 I, III, V~XI 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 紫牡丹; 芍药科; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)05-0648-04

收稿日期: 2004-08-14

作者简介: 吴少华 (1975-), 女, 云南省昆明人, 博士, 副研究员, 现在云南大学省微生物研究所工作, 主要从事天然产物化学研究。

E-mail: shwu123@126.com