

- products [J]. *Nat Prod Rep*, 2004, 21: 1-49.
- [5] Le Z G, Lin Y C, Jiang G C, *et al*. Metabolites of mangrove fungus *Julella avicenniae* from the South China Sea [J]. *J Sun Yat-sen Univ: Nat Sci* (中山大学学报: 自然科学版), 1998, 37(4): 119-120.
- [6] Le Z G, Lin Y C, Jiang G C, *et al*. Studies on the volatile

- metabolites of marine fungus *Hypoxylon* sp. [J]. *Chin J Mar Drugs* (中国海洋药物), 1999, 18(2): 12-14.
- [7] Le Z G, Lin Y C, Jiang G C, *et al*. Identification of two kinds of metabolites structure of marine fungus *Julella avicenniae* [J]. *J East Chin Geo Instit* (华东地质学院学报), 1998, 21(4): 340-342.

东紫苏的化学成分研究

胡浩斌¹, 刘建新², 郑旭东^{1*}

(1. 陇东学院 化学系, 甘肃 庆阳 745000; 2. 陇东学院 生命科学系, 甘肃 庆阳 745000)

摘要: 目的 研究东紫苏全草的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱及薄层色谱进行分离纯化, 根据理化性质及各种光谱技术进行结构鉴定。结果 从其乙醇提取物中分离得到 5 个化合物, 其结构鉴定为穗花杉双酮()、 β -胡萝卜素()、迷迭香酸()、2-羟甲基-5-甲氧基苯基- O - β -D-吡喃葡萄糖苷()、2-羟甲基-5-甲氧基苯基- O - β -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- O - β -D-吡喃葡萄糖苷()。结论 化合物 为新化合物, 命名为东紫苏素 A(bodinierine A), 和 为首次从香薷属植物中分离得到。

关键词: 东紫苏; 2-羟甲基-5-甲氧基苯基- O - β -D-呋喃芹糖基-(4 $\rightarrow$ 6)- O - β -D-吡喃葡萄糖苷; 东紫苏素 A

中图分类号: R 284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2006)01-0018-03

Chemical constituents of *Elsholtzia bodinieri*

HU Hao-bin¹, LIU Jian-xin², ZHENG Xu-dong¹

(1. Department of Chemistry, Longdong College, Qingyang 745000, China; 2. Department of Life Science, Longdong College, Qingyang 745000, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the whole plant of *Elsholtzia bodinieri*.

Methods The compounds were isolated and purified by silica gel column and TCL, and their structures were elucidated on the basis of physico-chemical properties and spectroscopic techniques. **Results** Five compounds were isolated from the ethanol extract of *E. bodinieri*, and were identified as amentoflavone (), daucosterol (), rosmarinic acid (), 2-hydroxymethyl-5-methoxyphenyl- O - β -D-glucopyranoside (), 2-hydroxymethyl-5-methoxyphenyl- O - β -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- O - β -D-glucopyranoside (), respectively. **Conclusion** Compound is a new compound and compounds , , and are isolated from the plants of *Elsholtzia* Willd. for the first time.

Key words: *Elsholtzia bodinieri* Vant.; 2-hydroxymethyl-5-methoxyphenyl- O - β -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- O - β -D-glucopyranoside; bodinierine A

东紫苏 *Elsholtzia bodinieri* Vant., 又名小香薷、凤尾茶等, 为唇形科香薷属植物, 生于山坡、路旁草丛中或灌木下。主要分布在甘肃、青海、四川、云南和贵州等西部地区, 是一种常用的民间中草药。其味苦, 性微辛、平。全草可入药, 主治外感风寒、感冒发热、头疼身疼、咽喉疼、虚火牙疼、消化不良、腹泻、目痛、急性结膜炎、尿闭及肝炎等症。嫩尖亦可当茶用, 具有清热解毒之功效^[1,2]。但对其化学成分的研究很

少有文献报道。为更好地开发和利用药用资源, 笔者在对采自甘肃东南部子午岭山区的东紫苏种子营养成分研究的基础上^[3], 又对其全草的化学成分进行了系统地研究, 从乙醇提取物的氯仿和醋酸乙酯部分分离得到 5 个化合物, 根据理化性质及各种光谱技术, 将其结构鉴定为穗花杉双酮()、 β -胡萝卜素()、迷迭香酸()、2-羟甲基-5-甲氧基苯基- O - β -D-吡喃葡萄糖苷()、2-羟甲基-5-甲氧基苯基- O -

* 收稿日期: 2005-06-11

基金项目: 甘肃省“十五”科技攻关项目(ZGSO35-A43-070)

作者简介: 胡浩斌(1969-), 男, 甘肃庆阳市人, 硕士, 副教授, 主要研究方向为天然有机化学。 E-mail: hhb-88@126.com

β -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (), 其中 为新化合物, 命名为东紫苏素 A。 、 和 均为首次从香薷属植物中分离得到。

1 仪器、试剂与原料

X-4 型显微熔点测定仪(温度未校正); MOD-1106 型元素分析仪, UV-2201 型紫外光谱仪, Perkin-Elmer 红外光谱仪(KBr 压片)。Bruker AM-400 型超导核磁共振仪(TMS 为内标), MAT-112 和 ZAB-HS 质谱仪。薄层色谱和柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。所用试剂均为分析纯。新鲜的东紫苏全草于 2002 年 6 月采自甘肃子午岭地区, 经西北师范大学生命科学学院廉永善教授鉴定为唇形科香薷属植物东紫苏。

2 提取与分离

东紫苏全草洗净、晾干、粉碎, 取 10 kg 用 95% 乙醇在室温下渗漉提取, 渗漉液经减压浓缩得乙醇浸膏 208 g, 再在 1 000 mL 的温水中捏溶后, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇进行萃取(500 mL $\times$ 3 次), 浓缩得到氯仿浸膏(81 g)和醋酸乙酯浸膏(63 g); 氯仿浸膏经硅胶柱色谱, 依次用石油醚、石油醚-氯仿、氯仿-甲醇进行梯度洗脱得到化合物 (12 mg)、 (13 mg); 醋酸乙酯浸膏经反复硅胶柱色谱、薄层制备和重结晶等方法分离纯化, 分别得到 (9 mg)、 (10 mg) 和 (11 mg)。

3 结构鉴定

化合物 : 桔黄色粉末(氯仿-甲醇), mp 282~284 ; HCl-Mg 反应呈阳性, 与 FeCl₃ 试液呈现浅绿色; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 198, 272, 348 显示黄酮的特征吸收; FAB-MS(positive) m/z : 539[$M + H$]⁺, 结合元素分析及 NMR 数据, 可推断分子式为 C₃₀H₁₈O₁₀, IR 和 NMR 数据与文献值^[4]基本一致, 可确定化合物 为穗花杉双酮。

化合物 : 白色无定形粉末(甲醇), 分子式为 C₃₅H₆₀O₆, mp 287~289 ; Molish 反应呈阳性, Lieberman-Burchard 反应呈紫色; 5% H₂SO₄ 水解后检出 β -D-葡萄糖和 β -谷甾醇; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 412 (OH), 2 920, 2 840 (CH), 1 642 (C=C), 1 455, 1 435, 1 374, 1 360, 1 160, 1 065, 1 020 (葡萄糖苷的特征吸收) 和 800 cm⁻¹, 显示胡萝卜苷的特征结构; EI-MS m/z : 576[M]⁺, 414[$M + H - \text{Glu}$]⁺ 在多种展开剂中, 薄层色谱的 R_f 值及显色行为与 β -胡萝卜苷对照品一致, 且混合熔点不下降; 其 IR、MS 及 ¹³C-NMR 数据与文献^[5]报道的 β -谷甾醇的基本一致。由此确定此化合物为 β -胡萝卜苷。

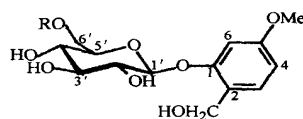
化合物 : 棕褐色粉末(氯仿-丙酮), 分子式为 C₁₈H₁₆O₈, 203 时分解; FAB-MS(positive) 显示准分子离子峰 m/z : 361[$M + H$]⁺; TLC 与标准对照品 R_f 值一致, 混合熔点不下降, 可确定为迷迭香酸。

化合物 : 白色粉末(丙酮), mp 148~150 ; Molish 反应呈阳性; FAB-MS(positive) 显示准分子离子峰 m/z : 317[$M + H$]⁺, 结合 ¹³C-NMR 数据及元素分析可确定其分子式为 C₁₄H₂₀O₈; 其 ¹H-NMR 谱中 δ 7.18(1H, d, J = 8.4 Hz), 6.68(1H, d, J = 2.0 Hz) 和 6.56(1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz) 显示分子中有一个 1, 2, 4-三取代的苯环。薄层酸水解检测出 D-葡萄糖, 由异头氢 δ 4.73(1H, d, J = 7.2 Hz) 的偶合常数可确定葡萄糖为 β -构型, 另有 δ 3.68(3H, s) 和 4.52/4.35(2H, d, J = 13.6 Hz), 分别为甲氧基和羟甲基的质子信号; 其 ¹³C-NMR 数据与文献^[6]报道的一致, 可鉴定化合物 为 2-羟甲基-5-甲氧基苯基-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 : 白色粉末(丙酮)。mp 167~169 ; Molish 反应呈阳性;

FAB-MS(positive) 显示离子峰 m/z : 449[$M + H$]⁺, 317[$M + H - 132$]⁺ 和 155[$M + H - 132 - 162$]⁺, 结合元素分析和 NMR 数据可

定其分子式为 C₁₉H₂₈O₁₂, 计算不饱和度为 6。薄层酸水解后, 与标准对照品共薄层色谱检测出 D-芹糖和 D-葡萄糖, 说明在分子中存在 D-芹糖和 D-葡萄糖单元; 其苷元与 FeCl₃ 反应呈阳性, 说明有酚羟基存在。在 ¹H-NMR 谱中, 由异头氢 δ 4.75(1H, d, J = 7.2 Hz, H-1') 偶合常数可确定葡萄糖为 β -构型, 比较化合物 与 α -D-(δ 104.5) 和 β -D-芹糖苷(δ 111.5) 的 ¹³C-NMR 数据可确定芹糖为 β -构型^[7]。由低场的 δ 4.56(2H, dd, J = 1.6, 11.2 Hz, H-6') 及 HMBC 谱中(H-1' 与 C-6 和 H-6 与 C-1 相关, H-1' 与 C-1 相关), 可以确定苷元与二糖的连接关系为: 1-O- β -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷, 也可由 ¹³C-NMR 中的低场信号 δ 65.9(C-6'), 111.2(C-1'), 104.5(C-1) 及 156.1(C-1) 得到证实。¹H-NMR(400 MHz, acetone-d₆) δ : 7.20(1H, d, J = 8.4 Hz, H-3), 6.54(1H, dd, J = 8.4, 2.0 Hz, H-4),



R = H R = apiose
图 1 化合物 和 的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of compounds and

6. 68(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 4. 52(1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-7a), 4. 34(1H, d, $J = 12.8$ Hz, H-7b), 3. 68(3H, s, MeO-5), 4. 75(1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1), 4. 56(2H, dd, $J = 1.6, 11.2$ Hz, H-6a), 4. 20(2H, dd, $J = 6.0, 11.2$ Hz, H-6b), 5. 12(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, acetone- d_6) δ : 156. 1(C-1), 123. 1(C-2), 126. 9(C-3), 106. 9(C-4), 158. 9(C-5), 102. 6(C-6), 58. 1(C-7), 56. 2(MeO-5), 104. 5(C-1), 74. 6(C-2), 78. 3(C-3), 71. 3(C-4), 77. 1(C-5), 65. 9(C-6), 111. 2(C-1'), 77. 6(C-2'), 80. 5(C-3'), 75. 0(C-4'), 65. 6(C-5')。苷元的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与化合物的基本一致。由此可鉴定化合物为 2-羟甲基-5-甲氧基苯基- β -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷, 经查阅文献确认为一新化合物。化学结构式见图 1。

致谢: 在实验中给予帮助的郑尚珍教授(西北师范大学生命科学学院)和进行植物鉴定的廉永善教授(西北师范大学生命科学学院)以及代测核磁和质谱的有机国家重点实验室的未启秀老师和分析测试中心的赵凡智老师。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiciae Sinicae Edit. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 60. Beijing: Science Press, 1977.
- [2] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1985.
- [3] Hu H B, Zheng X D. The Chemical Constituents of *Elsholtzia bodinieri*. Seeds Grown in Ziwoiling [J]. *Chin Acad Med Magn Organ* (中国医学生物技术应用), 2004, 3(4): 54-57.
- [4] Kenneth R M, Carolyn S, Hans G. $^{13}\text{C-NMR}$ studies of some naturally occurring amentoflavone and hinokiflavone Biflavonoids [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(12): 3335-3337.
- [5] Kojimah H, Sato N, Hatano A. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351-2356.
- [6] Tan X G, Zhang X R, Peng S L, et al. Chemical Constituents from the Roots of *Biondia Hemsleyana* [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 2003, 24(3): 436-441.
- [7] Kitagawa I, Hori K, Sakagami M, et al. Saponin and saponenol. XLIX. on the constituents of the roots of *Glycyrrhiza inflata* BATALLIN from Xinjiang, China Characterization of two sweet oleanane-type triterpene oligoglycosides, apio glycyrrhizin and araboglycyrrhizin [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41(7): 1350-1357.

新型 11-脱氧甘草次酸-30-酰胺衍生物的研究

汤立达^{1,3}, 王建武^{1*}, 雍建平², 张士俊³, 刘利军², 王玉丽³, 吴楠³, 徐为人^{3*}

(1. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100; 2. 宁夏大学化学学院, 宁夏 银川 750021; 3. 天津药物研究院, 天津 300193)

摘要: 目的 合成新型的 11-脱氧甘草次酸衍生物, 寻找抗炎活性高的药物。方法 用甘草次酸还原制得 11-脱氧甘草次酸, 再和 R 取代的苯基异唑衍生物偶联, 合成了一系列新型 11-脱氧甘草次酸-30-酰胺衍生物, 用 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、MS 等分析方法进行结构确证, 以苯甲酸引起的小鼠耳肿模型和醋酸引起的小鼠腹腔炎模型评价了抗炎活性。结果 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、MS 等数据表明这些化合物结构正确。其中、和化合物具有明显的抗炎活性, 某些甘草次酸-30-酰胺衍生物差异有统计学意义。结论 合成的系列新化合物结构正确, 具有明显的抗炎活性。

关键词: 11-脱氧甘草次酸; 酰胺衍生物; 合成; 抗炎活性

中图分类号: R 284. 1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2006)01-0020-06

Novel 11-deoxyglycyrrhetic acid-30-acylamide derivatives

TANG Li-da^{1,3}, WANG Jian-wu¹, YONG Jian-ping², ZHANG Shi-jun³,
LIU Li-jun², WANG Yu-li³, WU Nan³, XU Wei-ren³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. School of Chemistry, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 3. Tianjin Institute of Pharmaceutical Research, Tianjin 300193, China)

* 收稿日期: 2005-07-18

作者简介: 汤立达(1963-), 男, 福建人, 山东大学博士生, 天津药物研究院研究员, 主要从事新药的研究和评价工作。

* 通讯作者 王建武 E-mail: jw wang@sdu.edu.cn