

d, $J=11.4$ Hz, H-1'). 该化合物的质谱和核磁共振数据与 daphneticin 的数据^[6]一致, 故确定化合物 V 为 daphneticin。

化合物 V: 无色针晶, mp 260~262 °C; EI-MS m/z : 178 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 10.11 (1H, brs, OH), 9.35 (1H, brs, OH), 7.89 (1H, dd, $J=9.3, 1.8$ Hz, H-4), 7.00 (1H, dd, $J=8.4, 1.8$ Hz, H-5), 6.79 (1H, dd, $J=8.4, 1.8$ Hz, H-6), 6.17 (1H, dd, $J=9.3, 1.8$ Hz, H-3)。该化合物的质谱和核磁数据符合 7,8-二羟基香豆素^[7], 故确定化合物 V 为 7,8-二羟基香豆素。

化合物 VI: 无色针晶, mp 225~227.5 °C; EI-MS m/z : 162 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) δ : 10.57 (1H, brs, OH), 7.92 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4), 7.51 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 6.77 (1H, dd, $J=8.4, 2.4$ Hz, H-6), 6.70 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3)。该化合物的质谱和核磁数据符合 7-羟基香豆素^[7,8], 故确定化合物 VI 为 7-羟基香豆素。

化合物 VII: EI-MS m/z : 296 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , 300 MHz) δ : 13.01 (1H, brs, OH), 9.68 (1H, brs, OH), 8.83 (1H, brs, OH), 8.47 (1H, brs, OH), 7.49 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 7.45 (1H, dd, $J=8.4, 2.1$ Hz, H-6'), 7.00 (1H, d, $J=8.4$ Hz,

H-5'), 6.57 (1H, s, H-3), 6.51 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.24 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2)。该化合物的质谱和氢核磁数据符合木犀草素的数据^[9], 故确定化合物 VII 为木犀草素。

References:

- [1] Editorial Office of National Chinese Herbal Medicine Collection. *Collection of National Chinese Herbal Medicine* (全国中草药汇编) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1975.
- [2] Zhou G X, Yang Y G, Shi J C. Study on the active chemical constituents of *Daphne giraldii* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2006, 31(4): 555-557.
- [3] Zhou G X, Yang Y C, Shi J G, et al. Biflavanoids from the stem bark of *Daphne giraldii* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(12): 1061-1063.
- [4] Kato A, Hashimoto Y, Kidokoro M. (+)-Nortrachelogenin, a new pharmacologically active lignan from *Wikstroemia indica* [J]. *J Nat Prod*, 1979, 42(2): 159-162.
- [5] Ma T B, Liu S Z, Xu G Y, et al. Study on the constituents of the branch of *Daphne genkwa* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 25(1): 7-9.
- [6] Gen Z L, Seligmann O, Wagner H. Daphneticin, a coumarinolignoid from *Daphne tangutica* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(2): 617-619.
- [7] Wang M S, Marlene G. Study on the chemical constituents of *Daphne giraldii* (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1980, 11(2): 49-54.
- [8] Wang M S, Liu W G, Xiu L J. Constituents of *Daphne tangutica* [J]. *J Nanjing Coll Pharm* (南京药学院学报), 1984, 15(2): 1-5.
- [9] Wang M T, Zhao T Z, Zhang Z W, et al. Study on the constituents of the leaves of *Daphne genkwa* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1985, 16(3): 98-100.

东紫苏根中的 5 种酚性成分

胡浩斌, 郑旭东, 刘富顺, 刘建新

(陇东学院, 甘肃 庆阳 745000)

摘要:目的 研究东紫苏根的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱及薄层色谱法进行分离纯化, 根据波谱方法及理化性质进行结构鉴定。结果 从其根的乙醇提取物中分离得到 5 种酚性成分, 其结构分别为 3-羟基-4',5-二甲氧基二苄基-4-O- β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷(I)、没食子酸(II)、(+)-儿茶素(III)、香草醛(IV)、山柰酚(V)。结论 化合物 I 为新化合物, 命名为东紫苏苷 C。

关键词:东紫苏; 酚性成分; 3-羟基-4',5-二甲氧基二苄基-4-O- β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)03-0329-04

Five phenolic constituents from roots of *Elsholtzia bodinieri*

HU Hao-bin, ZHENG Xu-dong, LIU Fu-shun, LIU Jian-xin

(Longdong University, Qingyang 745000, China)

收稿日期: 2006-07-26

基金项目: 甘肃省教育厅研究生导师科研项目(0610-05); 陇东学院科研资助项目(XYZK0503)

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

Abstract: Objective To study the constituents from the roots of *Elsholtzia bodinieri*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography and TLC, and their structures were elucidated on the basis of spectroscopic methods and physicochemical properties. **Results** Five phenolic constituents were isolated from the ethanol extract of *E. bodinieri* roots and were identified as 3-hydroxy-4', 5-dimethoxybibenzyl-4-O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (I), gallic acid (II), (+)-catechin (III), vanillin (IV), kaempferol (V), respectively. **Conclusion** Compound I is a new compound named as bodinieriside C.

Key words: *Elsholtzia bodinieri* Vaniot; phenolic constituents; 3-hydroxy-4', 5-dimethoxybibenzyl-4-O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside

东紫苏 *Elsholtzia bodinieri* Vaniot, 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, 民间常用作中草药^[1]。其味苦, 性微辛、平。全草可入药, 主要用于治疗外感风寒、感冒发热、头疼身痛、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^[2]。为进一步阐明其生物活性成分、更好地开发利用当地的药用资源, 笔者在对东紫苏研究的基础上^[3~6], 又从其根部的 95% 乙醇提取物中分离得到 5 种酚性化合物, 其结构分别鉴定为: 3-羟基-4', 5-二甲氧基二苄基-4-O- β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷(I)、没食子酸(II)、(+)-儿茶素(III)、香草醛(IV)、山柰酚(V), 其中化合物 I 为新化合物, 命名为东紫苏苷 C。本实验着重报道化合物 I 的解析过程。

1 仪器、试剂与原料

X-4 型显微熔点测定仪; UV-2201 型紫外光谱仪, Perkin-Elmer 红外光谱仪(KBr 压片)。Burker AM-400 型超导核磁共振仪(TMS 为内标), MAT-112 和 VG-ZAB-MS 质谱仪。Sephadex LH-20 柱色谱(瑞典 Pharmacia 公司产品)。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。东紫苏采自甘肃子午岭山区, 经西北师范大学生命科学学院康永善教授鉴定。

2 提取与分离

东紫苏根洗净、晾干、粉碎, 取 5 kg 用 95% 乙醇 10 L 在室温下浸提 3 次, 每次 7 d, 合并浸提液, 经减压浓缩得乙醇浸膏 152 g, 浸膏用 500 mL 的温水溶解后, 依次用氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 并浓缩得到浸膏。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, 用薄层制备和重结晶等方法分离纯化, 得到化合物 IV (22 mg)、V (18 mg); 醋酸乙酯浸膏经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20

柱色谱分离, 用 MeOH-H₂O(1:1) 洗脱, 分别得到 I (8 mg)、II (10 mg)、III (11 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 桔黄色粉末(氯仿-甲醇), mp 212~214 °C; FeCl₃ 和 Molish 反应均呈阳性, 表明为酚苷类化合物。IR 谱也显示有酚羟基(3 412 cm⁻¹)、芳环(1 601, 1 595, 1 498, 1 462 cm⁻¹)和糖苷(1 088, 1 070, 1 036 cm⁻¹)的特征吸收。从 HRFAB-MS m/z : 569.224 1 [M+H]⁺ (计算值为 569.223 4) 可确定其分子式为 C₂₇H₃₆O₁₃, 计算不饱和度为 10。¹³C-NMR 及 DEPT 谱中显示有 25 个碳信号(2 个甲氧基, 1 个二亚甲基, 2 个连氧的亚甲基碳, 4 个芳环次甲基碳, 9 个糖环次甲基碳和 6 个芳环季碳)。在酸性条件下, 化合物水解后的产物与对照品共薄层色谱可检测出 D-葡萄糖和 D-木糖。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 中, 在 δ_c 66.7~104.8 显示有 11 个碳信号(δ_c 102.5, 75.2, 78.2, 71.5, 77.0, 69.2, 104.8, 75.0, 77.2, 70.6, 66.7), 其中 δ_c 102.5 和 104.8 可分别归属为两个糖单元的异头碳信号, 而 δ_H 5.04 (1H, d, $J=7.8$ Hz) 和 5.11 (1H, d, $J=7.5$ Hz) 分别为两个异头质子信号, 并由偶合常数可判断 2 个糖单元都为 β -吡喃型^[7,8]。

除了 2 个糖单元的共振信号外, 在 ¹³C-NMR 中还应 16 个碳信号, 8 个不饱和度, 而实际上只有 14 条谱线, 且有 2 个环境不同的取代基, 结合 ¹H-NMR δ_H 7.15 (2H, d, $J=8.3$ Hz) 和 6.98 (2H, d, $J=8.3$ Hz), 可推测苷元结构中存在对称的 1,4-二取代苯基结构单元, 对应的芳碳信号为 δ_c 134.1, 130.1, 114.2, 158.5, 114.2, 130.1。另从 NMR 信号(δ_c 139.7, 118.2, 155.2, 133.1, 154.6, 108.8 及 δ_H 6.78 (1H, d, $J=1.4$ Hz), 7.20 (1H, d, $J=1.4$ Hz) 信号, 可推知还有一个 1,3,4,5-四取代的苯环存在。由 HMBC 及 ROESY 谱(图 1)中的 H-5-OCH₃ 与 C-5/H-6, H-4'-OCH₃ 与 C-4'/H-3'/H-5', H-3-

OH 与 C-2/C-4, H- α -CH₂ 与 C-2/C-6/H-6/H-6', H- β -CH₂ 与 C-2'/C-6'/H-2/H-2'等相关关系,可确

定 2 个甲氧基、羟基和二亚甲基的连接位置。根据以上信息可知,苷元应具有二苄型的基本骨架^[9]。

表 1 化合物 I 的 ¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz)和 ¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz)数据

Table 1 ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) and ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) Data of compound I

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1		139.7 (C)	CH ₃ O-5	3.81 (3H,s)	56.6 (CH ₃)
2	6.78 (1H,d,1.4 Hz)	118.2 (CH)	CH ₃ O-4'	3.74 (3H,s)	55.1 (CH ₃)
3		155.2 (C)	Glc-1"	5.04 (1H,d,7.8 Hz)	102.5 (CH)
4		133.1 (C)	2"	3.35 (1H,m)	75.2 (CH)
5		154.6 (C)	3"	3.48 (1H,m)	78.2 (CH)
6	7.20 (1H,d,1.4 Hz)	108.8 (CH)	4"	3.41 (1H,m)	71.5 (CH)
α	2.79 (2H,m)	38.4 (CH ₂)	5"	3.42 (1H,m)	77.0 (CH)
β	2.81 (2H,m)	37.1 (CH ₂)	6"	4.08(1H,dd,12.1,2.4 Hz)/4.20 (1H,m)	69.2 (CH ₂)
1'		134.1 (C)	Xyl-1"	5.11 (1H,d,7.5 Hz)	104.8 (CH)
2'	7.15 (1H,d,8.3 Hz)	130.1 (CH)	2"	3.27 (1H,m)	75.0 (CH)
3'	6.98 (1H,d,8.3 Hz)	114.2 (CH)	3"	3.36 (1H,m)	77.2 (CH)
4'		158.5 (C)	4"	3.58 (1H,m)	70.6 (CH)
5'	6.98 (1H,d,8.3 Hz)	114.2 (CH)	5"	3.22 (1H,dd,11.0,5.2 Hz)/3.85 (1H,m)	66.7 (CH ₂)
6'	7.15 (1H,d,8.3 Hz)	130.1 (CH)			

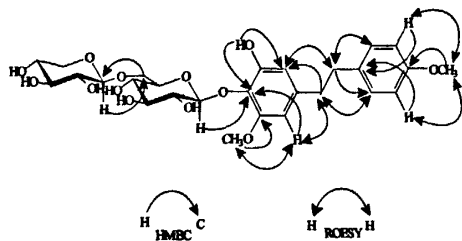


图 1 化合物 I 主要的 HMBC 和 ROESY 相关

Fig. 1 Some key HMBC and ROESY correlations of compound I

由 ¹H-NMR 谱中 δ_{H} 4.08(1H,dd, $J=12.1,2.4$ Hz,H-6''a)/4.20(1H,m,H-6''b),及 HMBC 谱中的相关关系(H-1''与 C-6'',H-6''与 C-1'',H-1''与 C-4 相关),可以确定苷元及二糖的连接顺序为:苷元-4-O- β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。这也可由 ¹³C-NMR 中的低场信号 [δ_{C} 69.2(C-6''),102.5(C-1''),104.8(C-1''),133.1(C-4)]及 FAB-MS 谱显示的离子峰(m/z :569[M+H]⁺,591[M+Na]⁺,437[M+H-132]⁺,275[M+H-132-162]⁺)得到证实。由此可推断化合物 I 为 3-羟基-4',5-二甲氧基二苄基-4-O- β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷,经查阅文献可知为一新化合物。

化合物 I:无色晶体(丙酮),mp 236~238 °C,溶于甲醇,而不溶于氯仿。Fehling 和 Tollen 反应均呈阴性,而 FeCl₃ 反应呈阳性,提示该化合物可能为不含醛基的酚类化合物。IR 和 NMR 数据与文献值^[10]基本一致。在多种展开剂中,TLC 的 R_f 值及显色行为与对照品一致,且混合熔点不下降,证实此化合物为没食子酸。

化合物 II:白色粉末(甲醇),mp 212~214 °C,分子式为 C₁₅H₁₄O₆;遇 FeCl₃ 呈阳性反应(示有酚羟基)。UV、IR 及 NMR 谱数据与文献值^[11]基本一致,故鉴定该化合物为儿茶素。

化合物 IV:白色片状晶体(丙酮),mp 81~83 °C,易溶于甲醇,难溶于氯仿。Fehling 反应、Tollen 反应和 FeCl₃ 反应均呈阳性,结合 IR 谱中 3 447 和 1 670 cm⁻¹ 的吸收峰,表明该化合物可能为含醛基的酚类化合物。IR 和 NMR 数据与文献值^[12]一致。在 2 种展开剂中,与香草醛对照品进行 TLC 对照,二者的 R_f 值均一致,且与对照品的混合熔点不下降,证实此化合物为香草醛。

化合物 V:淡黄色粉末(丙酮),mp 276~278 °C,紫外灯(254 nm)下有红黄色荧光,硫酸显色后呈黄色,反应呈阳性,提示为黄酮醇类化合物;分子式为 C₁₅H₁₀O₆。UV、IR 和 NMR 数据与文献值^[13]基本一致,确定为山柰酚。

化合物 I 的酸水解:取 I (2 mg)与 2 mol/L HCl 10 mL 和 20 mL 甲醇溶液混合后,置于水浴上回流 3 h,冷却后用 BaCO₃ 中和,除去沉淀,滤液与糖对照品共纸色谱,用 n -BuOH-HOAc-H₂O (4:1:5)展开、邻苯二甲酸-苯胺显色,结果显示有与 D-木糖和 D-葡萄糖对照品的 R_f 值(D-木糖为 0.27,D-葡萄糖为 0.19)和颜色相同的 2 个斑点。从高碘酸盐的氧化反应,判断这 2 种糖均为吡喃型糖。

致谢:兰州大学应用有机国家重点实验室朱启秀和分析测试中心赵凡智做了核磁和质谱。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae A-

- cademiae 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 Scientific and Technical Publishers, 1985.
- [3] Hu H B, Zheng X D. The chemical constituents of *Elsholtzia bodinieri* V. Seeds grown in Ziwlung [J]. *Chin Acad Med Magn Org* (中国医学生物技术应用), 2004, 3(4): 54-57.
- [4] Hu H B, Liu J X, Zheng X D. The chemical constituents of *Elsholtzia bodinieri* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2006, 37(1): 18-20.
- [5] Hu H B, Jian Y F, Zheng X D, et al. Extraction and determination of β -carotene in *Elsholtzia bodinieri* Van't seeds [J]. *Food Sci* (食品科学), 2006, 27(1): 175-177.
- [6] Hu H B, Jian Y F, Cao H, et al. Study on the extraction process for flavonoids in *Elsholtzia bodinieri* Van't by orthogonal design [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2006, 29(3): 296-298.
- [7] Agrawal P K. NMR Spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharides and glycosides [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(1): 3307-3330.
- [8] Breitmaier E, Voelter W. *Carbon-13-NMR Spectroscopy* [M]. New York: VCH, 1987.
- [9] Zhao Y X, Sun X Y. *Spectroscopic Identification of The Organic Molecular Structure* (有机分子结构光谱鉴定) [M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [10] Ma G E, Shen Y W, Lu X Z. To study antimicrobial active principle of *Koelerutaria paniculata* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(5): 84-86.
- [11] Bae Y S, Burger J F W, Steynberg J P, et al. Flavan and procyanidin glycosides from the bark of blackjack oak [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(2): 473-478.
- [12] Atsushi N, Kenzo K, Chika T, et al. Occurrence of epijuvaione type sesquiterpenoids in *Abies sachalinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(11): 3373-3780.
- [13] Yang X H, Liu Y Y, Liu L J, et al. A new flavonoid glycoside from *Allium cepa* L. var. *agrogatum* Don [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2003, 35(10): 752-755.

金龙胆草化学成分及其抗溃疡活性研究(I)

苏艳芳^{1*}, 陈磊¹, 罗洋¹, 柴欣¹, 吕敏¹, 果德安²

(1. 天津大学药学院, 天津 300072; 2. 北京大学药学院, 北京 100083)

摘要:目的 研究金龙胆草 *Conyza blinii* 的化学成分及其抗溃疡活性。方法 采用溶剂提取、重结晶和硅胶、聚酰胺柱色谱方法分离纯化, 根据氢谱、碳谱、质谱以及与对照品共薄层色谱鉴定化合物的结构。用幽门结扎大鼠模型进行抗溃疡活性筛选。结果 从金龙胆草的乙醇提取物中分离鉴定了8个化合物: 5, 8, 3', 4'-四羟基-7-甲氧基黄酮(I)、5, 8, 4'-三羟基-7, 3'-二甲氧基黄酮(II)、 β -谷甾醇(III)、菠甾醇(IV)、正二十六烷酸(V)、5, 7-二羟基-3, 3', 4'-三甲氧基黄酮(VI)、5, 7-二羟基-3, 8, 4'-三甲氧基黄酮(VII)和苦蒿素(VIII)。苦蒿素能明显减少模型大鼠胃溃疡面积, 明显减少胃黏膜组织中的MDA的水平。结论 化合物I~III和V~VII为首次从该植物中分离得到。苦蒿素对幽门结扎大鼠胃溃疡的形成有明显抑制作用, 其可能作用机制与抑制胃黏膜组织中MDA的生成有关。

关键词: 金龙胆草; 黄酮; 苦蒿素; 抗溃疡

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)03-0332-03

Chemical constituents and their antiulcerogenic studies on whole herb of *Conyza blinii* (I)

SU Yan-fang¹, CHEN Lei¹, LUO Yang¹, CHAI Xin¹, LÜ Min¹, GUO De-an²

(1. College of Pharmaceutical Sciences and Biotechnology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100083, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the whole herb of *Conyza blinii* and seek its antiulcerogenic principles. **Methods** Compounds were separated and purified by solvent extraction, re-crystallization, and chromatography on silica gel and polyamide column. Their structures were elucidated on the basis of ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and MS spectral data and co-TLC with authentic samples. Pylorus-ligated rat model was used for the evaluation of antiulcerogenic activity. **Results** Eight compounds were identified: 5, 8, 3', 4'-tetrahydroxy-7-methoxy flavone (I), 5, 8, 4'-trihydroxy-7, 3'-dimethoxy flavone (II), β -sitosterol (III), spinasterol (IV), *n*-hexacosanic acid (V), 5, 7-dihydroxy-3, 3', 4'-trimethoxy flavone (VI), 5, 7-dihydroxy-3, 8, 4'-trimethoxy flavone (VII), blinin (VIII). Blinin could sig-

收稿日期: 2006-04-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30200024); 天津市自然科学基金资助项目(033607711)

* 通讯作者 苏艳芳 Tel: (022)27402885 Fax: (022)27892025 E-mail: yfsuphd@yahoo.com