

645-648

12143(12)

植物学报 1994, 36(8):645-648

Acta Botanica Sinica

唐古特青兰的化学成分

张 晓 峰 胡 伯 林 王 生 新

(中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

摘 要

从唐古特青兰(*Dracocephalum tanguticum* Maxim.) 分离到 8 种化合物, 经化学和光谱分析鉴定为: 齐墩果酸(I)、熊果酸(II)、胡萝卜甙(III)、茵芋甙(IV)、大波斯菊甙(V)、胡麻素(VI)、胡麻甙(VII)、胡麻甙-6"-乙酸酯(VIII)。VIII 是一新天然产物。

关键词 唐古特青兰; 三萜; 黄酮; 胡麻甙-6"-乙酸酯

化学成分

THE CHEMICAL CONSTITUENTS FROM *DRACOCEPHALUM TANGUTICUM* MAXIM.

Zhang Xiao-feng, Hu Bo-lin and Wang Sheng-xin

(Northwest Plateau Institute of Biology, Academia Sinica, Xining 810001)

Abstract

Dracocephalum tanguticum Maxim. is endemic in Qinghai-Tibetan Plateau. It has been widely used in Tibetan traditional medicine. From the methanol extracts of this species, eight compounds were isolated and identified as oleanolic acid (I), ursolic acid (II), daucosterol (III), skimmmin (IV), cosmosiin (V), pedalitin (VI), pedaliin (VII), and a new natural product pedaliin-6"-acetate (VIII).

Key words *Dracocephalum tanguticum*; Triterpene; Flavonoids; Pedaliin-6"-acetate

唐古特青兰(*Dracocephalum tanguticum* Maxim.) 系唇形科多年生草本植物, 产于西藏、青海、四川西部和甘肃西南部, 生于海拔 1900—4600 米的阳坡、干燥谷地、田边及林缘, 是青藏高原特有植物, 在藏药中用途甚广, 有清热、止血、燥黄水之功, 主治胃炎、头晕、关节炎及疔疮^[1]。然而, 唐古特青兰的化学成分研究, 仅见微量元素测定的报道^[2]。为开发利

收稿日期: 1993-02-19 接受日期: 1993-12-11

核磁共振谱由中国科学院兰州化学物理研究所王敏同志测定, 在此表示感谢。

用这一藏药资源,我们对其化学成分进行了初步研究,从其全草的甲醇提取物中分离到8种成分,通过光谱分析及化学方法鉴定,它们是齐墩果酸(oleanolic acid, I)、熊果酸(ursolic acid, II)、胡萝卜甙(daucosterol, III)、茵芋甙(skimmin, IV)、大波斯菊甙(cosmosiin, V)、胡麻素(pedalitin, VI)、胡麻甙(pedaliin, VII)、胡麻甙-6"-乙酸酯(pedaliin-6"-acetate, VIII)。其中,化合物VI和VII是首次从青兰属植物得到的,化合物VIII为一新的天然产物。

化合物VI为黄色结晶,氢谱在 δ 6.7—7.5 ppm处有5个芳香性质子,其信号特征显示黄酮的A环三取代和B环的3',4'位取代,取代基为4个羟基及1个甲氧基。碳谱有黄酮骨架的15个碳信号, δ 91、130 ppm处的两个碳峰分别归属为未取代的8位碳和被氧代基取代的6位碳。在甲醇中的紫外光谱具有黄酮的特征,最大吸收峰284,345;添加 $AlCl_3$ 和 $AlCl_3-HCl$ 诊断试剂后,带I产生红移71、27 nm,根据文献[3]应有黄酮5,6位羟基和3',4'-邻二羟基存在,添加NaOAc后带II没有变化,说明7位无羟基。该化合物有5,6,3',4'-四羟基-7-甲氧基黄酮的结构,即文献[4,5]报道的胡麻素。化合物VII是黄酮甙,常法水解后,得到甙元胡麻素和葡萄糖。根据紫外光谱和氢谱可知,甙元部分有5-羟基和3',4'-邻二羟基,推测糖应与黄酮的6位连结。碳谱中6位碳由于糖甙效应相对甙元向高场位移2 ppm。鉴定该化合物为胡麻素-6-O- β -D-吡喃葡萄糖甙,即胡麻甙^[4]。化合物VIII在80%甲醇中重结晶为黄色无定形物,熔点258—260 C。其紫外光谱、氢谱和碳谱,显示黄酮甙的特征与化合物VII极其相似,不同之处是这个化合物的氢谱在 δ 1.85 ppm有一甲基信号,对应碳谱在 δ 20.5和170 ppm出现两条峰,由此推断有一个乙酰基存在。与化合物VII的碳谱进行比较,VIII有葡萄糖6"位乙酰化特征,导致糖的6"位碳向低场位移2.5 ppm,5"位碳向高场位移3.0 ppm,与文献[6]报道一致。化合物VIII为胡麻甙-6"-乙酸酯。

实 验 部 分

熔点用Reichert Win微熔点测定仪测定,未校正。紫外光谱用PEK-402型紫外光谱仪测定;红外光谱用Model 260-30型红外光谱仪测定,KBr压片;核磁共振光谱用FT-80A型和BVUker AM-400型仪测定,DMSO- d_6 为溶剂,TMS为内标;质谱用UG-2AB-HF-3F质谱仪测定。薄层和柱层析用硅胶分别为青岛海洋化工厂生产的硅胶G和粗硅胶(100—200目)。聚酰胺薄片为浙江黄岩化学实验厂产品。高度多孔聚合物为MCI GEL CHP20p(75—150 μ m)。大孔树脂D-101为天津骨胶厂产品。

提取分离

植物材料采自青海省化隆县,物候期为花期,新鲜材料切碎后,用甲醇回流提取,合并提取液,回收甲醇,浓缩得稠浸膏。提取物先经氯仿萃取后,残留物加入适量水,放置数日析出黄色沉淀,过滤。由此得到3部分:氯仿溶脂溶部分、水不溶物及水溶部分。氯仿萃取物行硅胶柱层析,以氯仿-甲醇(10:1;6:4)洗脱,硅胶G薄层检查,合并相同部分,依次得到化合物I—III;水溶部分通过D101层析柱,水洗后以80%乙醇洗脱,该吸附部分用聚酰胺薄层检查与先前得到的沉淀基本相同。进一步经过聚酰胺柱层析和MCI GEL CHP20p柱层析分离,分别得到化合物IV—VII。

结构鉴定

化合物I—II, TLC和IR与标准品对照,分别与齐墩果酸、熊果酸、胡萝卜甙相同。

茵芋甙 (N) 80% 甲醇重结晶为白色无定形结晶, mp 219—221°C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 295 (sh), 315。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3450, 1720, 1695, 1620, 1500, 1400, 1340, 1065。 $^1\text{H-NMR}$ δ (ppm): 8.01 (1H, d, $J=9.5$ Hz, C-4-H), 7.64 (1H, d, $J=8.6$ Hz, C-5-H), 7.05 (1H, d, $J=2.2$ Hz, C-8-H), 7.00 (1H, dd, $J=8.6, 2.2$ Hz, C-6-H), 6.32 (1H, d, $J=9.5$ Hz, C-3-H), 5.02 (1H, d, $J=7.2$ Hz, C-1'-H), 3.20—4.60 (6H, m, 葡萄糖基质子)。 $^{13}\text{C-NMR}$ δ (ppm): 160.2 (C-2), 160.2 (C-7), 155.0 (C-9), 144.2 (C-4), 129.4 (C-5), 113.7 (C-6), 113.3 (C-9), 113.1 (C-3), 103.2 (C-8), 100.0 (C-1'), 77.1 (C-5'), 76.5 (C-3'), 73.1 (C-2'), 69.6 (C-4'), 60.1 (C-6')。以上光谱数据与文献[7,8]一致。

大波斯菊甙 (V) 80% 甲醇重结晶得黄色针状晶, mp 344—346°C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 268, 333; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 275, 299 (sh), 347, 382; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3/\text{HCl}}$ nm: 276, 299, 342, 380; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{NaOAc}}$ nm: 268, 378, 390 (sh); $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{NaOAc}/\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm: 268, 338。 $^1\text{H-NMR}$ δ (ppm): 12.87 (1H, s, 重水交换后消失, C-5-OH), 10.42 (1H, s, 重水交换后消失, C-4'-OH), 7.95, 6.93 (各 2H, d, $J=8.8$ Hz, C-2', 6'-H 和 C-3', 5'-H), 6.87 (1H, s, C-3-H), 6.83 (1H, s, C-8-H), 6.45 (1H, s, C-6-H), 5.06 (1H, d, $J=7.5$ Hz, 糖基 C-1''-H), 3.2—4.7 (6H, m, 糖基质子)。与文献[7,9]对照鉴定为芹菜素-7- β -D-吡喃葡萄糖甙。

胡麻素 (VI) 80% 甲醇重结晶为黄色针状晶, mp 300—302°C。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3400, 1670, 1600, 1500, 1350, 1280, 1200, 1120, 1030。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 284, 345; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ nm: 274, 300, 416; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3/\text{HCl}}$ nm: 256, 297, 373; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{NaOAc}}$ nm: 284, 349; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}/\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm: 263 (sh), 286, 361。 $^1\text{H-NMR}$ δ (ppm): 12.66 (1H, s, 重水交换后消失, C-5-OH), 9.94, 9.37, 8.71 (各 1H, s, 重水交换后消失, C-6, 3', 4'-OH), 7.44 (2H, m, C-2', 6'-H), 6.89 (1H, d, $J=8.8$ Hz, C-5'-H), 6.87 (1H, s, C-8-H), 6.69 (1H, s, C-3-H), 3.92 (3H, s, OCH_3)。

胡麻甙 (VII) 80% 甲醇重结晶为黄色无定形粉末, mp 254—255°C。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3430, 1655, 1600, 1490, 1450, 1350, 1280, 1200, 1120, 1070。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 272, 348; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{AlCl}_3}$ nm: 276, 303 (sh), 422; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3/\text{HCl}}$ nm: 264 (sh), 283, 368; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{NaOAc}}$ nm: 271, 349; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}/\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm: 264, 375。 $^1\text{H-NMR}$ δ (ppm): 12.76 (1H, s, 重水交换后消失, C-5-OH), 9.98, 9.38 (各 1H, s, 重水交换后消失, C-3', 4'-OH), 7.44 (2H, m, C-2', 6'-H), 6.89 (1H, d, $J=9.0$ Hz, C-5'-H), 6.88 (1H, s, C-8-H), 6.73 (1H, s, C-3-H), 5.03 (1H, d, $J=7.5$ Hz, 糖 C-1''-H), 3.91 (3H, s, OCH_3), 3.1—4.3 (6H, m, 糖基质子)。

胡麻甙-6''-乙酸酯 (VIII) 80% 甲醇重结晶为黄色无定形粉末, mp 258—260°C。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3420, 1730, 1655, 1590, 1490, 1450, 1360, 1260, 1200, 1120, 1060。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 272, 346; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{AlCl}_3}$ nm: 276, 300 (sh), 421; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3/\text{HCl}}$ nm: 264, 282, 368; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}-\text{NaOAc}}$ nm: 270, 354; $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}/\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm: 264, 375。 $^1\text{H-NMR}$ δ (ppm): 12.78 (1H, s, 重水交换后消失, C-5-OH), 10.00, 9.39 (各 1H, s, 重水交换后消失, C-3', 4'-OH), 7.46 (2H, m, C-2', 6'-H), 6.91 (1H, d, $J=9.0$ Hz, C-5'-H), 6.87 (1H, s, C-8-H), 6.74 (1H, s, C-3-H), 4.97 (1H, d, $J=7.5$ Hz, 糖 C-1''-H), 3.91 (3H, s, OCH_3), 3.2—4.2 (6H,

m, 糖基质子), 1.86 (3H, s, $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$)。FAB-MS m/z : 521 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 479 $[\text{M}-$

$42+H)^+$, $317 [M-204+H]^+$.

化合物 V—VII 的碳谱数据见表 1。

表 1 化合物 V—VII 的 ^{13}C -NMR 数据
Table 1 ^{13}C -NMR data of compounds V—VII (δ ppm)

C Flavone moiety	V	VI	VII	VIII
2	164.3	163.9	164.5	164.2
3	103.3	102.6	102.5	102.7
4	181.0	182.0	181.9	182.1
5	161.5	149.6	151.5	151.8
6	99.8	130.2	128.0	127.9
7	163.3	154.2	158.3	158.7
8	95.0	91.1	91.3	91.3
9	156.9	146.1	152.1	152.8
10	105.5	105.0	104.7	104.8
1'	121.3	121.8	121.3	121.5
2'	128.9	113.4	113.5	113.5
3'	116.3	145.6	145.5	145.8
4'	161.3	149.4	149.5	149.8
5'	116.3	115.9	115.9	116.0
6'	128.9	118.9	119.0	119.1
OCH ₃		56.3	56.3	56.5
Glucose moiety				
1''	100.2		102.0	102.1
2''	73.2		73.5	73.8
3''	76.7		76.3	76.3
4''	69.7		69.6	70.0
5''	77.3		77.0	74.0
6''	60.5		60.7	63.2
$\begin{array}{c} \text{---(O)---C---CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$				20.5
				170.0

参 考 文 献

- 1 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志. 青海: 青海人民出版社, 1991, 183
- 2 张兆琳, 刘智, 朱永平等. 十种藏药中微量元素的测定. 中草药, 1983, 14(2): 10—13
- 3 Vourin B. UV spectral differentiation of 5-hydroxy- and 5-hydroxy-3-methoxyflavones with mono-(4'), di-(3', 4') or tri-(3', 4', 5')-substituted B rings. *Phytochemistry*, 1983, 22, 2107—2145
- 4 Krishnaswamy N R, Seshadri T R, Tahir P J. Flavone glucosides of *Nepeta hindustana* & *Sesamum indicum*: nepitrin & pedalin & their aglucones. *Indian J Chem*, 1970, 8, 1074—1078
- 5 Takahiko I, Yukinao N, Takashi K. Phenolic compounds from *Rubdosia japonica*. *Japan Chem Soc*, 1985, 7: 1513—1515
- 6 宋纯清. 番红花化学成分研究 I. 番红花花被中的黄酮醇类化合物. 中草药, 1990, 10, 7—9
- 7 邱林刚, 连敏, 马忠武等. 雪兔子的成分研究. 植物学报, 1989, 31, 398—401
- 8 Cussans N J, Huckerly T N. Carbon-13 NMR Spectroscopy of heterocyclic compounds-IV. *Tetrahedron*, 1975, 31: 2119—2726
- 9 中国科学院上海药物研究所植物化学室编译. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981, 453