

短穗兔耳草化学成分的研究

廖志新 孙洪发

(中国科学院西北高原生物所, 西宁, 810001)

摘 要

从藏药短穗兔耳草 (*Lagotis brachystachya* Maxim) 中分得 9 个化合物, 用光谱化学方法鉴定为: β -谷甾醇 (I), β -胡萝卜甙 (II), 二十四碳酸 (III), 肉桂酸 (IV), 半乳糖 (V), 4', 5, 7-三羟基-3', 5'-二甲氧基黄酮 (VI), 4', 5, 7-三羟基-3'-甲氧基黄酮 (VII), 7-O- β -D-吡喃葡萄糖-3, 5-二羟基-3', 5'-二甲氧基黄酮 (VIII), 3, 4-二羟基- β -苯乙基-O- β -D-吡喃葡萄糖 (1 \rightarrow 3)-4-O-咖啡醇- β -D-吡喃葡萄糖甙 (IX), 其中化合物 II, VI, IX 为首次从该植物中分到。

关键词: 藏药; 短穗兔耳草; 苯乙醇糖甙; 黄酮

短穗兔耳草 (*Lagotis brachystachya* Maxim) 为多年生无茎矮小草本, 属玄参科兔耳草属植物。生长于海拔 2300~5150m 的高寒草原雪山沟谷, 河滩草地, 河边及柏树林空地, 青海各地及甘肃、四川、西藏等省区均有分布, 花期为 6~7 月, 果期为 7~9 月。

短穗兔耳草藏名称为“直打萨曾”, 据藏药医典《晶珠本草》记载: 直打萨曾味微甘, 生血排脓, 治肺胃瘀血以及子宫出血, 肺结核等病症, 为藏医常用的上品药物。本文作者对短穗兔耳草化学成分进行了研究, 从中分离出 9 种化合物, 经化学和光谱方法分别鉴定为: β -谷甾醇 (I), β -胡萝卜甙 (II), 二十四碳酸 (III), 肉桂酸 (IV), 半乳糖 (V), 4', 5, 7-三羟基-3', 5'-二甲氧基黄酮 (VI), 4', 5, 7-三羟基-3'-甲氧基黄酮 (VII), 7-O- β -D-吡喃葡萄糖-3, 5-二羟基-3', 5'-二甲氧基黄酮 (VIII), 3, 4-二羟基- β -苯乙基-O- β -D-吡喃葡萄糖 (1 \rightarrow 3)-4-O-咖啡醇- β -D-吡喃葡萄糖甙 (IX), 其中化合物 II, VI, IX 为首次从该植物中分离得到。

结果和讨论

化合物 IX 在 95% 乙醇溶液中为一种白色无定形粉状结晶, mp 158~162 $^{\circ}$ C。从紫外光谱看化合物 IX 在 $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 328, 289, 217nm 处存在吸收, 说明化合物中存在有共轭体系,

• 青海测试中心罗湘宁代做核磁, 兰州大学分析测试中心代做质谱, 中科院西北高原生物研究所吴玉虎鉴定植物样品, 在此一并致谢。

本文于 1997 年 6 月 6 日收到。

其甲醇测定溶液中加入 MeONa, 光谱向长波方向发生了移动, $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm 373, 305, 254, 可以判断该化合物中有酸性较强的羟基; 测定溶液中加入 AlCl_3 溶液后, 其光谱也向长波方向移动, 但移动幅度不大, 在测定溶液中紧接加入 HCl 后, 立即测其光谱, 恢复至原甲醇光谱, 由此可知该体系中存在邻二羟基系统, AlCl_3 的加入使邻二羟基与 Al^{3+} 形成络合, 而 HCl 的加入使络合解除, 光谱复原, 再从红外光谱可以看出化合物 **IX** 中有一 OH (3400cm^{-1} , O—H 伸缩振动), $\text{C}=\text{O}$ (1675cm^{-1} , C—O 伸缩振动), $\text{C}=\text{C}$ (1620cm^{-1} , C—C 伸缩振动), 苯环 ($1605, 1525, 1455\text{cm}^{-1}$, 苯环骨架振动特有吸收峰) 及葡萄糖 ($1120, 1085, 1050, 1020\text{cm}^{-1}$) 等基团。化合物 **IX** 经 2NHCl 水解后检查得到与标准葡萄糖 R_f 相一致的层析斑点, 证明此化合物糖甙中的糖为葡萄糖。核磁共振氢谱指出此化合物存在四个游离—OH 基, δ ppm: 9.49, 9.01, 8.59, 8.52, 根据紫外光谱存在邻位二羟基系统的结论。此四个质子归属于两个苯环系统, 两个苯环存在的证据也可以通过它们的质子吸收情况得出, 化合物在 δ : 7.40~6.10ppm 处存在 8 个质子吸收峰, 其中 6 条为两个苯环上未被取代的质子吸收峰, 另外两条为碳—碳双键上质子的吸收峰, 它们的化学位移值 δ ppm: 7.36 (1H, d, $J=16\text{Hz}$), 6.94 (1H, s), 6.51 (1H, s), 6.42 (1H, s), 6.86 (1H, s), 6.64 (1H, s), 6.35 (1H, s), 6.18 (1H, s, $J=16\text{Hz}$) 其中 7.36 和 6.18 分别为碳碳双键上未被取代的质子的吸收峰, 从偶合常数可以看出, 它们彼此成反式; 化合物 **IX** 在 δ ppm: 5.11—3.50 处存在 14 条质子吸收峰, 此为葡萄糖质子吸收峰区, 从吸收情况看此化合物中存在两个葡萄糖; 在 δ ppm: 3.29 (2H, s) 和 3.09 (2H, s) 处还存在两条质子吸收峰, 说明化合物 **IX** 结构中还存在两个— CH_2 —基, 它们与氧或不饱和体系相关。综合以上结论, 可以初步推断化合物 **IX** 为一个苯乙醇糖甙类化合物, 结构如图 1 所示

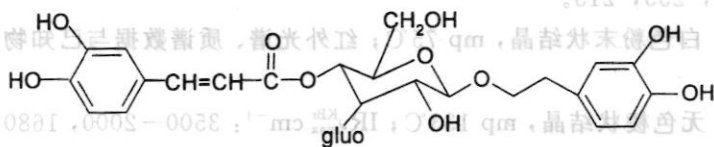


图 1 化合物 **IX** 结构式

^{13}C NMR 证实了以上推论的正确性, 从碳谱可以看出, 化合物 **IX** 共有 29 个碳, 符合以上分子结构碳数的要求. 166.5ppm 为分子中羰基碳的吸收峰, 3, 4-二羟基苯乙基部分中有 8 条吸收峰, 分别归属为 δ ppm: 129.2 (C_1), 114.9 (C_2), 144.9 (C_3), 143.5 (C_4), 115.8 (C_5), 119.5 (C_6), 35.1 (C_7), 72.1 (C_8)。咖啡醇部分也存在有 8 条吸收峰 δ ppm: 125.5 (C_1'), 115.4 (C_2'), 145.4 (C_3'), 148.4 (C_4'), 116.3 (C_5'), 121.4 (C_6'), 145.5 (C_7'), 113.7 (C_8')。两个苯环上 $\text{C}_1, \text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_1', \text{C}_3', \text{C}_4'$ 位被取代, 故在 ^{13}C DEPT 谱中, 其谱峰均消失, C_7 及 C_8 出现了两个方向朝下的尖峰, 它们为亚甲基峰, 苯环上 $\text{C}_2, \text{C}_5, \text{C}_6, \text{C}_2', \text{C}_5', \text{C}_6'$ 及 C_7', C_8' 为次甲基峰, 其谱峰在 DEPT 中均得到朝上的谱峰。两个葡萄糖基, 通过内葡萄糖 3 位相连接, 使内葡萄糖 3 位碳化学位移值达 87.6ppm, 咖啡醇部分通过内葡萄糖 4 位相连, 使该碳位移值在 68.5ppm; 概括

以上各谱图分析,可以确认化合物Ⅹ为3',4-二羟基-β-苯乙基-α-O-β-D-吡喃葡萄糖(1→3)-4-O-咖啡醇-β-D-吡喃葡萄糖甙。

实验部分

实验用植物系 1991 年 7 月采自青海省刚察县青海湖布哈河畔,物候期为盛花期。

熔点用 MPS 熔点仪测定,温度计未经校正;紫外光谱用 Shimadzu-UV200 型;红外光谱用 HITACHI IR260-30 型红外分光光度计,固体样加溴化钾压片测定;¹H 核磁共振谱及¹³C 核磁共振谱用 FT-80 型及 Bruker Am-600MHz 核磁共振仪测定,TMS 为内标;质谱用 VG-ZAB-MS 型测定,实验用硅胶由青岛海洋化工厂出品。

(1) 提取分离 鲜草阴干后取 2.5kg,剪碎用甲醇回流提取 3 次,每次 4~5 小时;合并各甲醇提取液,添加 5 倍量水,依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取。萃取物分别行硅胶柱层析,石油醚-氯仿-乙酸乙酯-甲醇系统按极性由小到大顺序分别洗脱,从石油醚萃取物中,先后分离得到化合物 I 和 II;氯仿部分得到化合物 III 及 IV;正丁醇部分得到其余化合物。

(2) 结构分析 化合物 I,无色针状结晶,mp 136-137°C;Lieberman-Burchard 反应阳性,五氯化锑显红色斑点。IR_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3430, 2960, 2940, 2870, 1465, 1375, 1025。EIMS (m/e): 414, 396, 381, 329, 303, 273。

化合物 II,无色粉末状结晶,mp 256-259°C;Molish 反应阳性;IR_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3430, 2970, 2940, 2870, 1635, 1380, 1170, 1110, 1070, 1020。EIMS (m/e): 396, 381, 341, 303, 273, 255, 213。

化合物 III,白色粉末状结晶,mp 75°C;红外光谱、质谱数据与已知物二十四碳酸一致。

化合物 IV,无色棱状结晶,mp 133°C;IR_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3500-2000, 1680, 1620, 1600, 1580, 1500, 1450, 1420, 1340, 1310, 1290, 1230, 980, 940, 770, 715。¹HNMR (80MHz DMSO-d₆) δ ppm: 7.69 (2H, t), 7.61 (1H, d), 7.44 (2H, dd); EIMS (m/s): 148 [M⁺·], 147, 131, 120, 103, 91, 77, 51。

化合物 V,无色针状结晶,mp 113-115°C;红外光谱、质谱数据与已知物半乳糖一致。

化合物 VI,黄色针状结晶,mp 291-292°C;UVλ_{max}^{MeOH}(nm): 347, 268, 208;λ_{max}^{MeOH+MeONa}(nm): 404, 312, 262, 208;λ_{max}^{MeOH+AlCl₃}(nm): 354, 271;λ_{max}^{MeOH+AcONa+H₃BO₃}(nm): 348, 268;λ_{max}^{MeOH+AcONa}(nm): 320, 291, 244;λ_{max}^{MeOH+AcONa+HCl}(nm): 354, 274, 253。IR_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3450, 2925, 1630, 1600, 1510, 1380, 1350, 1110, 760。¹HNMR (80MHz, DMSO-d₆) δ: 7.29 (2H, s), 6.91 (1H, s), 6.52 (1H, d), 6.17 (1H, d)。FABMS: (300 [M⁺-H]); EIMS (m/e): 330, 302, 287, 178, 153;¹³CNMR 数据参见表 1。

化合物 VII,黄色针状结晶,mp 320°C;UVλ_{max}^{MeOH}(nm): 343, 267, 242;λ_{max}^{MeOH+MeONa}(nm): 404, 262, 214。λ_{max}^{MeOH+AcONa}(nm): 292, 254;λ_{max}^{MeOH+AcONa+H₃BO₃}(nm): 345, 266;λ_{max}^{MeOH+AlCl₃}(nm): 386, 295, 274;

$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ (nm): 367, 313, 243. $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 1655, 1620, 1600, 1560, 1350, 1170, 1120, 1030, 840. $^1\text{HNMR}$ (600MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.95 (1H, s), 10.82 (1H, s), 9.95 (1H, d), 7.55 (1H, s), 7.30 (1H, s), 6.92 (1H, d), 6.85 (1H, d), 6.50 (1H, d), 6.18 (1H, s), 3.9 (6H, s). $^{13}\text{CNMR}$ 数据参见表 1。

化合物 VII, 黄色粉末状结晶, mp 235°C; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 346, 266, 244;

$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{MeONa}}$ (nm): 387, 256; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$ (nm): 362, 267;

$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ (nm): 350, 260. $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3450, 1650, 1600, 1570, 1500, 1370, 1115, 1070, 1030, 840, 700. $^1\text{HNMR}$ (600MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ pmm: 13.01 (1H, s), 9.37 (1H, s), 7.36 (1H, s), 7.08 (1H, s), 6.93 (1H, d), 6.46 (1H, d), 3.87 (6H, s). $^{13}\text{CNMR}$ 数据参见表 1。

化合物 IX, 白色无定形粉末状结晶; mp 166-169°C; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 328, 289, 217; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{MeONa}}$ (nm): 373, 305, 254; λ (nm): 346, 293; $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$ (nm): 328, 288, 215. $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 1675, 1620, 1605, 1525, 1455, 1290, 1280, 1085, 1050, 1020, 985, 850, 815, 810, 600. $^1\text{HNMR}$ (600MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ pmm: 9.49 (1H, s), 9.01 (1H, s), 8.59 (1H, s), 8.52 (1H, s), 7.36 (1H, d), 6.94 (1H, s), 6.86 (1H, s), 6.64 (1H, s), 6.51 (1H, d), 6.42 (1H, s), 6.35 (1H, s), 6.18 (1H, d), 5.11 (1H, s), 4.93 (2H, s), 4.88 (1H, s), 4.77 (1H, s), 4.50 (1H, s), 4.30 (1H, d), 4.26 (1H, d), 4.23 (1H, d), 4.08 (1H, d), 3.70 (1H, s), 3.59 (1H, s), 3.50 (1H, s), 3.41 (1H, s), 3.29 (2H, s), 3.09 (2H, s). $^{13}\text{CNMR}$ 数据参见表 1; EIMS (m/e): 451, 347, 297, 241, 214, 195.

表 1 化合物 $^{13}\text{CNMR}$ 化学位移表 ($\text{DMSO}-d_6$, δppm)

碳 C	VI	VII	VIII	IX
				3, 4-二甲基=乙基部分
1				129.2
2	164.1	163.7	146.5	114.9
3	103.6	103.7	137.8	144.9
4	181.6	181.8	182.1	143.5
5	157.3	157.3	162.9	115.8
6	98.8	98.8	99.5	119.5
7	163.7	164.1	164.1	35.1
8	94.2	94.0	95.0	72.1
9	161.4	161.4	156.9	
10	120.4	103.2	115.8	咖啡醇部分
11 (1')	139.7	120.3	125.5	125.5
12 (2')	104.4	110.2	105.5	115.4
13 (3')	148.2	150.7	161.1	145.4
14 (4')	164.1	148.0	137.0	148.4
15 (5')	148.2	115.7	129.0	116.3
16 (6')	104.4	121.5	105.5	121.4

碳 C	VI	VII	VIII	IX
17 (7')				145.5
18 (8')				113.7
19				inner-glu, 102.2
20				73.8
21				87.6
22				68.5
23				73.1
24				63.2
25				outer-glu, 104.1
26				72.1
27				76.0
28				70.1
29				76.9

参 考 文 献

- 中国科学院西北高原生物研究所编著, 1987, 《青海经济植物志》, 158 页, 青海人民出版社。
 中国科学院西北高原生物研究所编著, 1991, 《藏药志》, 448 页, 青海人民出版社。
 张惠迪, 1989, 藏药短兔耳草化学成分研究, 高等学校化学学报, 20 (3), 262。

CHEMICAL COMPOUNDS OF *LAGOTIS BRACHYSTACHYA* MAXIM

作者	Liao Zhixing	Sun Hongfa	N	碳 C
	(Northwest Plateau Institute of Biology, The Chinese Academy of Sciences, Xining, 810001)			I
				II
				III

Abstract

Nine compounds were isolated from the Tibetan herb medicine *Lagotis brachystachya* Maxim. They were elucidated by means of spectral analysis and chemical methods. The results were obtained that (I) β -Sistosterol, (II) β -Daucosterol, (III) n-Tetracosanic acid, (IV) Cinnamic, (V) Galactose, (VI) 4', 5, 7-trihydroxyl-3', 5'-dimethoxyflavone (Tricin), (VII) 4', 5, 7-trihydroxyl-3'-methoxyflavone (Chrysoeriol), (VIII) 3, 5-dihydroxyl-3', 5'-dimethoxyflavone-7-O- β -D-glucoside (Lagotiside), (IX) 3, 4-dihydroxyl- β -phenethyl-O- β -D-glucopyranosyl (1 \rightarrow 3)-4-O-caffeoyl- β -D-glucopyranoside. Among them, compounds II, VI, IX were isolated from this plant for the first time.

Key Words: Tibetan Herb Medicine; *Lagotis brachystachya*; Phenylpropanoid glycoside; Flavones