

藏药细穗香薷的化学成分*

丁晨旭¹, 周凌云², 纪兰菊^{1*}, 吉文鹤¹, 马玉花¹

(1 中国科学院西北高原生物研究所 藏药现代化研究中心, 西宁 810001 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, 昆明 650204)

摘要 采用乙醇提取, 硅胶柱层析和波谱方法鉴定结构, 从细穗香薷(*Elsholtzia ianthina*)中初步分离鉴定出 5 个化合物: 二十六烷醇(1), 齐墩果酸(2), β -谷甾醇(3), 山柰酚(4), saussurenoside(5), 这些化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词 藏药 细穗香薷 化学成分

中图分类号 Q946 文献标识码 A

Studies on chemical constituents from tibetan medicine *Elsholtzia ianthina*

DING Chen-xu¹, ZHOU Ling-yun², JI Lan-ju^{1*}, JI Wen-he¹, MA Yu-hua¹

(1 Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China 2 The State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract Five compounds were isolated from the ethanol extract of *Elsholtzia ianthina* and identified as hexacosanol(1), oleanolic acid(2), β -sitosterol(3), kaempferol(4), saussurenoside(5). Their structures were determined on the basis of chemical evidence and spectral data. These compounds were isolated from this plant for the first time.

Key words tibetan medicine; *Elsholtzia ianthina*; chemical constituents

香薷(*Elsholtzia ianthina*)藏语称为齐柔,《晶珠本草》记载:齐柔味辛,防伤口感染,治肛门虫、胃虫、阴道虫,防虫蝇。各地藏医均用唇形科香薷属植物入药,《藏药志》记载香薷味辛,治培根病、胃病、梅毒性鼻炎、喉炎及寄生虫病,外用治疮疖及皮肤瘙痒,青藏高原的香薷属植物分布众多,资源量非常丰富^[1]。细穗香薷化学成分研究尚未见报到,为了揭示青藏高原香薷属植物药理活性的化学物质基础,对其进行综合开发利用,我们对该属 4 种植物的化学成分进行了较为系统的研究,本文主要报道细穗香薷中

的 5 个化合物,它们均是首次从该植物中分得。

1 仪器和试剂

X-4 型显微熔点测定仪,(温度未校正);IFR-120HR 型傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片,德国 Bruke 公司);HP8453 型紫外光谱仪;NOVA-400 型核磁共振波谱仪(Varian 公司),TMS 为内标;ZHB-HS 质谱仪;柱色谱硅胶(100-160 目,200-300 目),硅胶 H,硅胶 GF254 均为青岛海洋化工厂产品。样品采自青海省门源县,由本所原植物室鉴定为

* 收稿日期:2003-12-29 修改稿收到日期:2004-02-10

基金项目: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项目资助

作者简介:丁晨旭(1973-),男(汉族),在读硕士研究生,主要从事植物化学和野生植物资源开发利用研究。E-mail: dxcx1023@yahoo.com.cn

* 通讯联系人。Correspondence to: JI Lan-ju

唇形科香薷属植物细穗香薷(*E. lsholtzia ianthina*) .

2 提取与分离

2.6 kg 细穗香薷干燥全草, 粉碎后用 75% 乙醇加热回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩去醇后, 得浸膏 180 g, 然后依次用石油醚-氯仿-乙酸乙酯-正丁醇进行萃取, 再分别对这 4 个部分进行柱层析. 取石油醚部分上硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得化合物 1. 取氯仿部分上硅胶柱层析, 氯仿-甲醇梯度洗脱得化合物 2、3 和 4. 取正丁醇部分上硅胶柱层析, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 然后上 Sephadex LH-20 柱反复柱层析得化合物 5.

3 结构鉴定

化合物 1 白色片晶, m. p. 73~75, IR (KBr) 呈现 3325 cm^{-1} (O-H), 1061 cm^{-1} (C-O), 715 cm^{-1} [(CH₂)_n, n > 4], 表明晶 1 是长链高级脂肪醇, MS (*m/z*): 381 (M-1), 364 (M-H₂O), 336 (M-H₂O-C₂H₄); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 3.49 (2H, t, CH₂OH), 1.26 < 48H, (CH₂)₂₁ > 0.74 (3H, t, CH₃CH₂-). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) 光谱显示 62.3 (-CH₂OH), 32.3 (-CH₂CH₂OH), 31.8 (-CH₂CH₂CH₂OH), 29.5 (-CH₂-), 13.9 (-CH₂). 根据上述光谱数据及质谱裂解规律, 可推知化合物 1 为二十六烷醇.

化合物 2 白色粉末 (MeOH), m. p. 306~308, IR (KBr) cm^{-1} : 3420 (OH), 1700 (COOH); EIMS *m/z*: 456 (M⁺), 248, 207, 203, 189, 133. ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 38.9 (C₁), 27.9 (C₂), 77.9 (C₃), 39.2 (C₄), 55.1 (C₅), 18.2 (C₆), 33.7 (C₇), 39.1 (C₈), 48.7 (C₉), 38.3 (C₁₀), 23.7 (C₁₁), 122.2 (C₁₂), 143.7 (C₁₃), 41.6 (C₁₄), 27.9 (C₁₅), 23.8 (C₁₆), 47.5 (C₁₇), 41.6 (C₁₈), 46.3 (C₁₉), 30.5 (C₂₀), 34.5 (C₂₁), 32.4 (C₂₂), 27.9 (C₂₃), 16.7 (C₂₄), 15.4 (C₂₅), 18.2 (C₂₆), 26.7 (C₂₇), 181.0 (C₂₈), 33.7 (C₂₉), 23.8 (C₃₀). 红外光谱 ¹³C-NMR 数据均与齐墩果酸文献^[21]值一致, 其薄层层析与齐墩果酸对照品的 R_f 值和斑点颜色完全一致, 因此确定化合物 2 为齐墩果酸 (oleanolic acid).

化合物 3 白色片状结晶, m. p. 137~138. EIMS *m/z*: 414 [M, 100]⁺. IR (KBr) cm^{-1} : 3938, 2865, 1463, 1384, 1054, 956. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.62, 0.81, 0.82, 0.84, 0.90, 1.01 (各 3H, s, 6 × Me), 3.52 (1H, m, 3-H), 5.35 (1H, s, br

s, 6-H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 11.84 (C-18), 11.97 (C-29), 18.77 (C-21), 19.03 (C-27), 19.38 (C-19), 19.80 (C-20), 21.07 (C-11), 23.06 (C-28), 24.29 (C-15), 26.09 (C-23), 28.23 (C-16), 29.16 (C-25), 31.65 (C-2), 31.90 (C-7, C-8), 36.13 (C-22), 36.49 (C-10), 37.25 (C-1, C-26), 39.77 (C-12), 42.29 (C-13), 42.31 (C-4), 45.83 (C-24), 50.13 (C-9), 56.06 (C-17), 56.86 (C-14), 71.79 (C-3), 121.70 (C-6), 138.29 (C-5). 以上数据与文献^[3]报道一致, 故化合物 3 为 β -谷甾醇 (β -sitosterol).

化合物 4 黄色粉末状结晶 (氯仿-甲醇), m. p. 275~277. 盐酸-镁粉反应呈橙红色. UV $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{MeOH}}$ nm: 268, 289 (sh), 365. IR (KBr) cm^{-1} : 3316 (OH), 1660 (α, β 不饱和酮), 1631, 1560, 1507 (Ar), 1439, 1382, 1303, 1253, 1225, 1175, 1008. EIMS *m/z*: 286 (M⁺, 100), 285 (M⁺-H, 20), 258 (M⁺-CO, 11), 229 (10.5), 153 (5), 121 (20), 69 (12). ¹H-NMR (400 MHz, 甲醇-d₄) δ : 8.15 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 7.01 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.35 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 6.26 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 12.1 (1H, s, 5-OH), 9.76 (1H, s, 7-OH), 9.50, 9.09 (each 1H, s, 3, 4-OH). ¹³C-NMR (100 MHz, MeOH-d₄) δ : 147.0 (C-2), 136.4 (C-3), 176.4 (C-4), 161.7 (C-5), 99.0 (C-6), 165.0 (C-7), 94.3 (C-8), 157.5 (C-9), 103.8 (C-10), 122.9 (C-1), 130.2 (C-2, 6), 116.1 (C-3, 5), 160.1 (C-4), 以上数据与文献^[4]报道一致, 因此确定化合物 4 为山柰酚 (kaempferol).

化合物 5 无色无定形结晶 (MeOH), 高分辨质谱 M⁺ 568.2382 (计算值 568.2388), 分子式 C₂₇O₁₂H₃₄ (M⁺ 和元素分析). IR (KBr) cm^{-1} 呈现 1763 (饱和 γ -内酯), 1591, 1515, 1462 (苯环). ¹H-NMR (400 MHz, MeOH-d₄) δ : 6.71 [(brs), 6.87 (brd), J = 8.5 Hz, H-2, 6], 6.70 (d, J = 8.3 Hz, H-5), 6.75 (brs, H-2), 7.06 (d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.68 (brd, J = 8.3 Hz, H-6). ¹³C-NMR (100 MHz, MeOH-d₄) δ : 133.06 (C₁), 113.60 (C₂), 150.02 (C₃), 148.68 (C₄), 122.25 (C₅), 112.99 (C₆), 32.00 (C₇), 44.44 (C-8), 71.92 (C-9), 131.41 (C-1), 115.67 (C-2), 150.08 (C-3), 146.70 (C-4), 117.27 (C-5), 124.15 (C-6), 41.64 (C-7), 77.47 (C-8), 180.67 (C-9). glu-1H δ : 4.88 (J = 7.6 Hz), 102.4 (C-glu₁), 77.5 (C-glu₂), 78.5 (C-glu₃), 70.8 (C-glu₄), 74.5 (C-glu₅), 62.1 (C-glu₆). 以上数据与文献^[5]报道一致, 因

此确定化合物 5 为 saussurenoside .

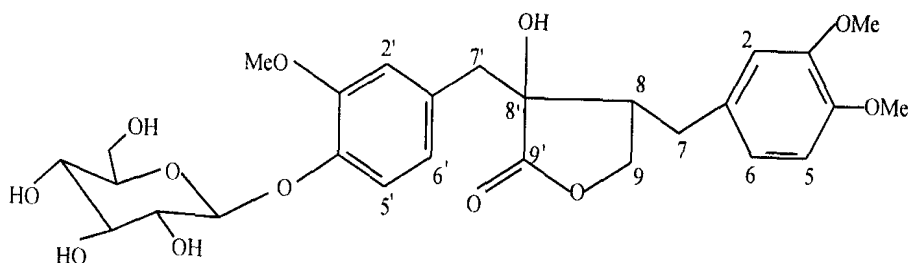


图 1 化合物 5 结构图

Fig. 1 Chemical structure of compound 5

致谢:对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项目资助并代测质谱、核磁共振谱及陈昌祥老师研究组各位老师在生活和学习中的帮助,诚表谢意.

参考文献:

- [1] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志[M]. 西宁:青海人民出版社,1991:227-229.
- [2] 龚运淮. 天然有机化合物¹³C 核磁共振化学位移. 昆明:云南科技出版社,1986:243.
- [3] 龚运淮. 天然有机化合物¹³C 核磁共振化学位移. 昆明:云南科技出版社,1986:131.
- [4] YIX(易醒),SHIJ G(石建功),ZHOU GX(周光雄),XIEM Y(谢明勇). Studies on the chemical constituents in the leaves of cyclocarya paliurus[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica* (中国中药杂志),2002,27(1):43-45(in Chinese).
- [5] YUEH-HSUNG KUO, SAM-TAO WAY, CHIEN-HANG WU. A new triterpene and a new lignan from *Saussurea japonica*[J]. *J. Nat. Prod.*,1996,59:622-624.

· 新书介绍 ·

《作物抗旱节水的生理遗传育种基础》

由中国工程院院士山仑先生、中国科学院院士李振声先生作序,张正斌研究员编著的《作物抗旱节水的生理遗传育种基础》一书,2003年由科学出版社出版.全书共计40余万字,定价42元.欢迎单位和个人从科学出版社购买.

《作物抗旱节水的生理遗传育种基础》书系统地介绍了作物抗旱节水生理遗传育种研究的理论和技术体系及最新研究进展.全书共15章:水危机与蓝色革命,节水农业的发展;生物节水;作物水分利用效率和蒸发蒸腾估算模型;碳同位素在作物水分利用效率研究中的应用及问题;作物抗旱节水形态发育适应与自我调控;作物抗旱节水的生理调控机制;气孔调节与抗旱节水;激素和信号传导与抗旱抗逆;干旱等逆境诱导蛋白和糖及其功能;干旱等逆境诱导基因的和调控及克隆;抗旱节水相关基因的定位和分子标记;转耐旱耐逆基因作物;作物整体抗逆性及共同机制和作物抗旱节水育种等.《作物抗旱节水的生理遗传育种基础》可作为研究作物水分生理及作物遗传育种者和相关大专院校博士、硕士参考使用.

出版发行 科学出版社学士书店

联系地址:北京东黄城根16号,100717 联系电话:010-64000246

作者联系:中国科学院遗传与发育生物学研究所农业资源研究中心 张正斌

联系地址:石家庄市槐中路286号 050021 联系电话:0311-5886648 E-mail:zzb@ms.sjzian.ac.cn