

藏药短管兔耳草的化学成分研究

史高峰^{1*}, 黄新异¹, 鲁润华²

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050;
2. 中国科学院 成都生物研究所, 四川 成都 610041)

短管兔耳草 *Lagotis breviflora* Maxim 是玄参科兔耳草属植物, 生长在海拔 3 000 ~ 4 850 m 的高山草甸、倒石堆、碎石带上。主要分布于青海、西藏、甘肃等省区。该植物为常用的藏药, 其藏药名为洪连, 全草入药, 藏医主要用于治疗全身发烧、肾炎、肺病、阴道流黄黑色液物、湿热泻痢、高血压病、动脉粥样硬化症、综合性毒物中毒及“心热”等疾病。经药理实验证明, 该植物具有体外抑菌、抗炎、降血糖和抗肿瘤等药理功效^[1]。但有关短管兔耳草的化学成分报道较少。作者对短管兔耳草的化学成分进行了系统的分析和研究, 从中分离鉴定了 5 个已知化合物, 分别为 β -谷甾醇 (β -sitosterol, I), 软脂酸单甘油酯 (palmitic monoglycerol ester, II), 琥珀酸 (succinic acid, III), 木犀草素 (luteolin, IV), 木犀草素 7-O- β -D-葡萄糖苷 (luteolin-7-O- β -D-glucoside, V)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

X-4 型显微熔点测定仪 (温度计未校正); Varian INOVA-400 型核磁共振波谱仪, TMS 为内标; HP-5988 A EF-MS 质谱仪; IFR-120Hr 型傅立叶变换红外光谱仪; 色谱硅胶 (青岛海洋化工厂, 100 ~ 200, 200 ~ 300 目)。短管兔耳草购于青海湟中藏医院, 并由中国科学院西北高原生物研究所黄荣福研究员鉴定。

2 提取和分离

将 4.2 kg 干燥的短管兔耳草全草粉碎后用 92% ~ 95% 的工业乙醇浸泡 6 次, 合并渗漉液, 减压回收乙醇得浸膏 658 g。取浸膏 500 g 悬于 300 mL 水中, 依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取, 得石油醚浸膏 82 g, 氯仿浸膏 120 g, 正丁醇浸膏 86 g。石油醚浸膏部分经硅胶柱色谱分离纯化得化合物 I (56 mg),

氯仿浸膏部分经硅胶柱色谱分离纯化得化合物 II (34 mg), III (38 mg), 正丁醇浸膏部分经硅胶柱色谱分离纯化得化合物 IV (49 mg), V (26 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I 无色针状晶体, mp 138 ~ 140 °C。TLC 遇 H₂SO₄ 乙醇显紫红色。IR (KBr) cm⁻¹: 3 419 (OH), 2 951, 2 920, 1 070, 802。EF-MS *m/z*: 414 [M]⁺, 396 [M - H₂O]⁺, 314, 255, 231, 213, 159, 107。其 IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, EF-MS 光谱数据与文献[2]一致, TLC 对照, R_f 值及色斑与标准品相同, 并与对照品混合熔点不下降, 化合物 I 被鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 II 白色蜡状固体, mp 63 ~ 65 °C。IR (KBr) cm⁻¹: 3 336, 3 251 (OH), 2 960, 2 922, 2 868 (C-H), 1 730 (C=O), 725 (长链脂肪酸, n ≥ 4)。EF-MS *m/z*: 330 [M]⁺, 299, 239, 134, 112, 98。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.20 (1H, dd, J = 11.2, 3.6 Hz, H-1'), 4.17 (1H, dd, J = 11.6, 6.4 Hz, H-1'), 3.93 (1H, m, H-2'), 3.69 (1H, dd, J = 11.2, 3.6 Hz, H-3'), 3.60 (1H, dd, J = 11.2, 5.6 Hz, H-3'), 1.61 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-3), 1.26 (24H, t, 12 × CH₂), 0.87 (3H, t, J = 7.2 Hz, -CH₃)。 ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 174.3 (C=O), 70.3 (-CH₂O), 65.2 (-CHOH), 63.3 (-CH₂OH), 14.1 (-CH₃), 22.7 (-CH₂), 24.9 (-CH₂), 29.1 ~ 29.7 (C-4 ~ 13, 10 × -CH₂), 31.9 (-CH₂), 34.3 (-CH₂)。其 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, EF-MS 光谱数据与文献[3, 4]报道的软脂酸单甘油酯结果一致, 故化合物 II 被鉴定为软脂酸单甘油酯 (palmitic monoglycerol ester)。

化合物 III 白色片状结晶, mp 185 ~ 187 °C。IR (KBr) cm⁻¹: 3 418, (OH), 2 928, 2 649, 1 694 (C=O), 1 416, 1 310, 1 202, 920。EF-MS *m/z*: 118 [M]⁺, 100, 74, 55, 45。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.13 (2H, br s, 2 × -OH), 2.43 (4H, t, J = 2.0 Hz, 2 × -CH₂)。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.7 (-COOH), 29.7 (-CH₂)。 ¹³C-NMR 谱中仅有 2 个碳信号, 1 个为羧基

[收稿日期] 2005-01-20

[通讯作者] * 史高峰, Tel: 13109391608, E-mail: shigaofeng@lut.cn, shigaofeng-lzh@sina.com

碳, 1 个为亚甲基碳, 说明化合物分子具有对称性, 其 IR, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, EF-MS 光谱数据与文献[5]报道的琥珀酸结果一致, 故化合物 III 被鉴定为琥珀酸(succinic acid)。

化合物 IV 黄色针状结晶, mp 328 ~ 330 °C, Mg-HCl 反应呈阳性。UV(MeOH) nm(log ϵ): 205, 254, 291, 354。IR(KBr) cm^{-1} : 3 340(OH), 2 938, 1 656(C=O), 1 604, 1 505。EF-MS m/z : 286[M]⁺, 258, 153, 134。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.97(1H, s, OH-5), 10.85(1H, s, OH-7), 9.93(1H, s, OH-4'), 9.41(1H, s, OH-3'), 7.43(2H, m, H-2', H-6'), 6.86(1H, d, J = 8.8 Hz, H-5'), 6.68(1H, s, H-3), 6.45(1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 6.20(1H, d, J = 1.8 Hz, H-8)。 $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.8, 103.4, 181.7, 161.4, 98.9, 164.5, 94.1, 157.3, 103.4, 121.5, 113.5, 145.5, 149.7, 116.2, 120.2。其中 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 数据与木犀草素文献[6]一致, 化合物 IV 被鉴定为木犀草素(luteolin)。

化合物 V 黄色针状结晶, mp 246 ~ 248 °C。Mg-HCl 反应呈阳性。UV(MeOH) nm(log ϵ): 205, 254, 291, 354。IR(KBr) cm^{-1} : 3 340(OH), 2 938, 1 656(C=O), 1 604, 1 505。EF-MS m/z : 448[M]⁺, 258, 153, 134。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.88(1H, s, OH-5), 9.98(1H, s, OH-4'), 9.56(1H, s, OH-3'),

7.47(1H, m, H-2'), 7.45(1H, m, H-6'), 6.90(1H, d, J = 8.8 Hz, H-5), 6.80(1H, s, H-3), 6.76(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.44(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.12(1H, d, J = 7.3 Hz, H-1'')。 $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.1, 104.6, 181.9, 161.8, 99.2, 165.4, 94.6, 157.8, 103.2, 121.7, 113.6, 146.5, 149.7, 116.2, 120.8, 101.2, 73.3, 76.3, 69.7, 77.4, 60.8。其中 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 数据与木犀草素 7-O- β -D-葡萄糖苷文献[7]一致; 化合物 V 被鉴定为木犀草素 7-O- β -D-葡萄糖苷(luteolin-7-O- β -D-glucoside)。

[参考文献]

- [1] 中国科学院西北高原生物研究所. 藏药志. 西宁: 青海人民出版社, 1991. 445.
- [2] Kojimah S N, Hatano A. Sterol glucosides from *prunella vulgaris*. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351.
- [3] 唐京生, 陈 谨, 田 军, 等. 峨眉海桐化学成分的研究. 四川大学学报(自然科学版), 2002, 39(3): 538.
- [4] 杜芝芝, 沈月毛, 李炳钧, 等. 滑桃树果皮的化学成分. 天然产物研究与开发, 2002, 14(2): 9.
- [5] 曹正中, 易以军, 洪武奇, 等. 土茯苓化学成分的研究. 中草药, 1993, 24(5): 234.
- [6] 梅文莉, 倪 伟, 华 燕, 等. 小叶红光树的化学成分. 天然产物研究与开发, 2002, 14(5): 26.
- [7] 郭 峰, 梁侨丽, 闵知大. 地胆草中黄酮成分的研究. 中草药, 2002, 33(4): 303.