

藏药短穗兔耳草化学成分研究

杨云裳, 何 荔, 杨爱梅, 史高峰, 鲁润华*

(中国科学院 兰州化学物理研究所 甘肃省天然药物重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

短穗兔耳草为玄参科兔耳草属植物 *Lagotis brachystachy* Maxim 的全草, 产于海拔 2 300 ~ 4 100 m 的河滩草地、沟边、林间空地。分布于我国西北青海、甘肃、西藏等省区。作为藏药常用的上品药物。短穗兔耳草味苦、平, 能清肺胃瘀血, 排脓, 治疗肺痈咳逆、胸满吐脓血等症^[1-3]。陈耀祖、张惠迪等人曾从短穗兔耳草中分离得到 7 种化合物^[4], 为了进一步探讨该植物的主要药用成分, 作者从中分出了 6 个化合物, 根据理化数据及波谱数据分别鉴定为肉桂酸(1), 半乳糖(2), 胡萝卜苷(3), 香草醛(4), luteolin(5), luteolin 7-O- β -glucoside(6), 其中后 4 个化合物首次从该植物中分离到。

1 仪器与材料

XT-4 显微熔点仪(未校正); Nicolet Avatar 360 FT-IR 型红外光谱仪; Varian INOVA-400 型核磁共振仪; HP-5998 质谱; VG ZAB-MS 型质谱仪; 柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品。短穗兔耳草购自青海湟中藏医医院, 并经中国科学院西北高原生物研究所黄荣福研究员鉴定。

2 提取与分离

取干燥短穗兔耳草 4.0 kg 粉碎, 用 95% 工业乙醇浸泡提取 3 次, 每次 7 d。回收乙醇, 提取浸膏(260 g)溶于热水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。石油醚萃取部分(60 g)经硅胶色谱柱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 得到化合物 1, 3。醋酸乙酯萃取部分(65 g)经硅胶色谱柱, 氯仿-甲醇梯度洗

脱, 得到化合物 4, 5, 6。正丁醇萃取部分(50 g)经硅胶色谱柱, 醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱, 得到化合物 2。

3 结构鉴定

化合物 1 无色棒状结晶, mp 131 ~ 133 °C (CHCl₃), ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 7.57(1H, m, H-2), 7.56(1H, m, H-6), 7.43(1H, m, H-4), 7.80(1H, d, J = 16.0 Hz, H- β), 6.47(1H, d, J = 16.0 Hz, H- γ)。 ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 172.4(C- α), 147.1(C- γ), 134.0(C-1), 130.8(C-4), 128.9(C-3, C-5), 128.4(C-2, C-6), 117.2(C- β)。 ¹H NMR, ¹³C NMR 数据与文献^[5]一致, 确定其结构为肉桂酸。

化合物 2 无色结晶, mp 113 ~ 15 °C, 易溶于水, 红外光谱与半乳糖标准品一致, 纸色谱 R_f 值相同, 故化合物 2 为半乳糖。

化合物 3 白色粉末, mp 285 ~ 286 °C(分解), ¹³C NMR(100 MHz, C₅D₅N) δ : 37.5(C-1), 30.2(C-2), 78(C-3), 39.9(C-4), 140.9(C-5), 121.9(C-6), 32.2(C-7), 32.0(C-8), 50.3(C-9), 36.9(C-10), 21.1(C-11), 39.3(C-12), 42.5(C-13), 56.8(C-14), 24.5(C-15), 28.5(C-16), 56.2(C-17), 12.0(C-18), 19.4(C-19), 36.4(C-20), 19.2(C-21), 34.2(C-22), 26.4(C-23), 46.0(C-24), 30.2(C-25), 19.0(C-26), 20.0(C-27), 23.4(C-28), 12.1(C-29), 102.6(G-1), 75.4(G-2), 78.5(G-3), 71.7(G-4), 78.6(G-5), 62.8(G-6)。 ¹³C NMR 数据与文献^[6]一致, 确定其结构为胡萝卜苷。

化合物 4 无色针状结晶, mp 146 ~ 148 °C (CHCl₃), ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 9.81(1H, s, CHO), 7.40(1H, m, H-6), 7.24(1H, s, H-2), 7.01(1H, d, J = 6.0 Hz, H-5), 6.36(1H, br s, OH), 3.91(3H, s,

[收稿日期] 2003-09-10

[通讯作者] * 鲁润华, Tel: (0931) 8277615, E-mail: Lurh@cib.

OCH₃)。¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 191.3(C=O), 152.0(C-4), 147.5(C-3), 130.1(C-1), 127.8(C-6), 114.7(C-5), 109.1(C-2), 56.4(OCH₃)。¹H NMR, ¹³C NMR 数据与文献[5]一致, 确定其结构为香草醛。

化合物 5 黄色针状结晶, mp > 300 °C (MeOH), Mg-HCl 反应呈阳性。IR(KBr) cm⁻¹: 3 538, 3 404, 2 938, 1 656。UV λ_{max}(MeOH) nm: 205, 252, 265, 348。¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ: 7.41(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.38(1H, br s, H-6), 6.80(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.65(1H, s, H-3), 6.44(1H, d, J = 1.6 Hz, H-6), 6.17(1H, d, J = 1.6 Hz, H-8)。¹³C NMR(100 MHz, DMSO-d₆) δ: 181.8(C-4), 164.3(C-7), 164.1(C-2), 161.6(C-9), 157.5(C-5), 149.9(C-3), 145.9(C-4), 121.6(C-6), 119.2(C-1'), 116.2(C-5), 113.4(C-2), 103.8(C-3), 103.0(C-10), 99.0(C-6), 94.0(C-8)。红外、紫外、¹H NMR 数据与文献[7]一致, 确定其结构为 luteolin。

化合物 6 黄色针状结晶, mp 248 ~ 251 °C (MeOH), Mg-HCl 反应呈阳性。IR(KBr) cm⁻¹: 3 538, 3 404, 2 938, 1 656。UV λ_{max}(MeOH) nm: 203, 254, 264, 349。¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ: 7.47(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.44(1H, br s, H-6), 6.91(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.80(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.77(1H, s, H-3), 6.45(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.09

(1H, d, J = 7.2 Hz, H''-1)。¹³C NMR(100 Hz, DMSO-d₆) δ: 181.9(C-4), 164.5(C-7), 163.0(C-2), 161.2(C-9), 157.0(C-5), 150.0(C-3), 145.8(C-4), 121.4(C-6), 119.2(C-1'), 116.0(C-5), 113.6(C-2), 105.3(C-3), 103.2(C-10), 99.9(C''-1), 99.5(C-6), 94.7(C-8), 77.2(C''-5), 76.4(C''-3), 73.1(C''-2), 69.5(C''-4), 60.6(C''-6)。红外、紫外、¹H NMR 数据与文献[8]一致, 确定其结构为 luteolin-7-O-β-glucoside。

[参考文献]

- [1] 西北高原生物研究所. 藏药志. 西宁: 青海人民出版社, 1991. 253.
- [2] 青海省生物研究所. 青藏高原药物图鉴. 西宁: 青海人民出版社, 1972. 214.
- [3] 甘肃省卫生局. 甘肃中草药手册. 兰州: 甘肃人民出版社, 1974. 122.
- [4] 陈耀祖, 张惠迪, 张所明, 等. 藏药短穗兔耳草化学成分的研究. 高等学校化学学报, 1989, 10(3): 260.
- [5] YANG Xiao-dong, MEI Shuang-xi, YANG Rong, et al. Study on the chemical constituents of *Lagotis yunnanensis*. 天然产物研究与开发, 2002, 14(6): 1.
- [6] 巨勇, 贾忠建, 朱子清. 九节菖蒲化学成分研究. 中草药, 1986, 17(9): 4.
- [7] Ochendon D J, Alston R E, Naifeh K. Flavonoids of psoralea. *Phytochemistry*, 1966, 5(4): 601.
- [8] Teoule R, Chopin J, Mentzer C. New synthesis of flavone glucosides. *Bull Soc Chim*, 1960, 2116.