

文章编号: 1006-2858(2007)08-0479-03

白花蛇舌草的化学成分

康兴东, 李 铄, 毛 羽, 赵春超, 李 宁, 孟大利

(沈阳药科大学 中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 目的 对中药白花蛇舌草(*Hedyotis diffusa* Willd.)化学成分进行分离鉴定。方法 采用反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、制备薄层色谱、重结晶等方法进行分离纯化,并通过理化常数测定和光谱数据分析鉴定其化学结构。结果 分离得到7个化合物,分别鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol, 1)、胡萝卜苷(daucosterol, 2)、熊果酸(ursolic acid, 3)、2-羟基-3-甲基-1-甲氧基蒽醌(2-hydroxy-3-methyl-1-methoxyanthraquinone, 4)、2-羟基-7-甲基-3-甲氧基蒽醌(2-hydroxy-7-methyl-3-methoxyanthraquinone, 5)、*E*-6-*O*-对甲氧基肉桂酰基鸡屎藤苷甲酯(*E*-6-*O*-*p*-methoxycinnamoyl scandoside methyl ester, 6)、*E*-6-*O*-香豆酰基鸡屎藤苷甲酯(*E*-6-*O*-*p*-coumaroyl scandoside methyl ester, 7)。结论 化合物5为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 白花蛇舌草; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R 284.1 **文献标志码:** A

白花蛇舌草(*Hedyotis diffusa* Willd.)为茜草科耳草属植物^[1],别名蛇舌草、蛇针草、二叶律、白花十字草、龙舌草、鹤舌草等。主产于云南、广东、广西、江西等地。其性甘寒、味苦,以全草入药,具有清热解毒、利尿消肿、活血止痛的功能。主治恶性肿瘤、胃肠炎、阑尾炎、扁桃体炎、肺炎、泌尿系统感染等病症。外用治疗毒蛇咬伤、痈肿疮疖等症。化学研究报道较多,曾分离得到蒽醌类成分^[2]、环烯醚萜苷类成分^[3-6]、黄酮类成分^[7-8]以及十一烷、豆甾烷、土当归酸、熊果酸、胡萝卜苷等7个结晶性物质^[9-10]。为了进一步系统的研究白花蛇舌草的化学成分,作者从白花蛇舌草的体积分数为70%乙醇提取液中分离得到7个化合物,分别鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol, 1)、胡萝卜苷(daucosterol, 2)、熊果酸(ursolic acid, 3)、2-羟基-3-甲基-1-甲氧基蒽醌(2-hydroxy-3-methyl-1-methoxyanthraquinone, 4)、2-羟基-7-甲基-3-甲氧基蒽醌(2-hydroxy-7-methyl-3-methoxyanthraquinone, 5)、*E*-6-*O*-对甲氧基肉桂酰基鸡屎藤苷甲酯(*E*-6-*O*-*p*-methoxycinnamoyl scandoside methyl ester, 6)、*E*-6-*O*-香豆酰基鸡屎藤苷甲酯(*E*-6-*O*-*p*-coumaroyl scandoside methyl ester, 7)。其中,化合物5为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker ARX-300 型核磁共振仪(TMS 内标, 瑞士 Bruker 公司), Yanaco MP-S₃ 显微熔点测定仪(温度未校正, 日本 Yanaco 公司)。

TLC 用硅胶 GF₂₅₄、柱色谱硅胶(50~71 μ m)(青岛海洋化工厂),其他所用试剂规格均为分析纯。

所用药材购自黑龙江省利民大药房,由沈阳药科大学中药学院孙启时教授鉴定为白花蛇舌草(*Hedyotis diffusa* Willd.)。

2 提取与分离

白花蛇舌草干燥全草 5.0 kg,用体积分数为70%的乙醇溶液加热回流提取,减压回收溶剂,浓缩所得水溶液分别以石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取。石油醚萃取层进行成分分离。经反复硅胶柱色谱,用不同体积比的石油醚-乙酸乙酯洗脱,经重结晶处理得到化合物1-5;氯仿萃取层进行成分分离,经反复硅胶柱色谱,用不同体积比的氯仿-甲醇洗脱,经重结晶处理得到化合物6、7。

3 结构鉴定

化合物1:无色针状结晶(氯仿),mp 138~

收稿日期:2006-09-04

作者简介:康兴东(1982-),男(汉族),江西吉安人,硕士研究生;李铄(1940-),男(汉族),辽宁辽阳人,教授,主要从事天然药物化学的研究, Tel. 024-23986475, E-mail proflixian@163.com。

139。Liebermann-Burchard 反应阳性。在 3 种溶剂系统中与 β -sitosterol 对照品共薄层, R_f 值一致, 共测熔点不下降, 故鉴定化合物 1 为 β -sitosterol。

化合物 2: 白色颗粒状结晶(氯仿-甲醇), mp > 300, 在 3 种溶剂系统中与 daucosterol 对照品共薄层, R_f 值一致, 共测熔点不下降, 故鉴定化合物 2 为 daucosterol。

化合物 3: 白色片状结晶(甲醇), mp 285 ~ 286。Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, pyridine-*d*₅) 谱中: 5.49 (1H, br. s) 示有烯键; 共给出: 0.88 (3H, s)、0.95 (3H, s)、0.98 (3H, s)、1.01 (3H, s)、1.05 (3H, s)、1.22 (3H, s)、1.24 (3H, s) 7 个甲基信号。¹³C-NMR (300 MHz, pyridine-*d*₅) 谱中共给出 30 个碳信号, 其中: 1 个羰基信号 (179.9), 1 对双键碳信号 (139.2 和 125.7)。其 NMR 谱数据与文献 [11] 对照, 鉴定化合物 3 为 ursolic acid。

化合物 4: 黄色针晶(氯仿), mp 225 ~ 228, FeCl₃ 反应阳性, Borntrager's 反应阳性, 示为一羟基蒽醌类化合物。EI-SMS 给出分子离子峰: *m/z* 286 [M]⁺。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 谱中共给出 12 个质子信号: 其中 5 个芳香质子信号为: 8.26 (2H, m)、7.75 (2H, m) 为蒽醌未取代一侧的特征芳环信号, 8.00 (1H, br. s) 为 -H 信号; 1 个羟基质子信号为 6.76 (1H, s); 4.02 (3H, s)、2.42 (3H, s) 分别为一甲氧基和甲基质子信号。在化合物 4 的 NOESY 谱中 6.76 (OH) 与 4.02 (OCH₃) 相关; 2.42 (CH₃) 与 8.00 (-H) 相关。其 NMR 谱数据与文献 [2] 对照, 鉴定化合物 4 为 2-hydroxy-3-methyl-1-methoxyanthraquinone。

化合物 5: 黄色粉末(氯仿), mp 263 ~ 266。FeCl₃ 反应阳性, Borntrager's 反应阳性, 示为一羟基蒽醌类化合物。EI-MS 给出分子离子峰: *m/z* 286 [M]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中: 共给出 12 个质子信号, 其中芳香质子 5 个为: 8.03 (1H, d, *J* = 7.8 Hz)、7.92 (1H, br. s)、7.66 (1H, br. d, *J* = 7.8 Hz) 示有 ABX 偶合系统存在; 7.58 (1H, s)、7.51 (1H, s) 为 -H 信号; 10.76 (1H, br. s) 为羟基质子信号; 3.97 (3H, s)、2.48 (3H, s) 分别为一甲氧基和甲基质子信号。¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中共给出 14 个碳信号, 其中: 182.0、181.3 为羰基信号; 56.1、21.4 分别为甲氧基和甲基信号。在化合物

5 的 NOESY 谱中 2.48 (CH₃) 与 7.66 (H-6)、7.92 (H-8) 相关; 8.03 (H-5) 与 7.66 (H-6) 相关; 3.97 (OCH₃) 与 7.58 (H-4) 相关。HMBC 谱中 7.92 (H-8)、7.51 (H-1) 与 182.0 (C-9) 相关; 8.03 (H-5)、7.58 (H-4) 与 181.3 (C-10) 相关; 7.92 (H-8)、7.66 (H-6) 与 21.4 (CH₃) 相关。结合 NMR 谱数据与文献 [12] 对照, 鉴定化合物 5 为 2-hydroxy-7-methyl-3-methoxyanthraquinone。

化合物 6: 白色粉末(甲醇), mp 114 ~ 116。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中: 7.92 (1H, d, *J* = 15.9 Hz) 与 6.63 (1H, d, *J* = 15.9 Hz) 为 1 对反式双键质子信号; 7.59 (2H, d, *J* = 8.8 Hz) 与 6.97 (2H, d, *J* = 8.8 Hz) 示有 AA BB 偶合系统存在; 5.35 (1H, d, *J* = 5.0 Hz) 为糖端基质子信号。¹³C-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中共给出 27 个碳信号: 97.0 (C-1)、161.9 (C-3)、109.0 (C-4)、41.1 (C-5)、82.8 (C-6)、126.2 (C-7)、151.4 (C-8)、47.1 (C-9)、60.2 (C-10)、167.3 (C-11)、51.3 (C-12)、101.3 (C-1)、74.9 (C-2)、78.9 (C-3)、71.3 (C-4)、78.5 (C-5)、62.5 (C-6)、127.7 (C-1)、130.3 (C-2)、116.7 (C-3)、153.4 (C-4)、116.7 (C-5)、130.3 (C-6)、144.6 (-C)、115.0 (-C)、166.9 (CO)、55.4 (-OCH₃)。其 NMR 谱数据与文献 [3] 对照, 鉴定化合物 6 为 *E*-6-*O*-*p*-methoxycinnamoyl scandoside methyl ester。

化合物 7: 无色针晶(甲醇), mp 141 ~ 142。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中: 7.57 (1H, d, *J* = 15.9 Hz) 与 6.38 (1H, d, *J* = 15.9 Hz) 为 1 对反式双键质子信号; 7.56 (2H, d, *J* = 8.8 Hz) 与 6.79 (2H, d, *J* = 8.8 Hz) 示有 AA BB 偶合系统存在; 5.29 (1H, d, *J* = 5.0 Hz) 为糖端基质子信号。¹³C-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中共给出 26 个碳信号: 95.3 (C-1)、152.5 (C-3)、108.3 (C-4)、45.7 (C-5)、82.7 (C-6)、124.8 (C-7)、150.1 (C-8)、48.1 (C-9)、59.1 (C-10)、166.6 (C-11)、51.3 (C-12)、98.6 (C-1)、73.3 (C-2)、77.4 (C-3)、70.1 (C-4)、76.7 (C-5)、61.1 (C-6)、125.2 (C-1)、130.4 (C-2)、115.9 (C-3)、160.0 (C-4)、115.9 (C-5)、130.4 (C-6)、144.9 (-C)、114.4 (-C)、166.2 (CO)。其 NMR 谱数据与文献 [3] 对照, 鉴定化合物 7 为 *E*-6-*O*-*p*-coumaroyl scandoside methyl ester。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [Z]. 上海:上海人民出版社,1977:754.
- [2] TAI Dar-fu, LIN Yuh-meei, CHEN Fa-ching. Components of *Hedyotis diffusa* Willd [J]. *Hua Hsueh*, 1979, (3): 60 - 61.
- [3] NISHIHAMA Y, MASUDA K, YAMA KI M, et al. Three new iridoids glucosides from *Hedyotis diffusa* [J]. *Planta Medica*, 1981, 43: 28 - 33.
- [4] HUANG Jai-tung. Neue iridoids aus *Oldenlandia diffusa* Roxb [J]. *Archiv der Pharmazie*, 1981, 314: 831.
- [5] TAKAGI S, YAMA KI M, NISHIHAMA Y, et al. On the iridoids glucosids of the Chinese Drug "bai hua she she cao" [J]. *Shoyakugaku Zasshi*, 1982, 36(4): 366 - 369.
- [6] WU Hour-moing, TAO Xie-liang, CHEN Qi, et al. Iridoids from *Hedyotis diffusa* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(1): 254 - 256.
- [7] 张海娟, 陈业高, 黄荣. 白花蛇舌草黄酮成分的研究 [J]. *中药材*, 2005, 28(5): 385 - 387.
- [8] 任风芝, 刘刚叁, 张丽, 等. 白花蛇舌草黄酮类化学成分的研究 [J]. *中国药学杂志*, 2005, 40(4): 502 - 504.
- [9] 蔡楚伦, 钱秀丽, 姜达衢. 白花蛇舌草的化学成分研究 [J]. *药学学报*, 1964, 11(12): 809.
- [10] 蔡楚伦, 钱秀丽, 姜达衢. 白花蛇舌草的化学成分研究 [J]. *药学学报*, 1966, 13(3): 181.
- [11] 赵春超, 王金辉, 李铎, 等. 凤眼草的化学成分研究 [J]. *中国药物化学杂志*, 2003, 13(4): 211 - 214.
- [12] SUSANA C, NUNEZ M, ALICIA M. Anthraquinone Derivatives from *Heterophyllaea pustulata* [J]. *J Nat Prod*, 2006, 69(5): 801 - 803.

Chemical constituents of *Hedyotis diffusa* Willd

KANG Xing-dong, LI Xian, MAO Yu, ZHAO Chun-chao, LI Ning, MENG Da-li

(School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Hedyotis diffusa* Willd. **Methods** The compounds were isolated by chromatography on silica gel column and identified on the basis of physico-chemical constants and spectral analysis. **Results** Seven compounds were isolated and their structures were identified as β -sitosterol (1), daucosterol (2), ursolic acid (3), 2-hydroxy-3-methyl-1-methoxyanthraquinone (4), 2-hydroxy-7-methyl-3-methoxyanthraquinone (5), *E*-6-*O*-*p*-methoxycinnamoyl scandoside methyl ester (6), *E*-6-*O*-*p*-coumaroyl scandoside methyl ester (7) respectively. **Conclusions** Compound 5 was obtained from this genus for the first time.

Key words: *Hedyotis diffusa* Willd; chemical constituents; structure identification