

果直接与分子的内部结构、分子官能团及分子状态有关。我们采用 NIRS 技术对蓝桉果实的分类进行了尝试,本方法的显著特点是样品无需稀释,可以直接测定固体样品,无需破坏样品及制样,操作简便、快速,是一种理想的药材质量检测控制方法。近红外光谱法作为近年来发展的新技术,伴随着计算机科学和化学计量学进步,如果能通过一些简单的化学提取或光谱数学处理,去大同存小异,突出药材之间化学成分细小差异,必将在中药鉴定方面取得越来越广泛的应用。

参考文献:

- [1] 刘玉明,李素芳,吴玉田. 桉属药用植物资源调查[J]. 中草药, 2003,34(10):957.
- [2] 刘玉明,柴逸峰,吴玉田,等. GC-MS 对蓝桉果实及大叶桉果实挥发油成分研究[J]. 药物分析,2004,24(4):24-26.
- [3] 陈斌,朱梅,吴玉田. 蓝桉果实化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2002,27(9):596.

地蚕化学成分的分离与鉴定

张中朋¹, 杨中林¹, 唐登峰², 孙明珍¹

(1. 中国药科大学中医药教研室,江苏 南京 210038;2. 浙江省药检所,浙江 杭州 310004)

关键词:地蚕;黄酮类化合物;三萜类化合物;结构鉴定

摘要:目的:对地蚕(*Stachys geobombycis* C. Y. Wu var. *geobombycis*)进行化学成分研究。方法:采用多种色谱和光谱学方法进行成分分离和结构鉴定。结果:初步分离得到 4 个黄酮类和 2 个三萜类化合物,分别鉴定为:黄芩素(5,6,7-trihydroxyflavone,baicalein) (1),千层纸素 A(5,7-dihydroxy-6-methoxyflavone,oroxylinA) (2),汉黄芩素(5,7-dihydroxy-8-methoxyflavone,wogonin) (3),黄芩苷(baicalin) (4),齐墩果酸(oleanolic acid) (5)和常春藤苷元(hederagenin) (6)。结论:以上化合物均首次从本植物中分离得到。

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:1001-1528(2004)12-1051-02

Isolation and structure identification of chemical constituents from *Stachys Geobombycis*

ZHANG Zhong-peng¹, YANG Zhong-lin¹, TANG Deng-feng², SUN Ming-zhen¹

1. Department of Traditional Chinese Medica, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China; 2. Zhejiang Institute for Drug Control, Hangzhou 310004, China)

KEY WORDS: *Stachys geobombycis*; flavones; triterpenoids; structural identification

ABSTRACT: AIM: To study the chemical constituents of *Stachys geobombycis* C. Y. Wu var. *geobombycis*.

METHODS: Compounds were seperated through chromatographic methods and their structures were elucidated by spectrum. **RESULTS:** Four flavonoids and two triterpenoids were isolated from *Stachys geobombycis* and identified as 5,6,7-trihydroxyflavone (baicalein) (1), 5,7-dihydroxy-6-methoxyflavone (oroxylin A) (2), 5,7-dihydroxy-8-methoxyflavone (wogonin) (3), baicalin (4), oleanolicacid (5), hederagenin (6). **CONCLUSION:** Compounds1-6 were isolated from this plant for the first time.

地蚕(*Stachys geobombycis* C. Y. Wu var. *geobombycis*)为唇形科水苏属植物,俗称土虫草、肺癆草。产于浙江、福建、湖南、江西、广东及广西等地。该药性平、味淡、微甘,归肺、肾经。具有益肾润肺、滋阴补血、清热除烦之功效,主治肺癆

咳嗽、吐血、盗汗、肺虚气喘、血虚体弱、小儿疳积、肺结核、烫伤等^[1,2]。本文以地蚕全草为原料,通过柱色谱和光谱等手段,对其化学成分进行了研究。

1 仪器和材料

收稿日期:2003-11-20

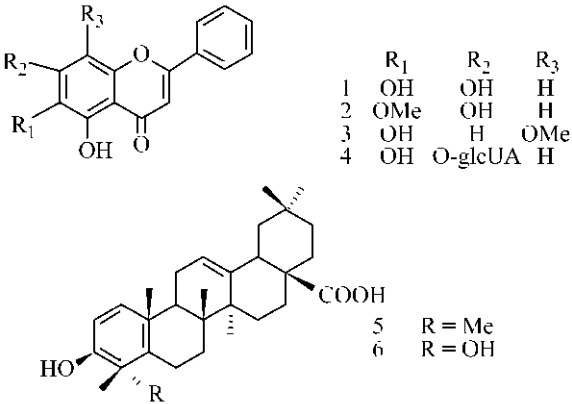
作者简介:张中朋(1977~),男,山东济宁市人,硕士,研究方向:中药学,电话:025-85322508, E-mail:zhongpeng2001@sina.com

熔点用 Fisher-Johns 熔点测定仪(未校正);红外光谱岛津 IR-460 测定仪,NMR 用 Varian-Mercury 300 型核磁共振仪,TMS 为内标;质谱用 MAT711 型质谱仪;D101 型大孔树脂为天津农药厂产品;柱层析硅胶为青岛海洋化工厂产品,MCI gel Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品;所用试剂均为分析纯,构自南京化学试剂厂。

地蚕采自浙江龙泉,经南京市中山植物园王铁僧研究员鉴定为 *Stachys geobombycis* C. Y Wu var. *geobombycis*。

2 提取分离

取地蚕全草药材 4kg,剪碎后用 80%乙醇回流提取 3 次,回收乙醇至小体积,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,将所得正丁醇部分浸膏(150g)经大孔树脂柱层析,分别以 10%、30%、50%、70%的乙醇进行洗脱,浓缩 30%乙醇洗脱液部分得棕色粉末(38g),经硅胶柱层分析,以氯仿-甲醇为洗脱剂,进行梯度洗脱,粗品经 Sephadex LH-20 凝胶柱纯化,分别得化合物 1(20mg)、2(26mg)、3(16mg)、4(45mg)、5(68mg)、6(76mg)。



3 结构鉴定

化合物 1: C₁₅H₁₀O₅, 黄色针状结晶(氯仿-甲醇), mp 273 ~ 275 °C。盐酸-镁粉反应呈樱红色, Molish 反应阴性; ES/MS: m/z 269 [M-H]⁻; ¹³C-NMR (DMSO-D₆, 500MHz): δ 182.6; 提示为 5 位羟基取代黄酮类化合物。¹H-NMR (DMSO-D₆, 500MHz) δ: 12.64 (1H, s, C₅-OH), 10.60 (1H, s, C₇-OH), 8.48 (1H, s, C₈-OH), 8.05 (2H, m, C₂, C₆-H), 7.59 (3H, m, C₃, C₄, C₅-H), 6.92 (1H, s, C₃-H), 6.64 (1H, s, C₈-H); 以上数据提示该化合物 A 环有 3 个羟基, 而 B 环无取代基。其 ¹³C-NMR (DMSO-D₆, 500MHz) 谱数据(见表 1)与文献报道黄芩素数据一致^[3], 故化合物 1 鉴定为黄芩素(5,6,7-trihydroxyflavone, baicalein)。

化合物 2: C₁₆H₁₂O₅, 黄色针状结晶(氯仿), mp 202 ~ 204 °C。盐酸-镁粉反应呈樱红色, Molish 反应阴性; ES/MS: m/z 283.1 [M-H]⁻。¹³C-NMR (DMSO-D₆, 500MHz) δ: 182.1; 提示为 5 位羟基取代黄酮类化合物。¹H-NMR (DMSO-D₆, 500MHz) δ: 12.91 (1H, s, C₅-OH), 10.78 (1H, s, C₇-OH), 8.07 (2H, m, C₂, C₆-H), 7.61 (3H, m, C₃, C₄, C₅-H), 6.94 (1H, s, C₃-H), 6.63 (1H, s, C₈-H), 3.76 (3H, s, OCH₃)。以上数据揭示该化合物为 A 环有 2 个羟基和 1 个甲氧基, B 环无取代基的

三羟基黄酮类化合物。其 ¹³C-NMR (DMSO-D₆, 500MHz) 谱数据(见表 1)与千层纸素 A 的 ¹³C-NMR 谱数据基本一致^[4], 故推定化合物 2 为千层纸素 A (5,7-dihydroxy-6-methoxyflavone, oroxylin A)。

化合物 3: C₁₆H₁₂O₅, 黄色针状结晶(氯仿), mp 190 ~ 193 °C。盐酸-镁粉反应呈樱红色, Molish 反应阴性; ES/MS: m/z 283.1 [M-H]⁻。¹³C-NMR 谱: δ 181.9; ¹H-NMR (DMSO-D₆, 500MHz) δ: 12.49 (1H, s, C₅-OH), 10.81 (1H, s, C₇-OH), 8.06 (2H, m, C₂, C₆-H), 7.58 (3H, m, C₃, C₄, C₅-H), 6.96 (1H, s, C₃-H), 6.30 (1H, s, C₆-H)。以上数据提示该化合物为 A 环有 2 个羟基和 1 个甲氧基, B 环无取代基的三羟基黄酮类化合物。其 ¹³C-NMR 谱数据(见表 1)与汉黄芩素的 ¹³C-NMR 谱数据基本一致^[5], 故可推定化合物 3 为汉黄芩素(5,7-dihydroxy-8-methoxyflavone, wogonin)。

化合物 4: C₂₁H₁₈O₁₁, 黄色粉末, mp 223 ~ 225 °C。盐酸-镁粉反应呈樱红色, Molish 反应阳性; ES/MS: m/z [M-H]⁻ 445。提示为黄酮苷类化合物。¹H-NMR (DMSO-D₆, 300MHz) δ: 12.57 (1H, s, C₅-OH), 8.51 (1H, s, C₆-OH), 8.07 (2H, m, C₂, C₆-H), 7.58 (3H, m, C₃, C₄, C₅-H), 7.07 (1H, s, C₃-H), 7.00 (1H, s, C₈-H), 5.38 (1H, 葡萄糖醛酸的端基氢)。¹³C-NMR (DMSO-D₆, 300MHz) 谱中, δ 182.0 为黄酮类化合物 C-4 位羰基信号, δ 170.3 和 δ 100.4 分别为葡萄糖醛酸 C-6 位羰基碳和端基碳信号, 比较黄芩素与该化合物的 ¹³C-NMR (DMSO-D₆, 300MHz) 谱数据(见表 1), 其 C-7 位信号明显有向高场位移, 说明葡萄糖醛酸连接于 C-7 位上; 薄层酸水解^[16]该化合物, 硅胶 TLC 检测出黄芩素和葡萄糖醛酸; 故鉴定化合物 4 为黄芩苷(baicalin-7-glcUA, baicalin)。取该化合物与黄芩苷对照品点于同一高效薄层板上, 在 3 个溶剂系统内展开, 其 R_f 值与对照品黄芩苷一致, 进一步证实了上述推论。

Table 1 ¹³C-NMR spectral data of compound 1 to 4

No.	1	2	3	4	No.	4
2	163.5	163.1	163.0	163.0	1 "	100.4
3	105.1	105.0	105.1	105.6	2 "	72.5
4	182.6	182.1	181.9	182.0	3 "	73.9
5	147.3	152.7	156.0	146.2	4 "	71.4
6	129.6	130.8	99.3	128.6	5 "	75.3
7	153.9	156.6	156.3	151.2	6 "	170.4
8	94.5	94.6	128.0	93.9		
9	150.4	152.4	149.7	148.6		
10	104.8	104.7	103.5	104.2		
1 '	131.5	130.9	130.9	130.3		
2 '	126.8	126.4	126.3	125.8		
3 '	129.6	129.2	129.3	128.6		
4 '	132.3	132.1	132.0	131.4		
5 '	129.6	129.2	129.3	128.6		
6 '	126.8	126.4	126.3	125.8		
OMe		60.0	61.1			

化合物 5: C₃₀H₄₈O₃, mp 290 ~ 300 °C。白色针状结晶(甲醇), Libermann-Burchard 反应阳性。IR (KBr) cm⁻¹:

3450(-OH), 2960, 2875, 1705(-COOH), 1584, 1475, 1390, 1370, 930. ES+MS: m/z 455. 3 $[M-H]^-$. 1H -NMR ($C_5D_5N_6$, 500MHz) δ : 0.89(3H, s, -CH₃), 0.94(3H, s, -CH₃), 1.00(3H, s, -CH₃), 1.03(3H, s, -CH₃), 1.03(3H, s, -CH₃), 1.23(3H, s, -CH₃), 1.28(3H, s, -CH₃), 3.31(1H, dd, J = 15.2 Hz, 4.5 Hz, C₃-H), 5.70(1H, br s, C₁₂-H). ^{13}C -NMR ($C_5D_5N_6$, 500MHz) 谱数据: 15.6(C-25), 16.6(C-24), 17.5(C-26), 18.9(C-6), 23.7(C-30), 23.8(C-16), 23.9(C-11), 26.2(C-27), 28.1(C-2), 28.4(C-15), 28.8(C-23), 31.0(C-20), 33.2(C-22), 33.3(C-7), 33.3(C-29), 34.3(C-21), 37.4(C-10), 39.0(C-1), 39.4(C-4), 39.8(C-8), 42.1(C-18), 42.2(C-14), 46.5(C-17), 46.7(C-19), 48.2(C-9), 55.9(C-5), 78.1(C-3), 122.6(C-12), 144.9(C-13), 180.2(C-28)。以上数据与文献报道^[7]一致,故化合物 5 鉴定为齐墩果酸(oleanolic acid)。

化合物 6: $C_{30}H_{48}O_4$, 无色针状结晶(甲醇), mp 332 ~ 334 °C. Libermann-Burchard 反应阳性。IR(ν (KBr) cm^{-1} : 3400(-OH), 2940, 1690(-COOH), 1461, 1386, 1260, 1030. ES+MS: m/z 471. 3 $[M-H]^-$. 1H -NMR ($C_5D_5N_6$, 500MHz) δ : 0.93(3H, s, -CH₃), 0.99(3H, s, -CH₃), 1.01(3H, s, -CH₃), 1.06(3H, s, -CH₃), 1.07(3H, s, -CH₃), 1.25(3H, s, -CH₃), 3.30(1H, dd, J = 14.8 Hz, 4.5 Hz, C₃-H), 3.72, 4.27(each 1H, d, J = 10.4 Hz, C₂₃-H₂), 5.50(1H, t-like, C₁₂-H)。 ^{13}C -NMR ($C_5D_5N_6$, 500MHz) 谱数据: 12.7(C-24), 15.6(C-25), 17.2(C-26), 18.3(C-6), 23.4(C-30), 23.5(C-16), 23.5(C-11), 25.8(C-27), 27.3(C-2), 28.0(C-15), 30.6(C-20), 32.7(C-7), 32.8(C-22), 32.9(C-29), 33.9(C-21), 36.9(C-10), 38.5(C-1), 39.5(C-8), 41.7(C-19), 41.9(C-14), 42.5(C-4), 46.2(C-18), 46.3(C-17), 47.8(C-9), 48.5(C-5), 67.9(C-23), 73.4(C-3), 122.3(C-12), 144.5(C-13), 179.8(C-28)。以上数据与文献报道^[8]一致,故化合物 6 鉴定为常春藤苷元(hederagenin)。

4 小结

地蚕在民间一直作为止咳的药物使用,为香港和台湾地区的常用中草药。为提供地蚕民间用药的合理性依据,本实验室曾从该药材中分离得到金丝桃苷、七叶内酯、木犀草素、 β -谷甾醇等具有抗炎、止咳之功效的化学成分(尚未公开发表),而本次研究又从该植物中首次分离得到黄芩素、黄芩苷、汉黄芩素和齐墩果酸,在抗氧化、抗菌、抗病毒、护肝、解肝毒、降糖、降脂、抗炎等作用方面有报道^[9,10],为地蚕草药的合理应用,提供了部分基础研究工作。

参考文献:

- [1] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编[M]. 北京:人民卫生出版社,1996,299.
- [2] 中华本草编辑委员会. 中华本草(第七卷)[M]. 上海:科学技术出版社,1999,221-222.
- [3] 肖丽和,王红燕,宋少江,等. 滇黄芩化学成分分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报,2003,20(3):181-184,193.
- [4] Collado I G, Macias F A, Massanet G M, et al. Flavonoids from *Centaurea clementei*[J]. *Nat Prod*, 1985, 48(6):819-822.
- [5] Leslie J H, Guat-Lee S, Keng-Yeow S. 5, 7-Dihydroxy-8-methoxyflavone from *Tetracera indica*[J]. *Planta Medica*, 1994, 60(5):493-494.
- [6] 崔东滨,王淑琴,严铭铭. 金钱草中黄酮甙的分离和鉴定[J]. 药学学报,2003,38(3):196-198.
- [7] Zhao L, Chen W M, Fang Q C. Triterpenoid Saponins from *Anemone flaccida*. *Planta Medica*, 1990(56):92-93.
- [8] Aeira Ikuta, Hideji Itokawa. Triterpenoids of *Paeonia japonica* callus tissue[J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(9):2813-2815.
- [9] 张曦,李宏,侯茂君,等. 黄芩及其有效成分的药理学研究进展[J]. 天津药学,2000,12(4):8-11.
- [10] 田丽婷,马龙,堵年生. 齐墩果酸的药理作用研究概况[J]. 中国中药杂志,2002,27(12):884-887.

欢迎订阅 2005 年《广州中医药大学学报》

《广州中医药大学学报》(ISSN 1007-3213/CN44-1425/R)是一份中医药学术类刊物,一直是中国科技论文统计源期刊(国家科技核心期刊);被包括中国核心期刊(遴选)数据库、美国化学文摘(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)等 19 个国内外权威检索系统收录。先后荣获全国优秀高校自然科学学报及教育部优秀科技期刊、全国中医药优秀期刊等重要奖项,并入选中国期刊方阵。主要栏目有:中医基础理论探讨、临床研究、实验研究、中药药理、中药鉴定、中药制剂与工艺、经络与针灸和疑难病案分析等。其特点是比较集中报导目前中医药学最新研究信息。文章题材新颖,切合临床实际,可读性强。大部分论文提供中、英文摘要;图表用中、英文双语编排。既可为国内外中医药高校教师和研究人员进行中医药研究的参考,又能为临床医生诊疗疾病以及药物研究人员进行中药开发提供思路。

本刊为双月刊,大十六开本,逢单月 20 日出版。定价: 8.00 元/期,48.00 元/全年。邮发代号:46-275。全国各邮局均可订阅。

编辑部地址:510405,广州市机场路 12 号,《广州中医药大学学报》编辑部。

联系人:贺小英、袁书慧;电话:(020)36585268,36585697 传真:36585697

E-mail:gzzyxb@gzhtcm.edu.cn

网址:http://gzzydxxb.periodicals.net.cn;http://rest.chinajournal.net.cn