小野芝麻的化学成分研究①

蒋受军*, 魏 峰[1], 鲁 静[1], 林瑞超[1], 张尊建[2]

(广西药品检验所, 南宁 530021; [1]中国药品生物制品检定所, 北京 100050; [2]中国药科大学, 南京 210009)

摘 要 目的 研究民间草药小野芝麻的化学成分。方法 采用溶剂提取、硅胶、Sephadex LH-20等柱层析和制备液相层析进行提取和分离;通过波谱解析及化学方法进行结构鉴定。结果 从小野芝麻的乙醇提取物的醋酸乙酯部分分离得到4个化合物,分别鉴定为琥珀酸(Ⅰ)、金丝桃苷(Ⅱ)、芦丁(Ⅲ)和穗花杉双黄酮(Ⅳ)。结论 4个化合物均系首次从该植物中分离得到。

关键词 琥珀酸;金丝桃苷;芦丁;穗花杉双黄酮;小野芝麻;化学成分;分析

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 1000-5048(2002)06-0487-02

小野芝麻为唇形科植物小野芝麻(*Galeobdolon chinense*) (Benth.) C. Y. Wu)的干燥全草,为浙江民间草药。临床上用于治疗肺结核、上呼吸道及肺部出血,疗效显著。经查有关文献资料,国内外未见小野芝麻化学成分的研究报道。我们对本品的化学成分进行了研究,首次从该植物乙醇提取物的醋酸乙酯部分分离得到4个化合物,分别鉴定为琥珀酸、金丝桃苷、芦丁和穗花杉双黄酮。

1 仪器和试剂

Waters 4000 Prep LC制备液相色谱仪, Waters 2487型紫外检测器, Waters PrepLC™ Chamber C18柱(40× 200 mm);美国 AAE024天时显微熔点测定仪,温度未校正;日本岛津 UV-2100紫外可见分光光度计; Nicolet Impact 400型傅立叶红外光谱仪; ZAB-2f型质谱仪; INOVA-500型核磁共振仪;层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品;层析用聚酰胺薄膜及聚酰胺粉(180~ 200目)为浙江台州市路桥四青生化材料厂产品;葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20为Pharmacia(瑞典)产品。

小野芝麻于1999年4月采集于浙江乐清,由中国药品生物制品检定所中药标本馆张继副主任药师鉴定,标本存放于中国药品生物制品检定所中药标本馆。

2 提取与分离

小野芝麻药材5.6 kg,用10倍量95%乙醇回流提取两次,每次3 h,合并滤液,回收,浓缩得干浸膏197 g,加适量水使成混悬液,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯分别提取。醋酸乙酯提取物42 g,经硅胶柱层析,以氯仿-氯仿-甲醇梯度洗脱,得到5个部分(Fr 1 2 3 4 5)。取Fr 1经反复硅胶柱层析,结晶得到化合物Ⅰ(150 mg)。取Fr 3经Sephadex LH-20柱层析,甲醇洗脱,回收甲醇,残渣用甲醇适量溶解,0.45滤膜滤过,注入Waters 4000型制备液相色谱仪,以甲醇-乙腈-水(35∶10∶55)为流动相,按峰收集洗脱液,回收溶剂、重结晶,得化合物Ⅱ(100 mg)。取Fr 4经聚酰胺柱层析,氯仿-甲醇-正己烷(7∶6∶7)洗脱,经Sephadex LH-20柱层析,水-甲醇梯度洗脱,回收溶剂,得到化合物Ⅲ(15 mg)。取Fr 5经聚酰胺柱层析,以水-乙醇梯度洗脱,经AB-8大孔树脂柱层析,水-乙醇梯度洗脱,再经Sephadex LH-20柱层析,甲醇洗脱,回收溶剂,得到化合物Ⅳ(42 mg)。

3 结构鉴定

化合物Ⅰ:无色透明柱状结晶, mp 186~ 187℃,通过与文献报道琥珀酸的IR、MS和^{1}H-NMR等光谱数据[1]对照,鉴定化合物Ⅰ为琥珀酸。

化合物Ⅱ:浅黄色粉末, mp 227~ 230℃; UVλ_{max}

① 收稿日期: 2002-04-10 *通讯作者 Tel 0771-2611653

(MeOH) nm: 359, 257; IR(KBr) cm^{-1}: 3315, 1658, 1608, 1502, 1450; FAB-MS *m/z*: 465 $(M+H)^+$, 303, 287; ^{1}H-NMR (DMSO) δ: 6.20(1H, d, *J*= 2.0 Hz, H-6), 6.40(1H, d, *J*= 2.0 Hz, H-8), 7.67(1H, d, *J*= 2.0 Hz, H-2′), 6.82(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5′), 7.66(1H, d, *J*= 8.5Hz, H-6′), 5.37(1H, d, *J*= 7.5Hz, H-1″); ^{13}C-NMR(DMSO) δ: 156.2(C-2), 133.5 (C-3), 177.5(C-4), 161.2(C-5), 98.6(C-6), 164.1(C-7), 93.5(C-8), 156.3(C-9), 103.9(C-10), 122.0(C-1′), 115.9 (C-2′), 148.4(C-3′), 144.8(C-4′), 115.2(C-5′), 121.1(C-6′), 101.8(C-1″), 71.2(C-2″), 73.2(C-3″), 67.9(C-4″), 75.8(C-4″), 60.1(C-6″)。经与文献波谱数据对照[2],鉴定化合物Ⅱ为金丝桃苷。

化合物Ⅲ: 黄色粉末, mp: 176~178℃; UVλ_{max}(MeOH) nm: 359, 258; IR(KBr) cm^{-1}: 3400, 2918, 1655, 1606, 1504, 1448; FAB-MS: *m/z* 611(M+H)$^+$, 465, 303, 287; ^{1}H-NMR (DMSO) δ: 6.19(1H, d, *J*= 2.0Hz, H-6), 6.38(1H, d, *J*= 1.5Hz, H-8), 7.55(1H, d, *J*= 2.5Hz, H-2′), 6.84(1H, d, *J* = 9.0Hz, H-5′), 7.53(1H, d, *J*= 9.5Hz, H-6′), 5.34(1H, d, *J*= 7.5Hz, H-1″), 3.70(1H, d, *J*= 10Hz, H-1‴); ^{13}C-NMR (DMSO) δ: 156.4(C-2), 133.3(C-3), 177.4(C-4), 161.2(C-5), 98.6(C-6), 164.0(C-7), 93.6(C-8), 156.6(C-9), 104.0 (C-10), 121.6(C-1′), 116.2(C-2′), 144.7(C-3′), 148.4(C-4′), 115.2(C-5′), 121.2(C-6′), 101.2(C-1″), 74.0(C-2″), 76.4(C-3″), 70.5(C-4″), 75.9(C-5″), 67.0(C-6″), 100.7 (C-1‴), 70.4(C-2‴), 70.0(C-3‴), 71.8(C-4‴), 68.2(C-5‴), 17.7(C-6‴)。经与文献波谱数据对照[2],鉴定化合物Ⅲ为芦丁。

化合物Ⅳ: 黄色粉末; mp> 300℃; UVλ_{max}(MeOH) nm: 204, 270, 334; IR(KBr) cm^{-1}: 3388(-OH), 1653(C=O); FAB-MS *m/z*: 539 $[M+H]^+$, 271; ^{1}H-NMR(DMSO) δ: 6.62(1H, s, H-3), 5.98(1H, d, *J*= 2.0Hz, H-6), 6.25(1H, d, *J*= 1.5Hz, H-8), 7.81(1H, d, *J*= 2.0Hz, H-2′), 6.94(1H, d, *J* = 2.0Hz, H-5′), 7.79(1H, dd, *J*= 9.5和 2.0Hz, H-6″), 6.58(1H, s, H-3‴), 6.19(1H, s, H-6‴), 7.37(2H, d, *J*= 9.0Hz, H-2‴、H-6‴), 6.51(2H, d, *J*= 9.0Hz, H-3‴、H-5‴); ^{13}C-NMR(DMSO) δ: 163.8(C-2), 103.0(C-3), 181.7 (C-4), 161.8(C-5), 98.8(C-6), 164.1(C-7), 94.0(C-8), 157.4(C-9), 103.7(C-10), 121.0(C-1′), 127.8(C-2′), 119.9 (C-3′), 159.5(C-4′), 116.1(C-5′), 131.4(C-6′), 163.7(C-2″), 102.6(C-3″), 182.1(C-4″), 161.0(C-5″), 98.6(C-6″), 160.5(C-7″), 103.9(C-8″), 154.5(C-9″), 103.7(C-10″), 121.4(C-1‴), 128.2(C-2‴、C-6‴), 115.8(C-3‴、C-5‴), 161.4(C-4‴)。经与文献波谱数据对照[3],鉴定化合物Ⅳ为穗花杉双黄酮。

参 考 文 献

[1] 周法兴,梁培瑜.广西蛇药中藤桔及铁扫帚的酸性成分分离[J]. 中草药(*Chin Tradit Herb Drugs*), 1980, **11**(11): 523-525.

[2] Herz W, Gibaja S, Bhat SV, *et al*. Dihydroflavonols and other flavonoids of Eupatorium species[J]. *Phytochemistry*, 1972, (11): 2859-2863.

[3] Kenneth RM, Carolyn S, Hans G. ^{13}CNMR studies of some naturally occurring amentoflavone and hinokiflavone biflavonoids[J]. *Phytochemistry*, 1987, **26**(12): 3335-3337.

Chemical Studies on the *Galeobdolon chinense*

JIANG Shou-Jun, WEI Feng[1], LU Jing[1], LIN Rui-Chao[1], ZHANG Zun-Jian[2]

Guangxi Institute for the Drug Control, Nanning 530021;[1] National Institute for the Control of Pharmaceutical and Biological Products, Beijing 100050;[2] China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China

ABSTRACT **AIM** To study the chemical constituents of *Galeobdolon chinense*. **METHODS** The chemical constituents of *Galeobdolon chinense* were isolated by using silica gel and Pre-HPLC chromatography. Their structures were identified by spectric evidences and chemical methods. **RESULTS** Four compounds were obtained and identified as succinic acid(Ⅰ), hyperoside(Ⅱ), rutin(Ⅲ) and amentoflavone(Ⅳ) respectively. **CONCLUSION** All compounds were isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS Succinic acid; Hyperoside; Rutin; Amentoflavone; *Galeobdolon chinense*