

细花线纹香茶菜的化学成分研究

梁耀光¹, 徐新亚¹, 谢海辉^{1*}, 林 青², 魏孝义¹

(1. 中国科学院华南植物园, 广州 510650; 2. 广州白云山和记黄埔中药有限公司, 广州 510515)

摘要: 用色谱技术对细花线纹香茶菜(*Isodon lophanthoides* var. *graciliflora*)全草水提物进行分离纯化, 获得了 11 种单体化合物。通过光谱分析及与文献数据对照, 分别鉴定为牡荆素(vitexin, **1**)、藿香黄酮醇(pachypodol, **2**)、猫眼草黄素(chrysopenetin, **3**)、9-羟基-5,7-豆甾二烯-4-酮(9-hydroxy-5,7-megastigmadien-4-one, **4**)、3,9-二羟基-5,7-豆甾二烯-4-酮(3,9-dihydroxy-5,7-megastigmadien-4-one, **5**)、黑麦草内酯(loliolide, **6**)、4-乙酰-5-甲基二氢呋喃-2-酮(4-acetyl-5-methyldihydrofuran-2-one, **7**)、5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfuraldehyde, **8**)、5-甲氧甲基-1*H*-吡咯-2-甲醛(5-methoxymethyl-1*H*-pyrrole-2-carbaldehyde, **9**)、3-吲哚甲醛(indole-3-aldehyde, **10**)和丁二酸单丁酯(succinic acid monobutyl ester, **11**)。这些化合物均为首次从线纹香茶菜中分离得到。

关键词: 细花线纹香茶菜; 黄酮; 豆甾二烯-4-酮; 呋喃内酯

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2010)-05-0564-05

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2010.05.015

Chemical Constituents from *Isodon lophanthoides* var. *graciliflora*

LIANG Yao-guang¹, XU Xin-ya¹, XIE Hai-hui^{1*}, LIN Qing², WEI Xiao-yi¹

(1. South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. Hutchison

Whampoa Guangzhou Baiyunshan Chinese Medicine Co., Ltd, Guangzhou 510515, China)

Abstract: The aqueous extract from the whole plant of *Isodon lophanthoides* var. *graciliflora* was separated and purified by means of chromatographic technology and eleven compounds were isolated. On the basis of spectral data, they were identified as vitexin (**1**), pachypodol (**2**), chrysopenetin (**3**), 9-hydroxy-5,7-megastigmadien-4-one (**4**), 3,9-dihydroxy-5,7-megastigmadien-4-one (**5**), loliolide (**6**), 4-acetyl-5-methyldihydrofuran-2-one (**7**), 5-hydroxymethylfuraldehyde (**8**), 5-methoxymethyl-1*H*-pyrrole-2-carbaldehyde (**9**), indole-3-aldehyde (**10**), and succinic acid monobutyl ester (**11**). All the compounds were obtained from *Isodon lophanthoides* for the first

1 材料和方法

1.1 材料

细花线纹香茶菜(*Isodon lophanthoides* var. *graciliflora*)全草采自广州白云山和记黄埔中药有限公司清远种植基地,由中国科学院华南植物园叶华谷研究员鉴定,凭证标本(No.14058)存放于中国科学院华南植物园标本馆。细花线纹香茶菜水提物由广州白云山和记黄埔中药有限公司提供。

柱层析用硅胶(100~200目)为青岛海洋化工有限公司产品;十八烷基硅醚(ODS)为日本野村(Nomura)化学株式会社产品(粒径75 μm);大孔吸附树脂(Diaion HP-20)日本三菱化学株式会社产品;薄层色谱(TLC)板为烟台江友硅胶开发有限公司产品;反相(RP-18)TLC板为德国默克(Merck)公司产品。

1.2 仪器

旋光测定采用珀金埃尔默(Perkin-Elmer)公司343型旋光仪;高效液相分析与制备采用日本岛津公司LC-6AD型液相色谱仪和RID-10A视差检测器,色谱柱为YMC-Pack ODS(250×4.6 mm, 250×20 mm i.d.);电喷雾质谱(ESIMS)测定采用美国应用生物系统公司MDS Sciex API 2000 LC/MS/MS质谱仪;核磁共振氢谱(^1H NMR)和碳谱(^{13}C NMR)测定采用瑞士布鲁克公司AVANCE-600或DRX-400型核磁共振仪,化学位移值(δ , ppm)以溶剂残留峰(CD_3OD : $\delta_{\text{H}} = 3.31$ 、 $\delta_{\text{C}} = 49.0$; $\text{DMSO}-d_6$: $\delta_{\text{H}} = 2.50$ 、 $\delta_{\text{C}} = 39.5$)为参照,用 CDCl_3 作溶剂时以四甲基硅烷(TMS)为内标。

1.3 提取和分离

细花线纹香茶菜全草干品(24 kg)用10倍量和8倍量沸水各提取2 h,滤液经真空浓缩罐浓缩至小体积后依次以乙酸乙酯和正丁醇萃取,萃取液分别减压浓缩至干,得到乙酸乙酯溶解部位(151 g)和正丁醇溶解部位(232 g)。

乙酸乙酯溶解部位(110 g)进行硅胶(2000 g)柱层析,以三氯甲烷-甲醇(100:0~70:30, v/v)洗脱,各流份浓缩后用TLC板检查,合并主点相同流份,得到7个组份(Frs. E1~E7)。Fr. E2(3.22 g)进行ODS(50 g)柱层析,以甲醇-水(10:90~60:40, v/v)洗脱,经TLC检查后合并为6个亚组分;Fr. E2-4(102 mg)用HPLC制备,以甲醇-水(29:71)作流动相,流速5 mL min⁻¹,得到化合物8(t_{R} 14.6 min, 18.0 mg,

0.00010%)。Fr. E3(0.74 g)进行ODS(10 g)柱层析,以甲醇-水(20:80~60:40)洗脱,经TLC检查后合并为3个亚组分;Fr. E3-2(140 mg)用HPLC制备,以甲醇-水(25:75)作流动相,得到化合物7(31.2 mg, 0.00018%)。Fr. E4(13.4 g)进行硅胶(550 g)柱层析,以石油醚-丙酮(95:5~30:70, v/v)洗脱,浓缩后得到90个亚组分;Fr. E4-10(42 mg)用HPLC制备,以甲醇-水(50:50)作流动相,得到化合物9(6.5 mg, 0.00004%);Fr. E4-12(84 mg)用HPLC制备,以甲醇-水(70:30)作流动相,得到化合物4(16.1 mg, 0.00009

OH-5), 10.83 (1H, br s, OH-7), 10.35 (1H, br s, OH-4'), 8.03 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', H-6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', H-5'), 6.78 (1H, s, H-3), 6.28 (1H, s, H-6), 4.69 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-1'); ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ 182.1 (C, C-4), 164.0 (C, C-2), 162.6 (C, C-7), 161.1 (C, C-4'), 160.4 (C, C-9), 156.0 (C, C-5), 129.0 (CH $\times$ 2, C-2', C-6'), 121.6 (C, C-1'), 115.8 (CH $\times$ 2, C-3', C-5'), 104.6 (C, C-10), 104.0 (C, C-8), 102.5 (CH, C-3), 98.1 (CH, C-6), 81.9 (CH, C-5'), 78.7 (CH, C-3'), 73.4 (CH, C-1'), 70.8 (CH, C-2'), 70.6 (CH, C-4'), 61.3 (CH₂, C-6''). 上述波谱数据与文献[4]报道的一致, 因此鉴定化合物 **1** 为牡荆素。

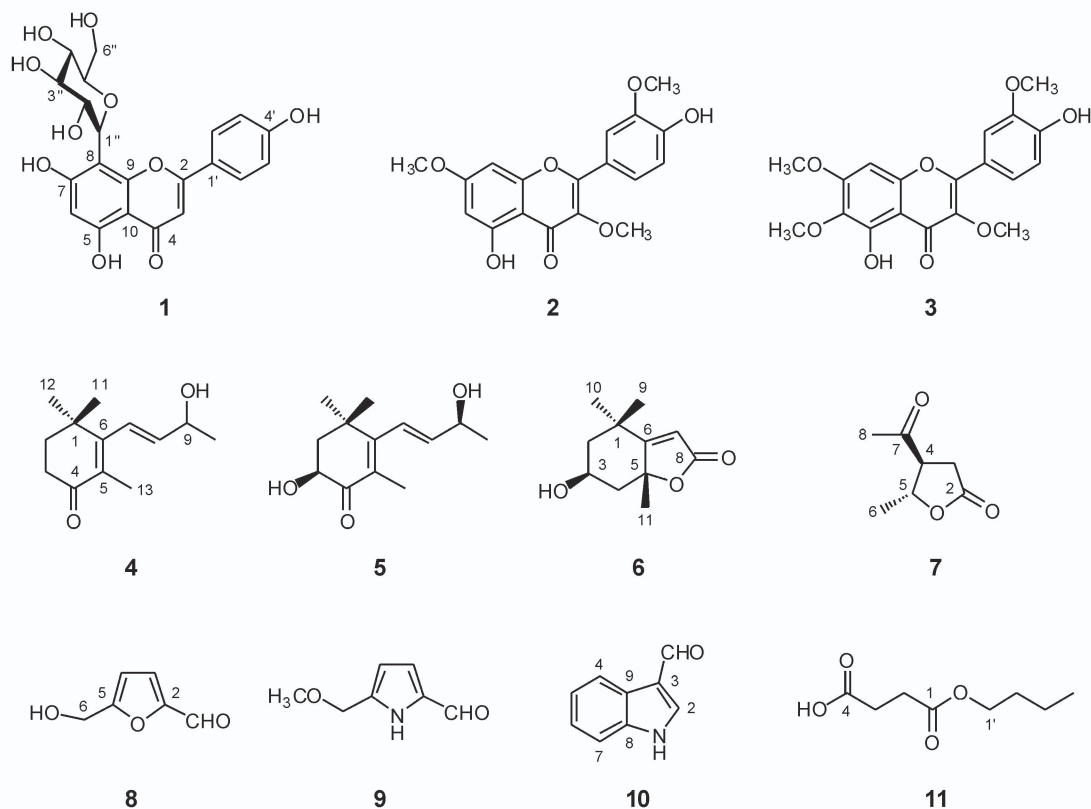
藿香黄酮醇 (Pachypodol, 2) 淡黄色粉末; ESIMS m/z (正离子模式) 345 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 367 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, (负离子模式) 343 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 379 $[\text{M} + \text{Cl}]^-$, 确定其分子量为 344; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 12.46 (1H, br s, OH-5), 7.71 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.68 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 7.05 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.45 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 6.36 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 3.99 (3H, s, OCH_3 -3'), 3.88 (3H, s, OCH_3 -7), 3.86 (3H, s, OCH_3 -3); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 178.8 (C, C-4), 165.5 (C, C-7), 162.0 (C, C-5), 156.7 (C, C-9), 155.9 (C, C-2), 148.3 (C, C-4'), 146.4 (C, C-3'), 138.9 (C, C-3), 122.7 (CH, C-6'), 122.5 (C, C-1'), 114.6 (CH, C-5'), 110.9 (CH, C-2'), 106.0 (C, C-10), 97.9 (CH, C-6), 92.2 (CH, C-8), 60.2 (CH₃, OCH_3 -3), 56.1 (CH₃, OCH_3 -3'), 55.8 (CH₃, OCH_3 -7)。上述波谱数据与文献[5]报道的一致, 因此鉴定化合物 **2** 为藿香黄酮醇。

猫眼草黄素 (Chrysoplenetin, 3) 淡黄色粉末; ESIMS m/z (正离子模式) 375 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 397 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, (负离子模式) 373 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 确定其分子量为 374; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 12.61 (1H, br s, OH-5), 7.71 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.67 (1H, dd, $J = 8.0, 2.2$ Hz, H-6'), 7.05 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.51 (1H, s

式) 197 $[M + H]^+$, 219 $[M + Na]^+$, (负离子模式) 195 $[M - H]^-$, 231 $[M + Cl]^-$, 确定其分子量为 196; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 5.69 (1H, s, H-7), 4.33 (1H, quintet, $J = 3.4$ Hz, H-3), 2.47 (1H, dt, $J = 13.7$, 2.6 Hz, H-4a), 1.99 (1H, dt, $J = 14.5$, 2.6 Hz, H-2a), 1.79 (3H, s, H_3 -11), 1.78 (1H, dd, $J = 13.7$, 3.4 Hz, H-4b), 1.53 (1H, dd, $J = 14.5$, 3.7 Hz, H-2b), 1.47 (3H, s, H_3 -9), 1.27 (3H, s, H_3 -10); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ 182.8 (C, C-6), 172.1 (C, C-8), 112.8 (CH, C-7), 86.9 (C, C-5), 66.6 (CH, C-3), 47.2 (CH_2 , C-2), 45.5 (CH_2 , C-4), 35.9 (C, C-1), 30.6 (CH_3 , C-9), 26.9 (CH_3 , C-11), 26.4 (CH_3 , C-10)。上述波谱数据与文献[9~10]报道的一致,因此鉴定化合物 6 为黑麦草内酯。

4-乙酰-5-甲基二氢呋喃-2-酮 (4-Acetyl-5-methyldihydrofuran-2-one, 7) 无色油状物; ESIMS m/z (正离子模式) 143 $[M + H]^+$, 165 $[M + Na]^+$, (负离子模式) 141 $[M - H]^-$, 283 $[2M - H]^-$, 确定其分子量为 142; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 4.69 (1H, dq, $J = 7.3$, 6.3 Hz, H-5), 3.15 (1H, dt, $J = 7.3$, 9.3 Hz, H-4), 2.83 (1H, dd, $J = 9.3$, 17.6 Hz, H-3a), 2.78 (1H, dd, $J = 9.3$, 17.6 Hz, H-3b), 2.26 (3H, s, H_3 -8), 1.50 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H_3 -6); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ 204.5 (C, C-7), 174.2 (C, C-2), 77.4 (CH, C-5), 54.6 (CH, C-4), 31.8 (CH_2 , C-3), 29.6 (CH_3 , C-8), 21.0 (CH_3 , C-6); 根据上述光谱数据可推定化合物 7 为 4-乙酰-5-甲基二氢呋喃-2-酮,其 4 位和 5 位质子为反式构型($^3J_{4,5} = 7.3$ Hz)^[11]。

5-羟甲基糠醛 (5-Hydroxymethylfuraldehyde, 8) 无色粉末; ESIMS m/z (正离子模式) 127 $[M + H]^+$, 149 $[M + Na]^+$, (负离子模式) 161 $[M + Cl]^-$, 确定其分子量为 126; 1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ 9.53 (1H, s, CHO), 7.38 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-3), 6.58 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-4), 4.60 (2H, s, H_2 -6); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ 179.4 (C, CHO), 163.2 (C, C-5), 153.9 (C, C-2), 124.8 (CH, C-3), 110.9 (CH, C-4), 57.6 (CH_2 , C-6)。上述波谱数据与文献[12~13]报道的一致,因此鉴定化合物 8 为 5-羟甲基糠醛。



是:牡荆素(1)、藿香黄酮醇(2)、猫眼草黄素(3)、9-羟基-5,7-豆甾二烯-4-酮(4)、3,9-二羟基-5,7-豆甾二烯-4-酮(5)、黑麦草内酯(6)、4-乙酰-5-甲基二氢呋喃-2-酮(7)、5-羟甲基糠醛(8)、5-甲氧甲基-1*H*吡咯-2-甲醛(9)、3-吡啶甲醛(10)和丁二酸单丁酯(11)。这些化合物均为首次从细花线纹香茶菜中分离得到,在线纹香茶菜其它变种和溪黄草中亦未见报道。

参考文献

- [1] Jiangsu New Medical College(江苏新医学院). Dictionary of the Traditional Chinese Medicines [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977: 2511.(in Chinese)
- [2] Chen J N(陈建南), Lai X P(赖小平), Liu N(刘念). A survey on the botanical origins of Xihuangcao and the identification of its commercial products [J]. J Chin Med Mat(中药材), 1996, 19(2): 73–75.(in Chinese)
- [3] Wu C Y(吴征镒), Li H W(李锡文). Flora Republicae Popularis Sinica Tomus 66 [M]. Beijing: Science Press, 1977: 479–482.(in Chinese)
- [4] Feng W S(冯卫生), Li H W(李红伟), Zheng X K(郑晓珂), et al. Chemical constituents from the leaves of *Broussonetia papyrifera* [J]. Acta Pharm Sin(药学报), 2008, 43(2): 173–180.(in Chinese)
- [5] Sy L K, Brown G D. Three sesquiterpenes from *Artemisia annua* [J]. Phytochemistry, 1998, 48(7): 1207–1211.
- [6] D'Abrosca B, DellaGreca M, Fiorentino A, et al. Structure elucidation of phytotoxicity of C₁₃ nor-isoprenoids from *Cestrum parqui* [J]. Phytochemistry, 2004, 65(4): 497–505.

- [7] Otsuka H, Tamaki A. Platanionosides D–J: Megastigmane glycosides from the leaves of *Alangium platanifolium* (Sieb. et Zucc.) Harms var. *platanifolium* Sieb. et Zucc. [J]. Chem Pharm Bull, 2002, 50(3): 390–394.
- [8] Yu Q, Matsunami K, Otsuka H, et al. Staphylionosides A–K: Megastigmane glucosides from the leaves of *Staphylea bumalda* DC. [J]. Chem Pharm Bull, 2005, 53(7): 800–807.
- [9] Okada N, Shirata K, Niwano M, et al. Immunosuppressive activity of a monoterpene from *Eucommia ulmoides* [J]. Phytochemistry, 1994, 37(1): 281–282.
- [10] Kimura J, Maki N. New lolilide derivatives from the brown alga *Undaria pinnatifida* [J]. J Nat Prod, 2002, 65(1): 57–58.
- [11] Yang X W, Zhao P J, Ma Y L, et al. Mixed lignan-neolignans from *Tarenna attenuate* [J]. J Nat Prod, 2007, 70(4): 521–525.
- [12] Deng K Z(邓