

江香薷极性成分的研究

刘华^{1,2}, 沈娟娟², 张东明³, 罗永明^{2*}

(1. 北京中医药大学 中药学院, 北京 100102; 2. 江西中医学院 药学院, 江西 南昌 330004;
3. 中草药物质基础与资源利用教育部重点实验室 中国医学科学院
& 北京协和医学院 药物研究所, 北京 100050)

[摘要] 目的: 研究江香薷 *Mosla chinensis* ‘jiangxiangru’ 的化学成分。方法: 利用葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20、硅胶和 MPLC 等色谱方法进行化合物的分离纯化, 根据化合物的理化性质、光谱数据进行结构鉴定。结果: 从江香薷正丁醇部位分离得到 6 个化合物, 分别为: methyl-3-(3',4'-dihydroxyphenyl) lactate(1)、corchoionoside C(2)、prunasin(野樱苷, 3)、sambunigrin(4)、benzyl-D-glucopyranoside(苯甲基-D-葡萄糖苷, 5)和 (s)-pencedanol-7-O-βD-glucopyranoside(6)。结论: 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 也是首次从石芥苳属植物中分离得到。

[关键词] 江香薷; 石芥苳属; 极性成分
[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010) 08-0084-03

Studies on Polar Constituents of *Mosla Chinensis* ‘Jiangxiangru’

LIU Hua^{1,2}, SENG Juan-juan², ZHANG Dong-ming³, LUO Yong-ming^{2*}

(1. Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China;
2. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China;
3. Key Laboratory of Bioactive Substances and Resources Utilization of Chinese Herbal Medicine (Ministry of Education) Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College Institute of Materia Medica, Beijing 100050, China)

[Abstract] **Objective:** To study polar constituents of *Mosla chinensis* ‘jiangxiangru’. **Method:** Silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography and MPLC were employed for the isolation and purification. The structures were identified on the basis of spectral data and chemical methods. **Result:** Six polar compounds were identified as follows: methyl-3-(3',4'-dihydroxyphenyl) lactate(1), corchoionoside C(2), prunasin(3), sambunigrin(4), benzyl-D-glucopyranoside(5) and (s)-pencedanol-7-O-βD-glucopyranoside(6). **Conclusion:** These compounds were isolated for the first time from *Mosla chinensis* ‘jiangxiangru’ and have not been previously described in genus *Mosla*.

[Key words] *Mosla chinensis* ‘jiangxiangru’; genus *Mosla*; polar constituents

江香薷 *Mosla chinensis* ‘Jiangxiangru’, 唇形科石芥苳属植物, 2005 年版药典收载的正品香薷之一, 江西的道地药材, 主产于江西分宜, 宜春, 新余等地。性温, 味辛, 有发汗解表、祛暑化湿、利水消肿之功效。临床用于恶寒发热、头痛无汗、腹痛吐泻、小便不利等症的暑湿感冒。

[收稿日期] 2010-04-06
[基金项目] 江西省卫生厅重点课题(2008ZZ0010)
[第一作者] 刘华, 副教授, 博士生, 从事中药的有效成分研究;
Tel: (0791) 7118911
[通讯作者] 罗永明, 教授, 博士生导师, 研究方向天然产物的活性成分研究, Tel: (0791) 7118850; Fax: (0791) 7118939; E-mail: loym@tom.com

目前, 国内外对该属石香薷研究较多, 对江香薷的化学成分研究仅限于挥发油中化学成分的分离和鉴定, 对江香薷挥发油以外其他部位的研究报道较

少。我们对江香薷进行了系统的化学成分研究,除以前报道^[1]的 12 个成分外,本文报道在正丁醇部位分离得到的 6 个化合物: methyl-3-(3', 4'-dihydroxyphenyl) lactate (1), corchoionoside C (2), prunasin(野樱苷, 3), sambunigrin (4), benzyl-*D*-glucopyranoside (苯甲基-*D*-葡萄糖苷, 5) 和 (s)-pencedanol-7-*O*- β *D*-glucopyranoside (6)。所有化合物均为首次从石荠苎属植物中分离得到,也是首次从江香薷中分离得到。

1 实验部分

1.1 仪器与材料 XT₄-100 显微熔点测定仪(温度未校正), Perkin-Elmer 241 LC 型旋光仪, Nocolet Impact 400 型傅立叶变换红外光谱仪, UV-Lab 2000 型紫外分光光度计, Agilent 1100 系列 LC/MSD Trap-SP 型质谱仪, Vairan 公司 Inova-500 型核磁共振仪。薄层色谱硅胶(GF₂₅₄)和柱色谱硅胶(60~100 目, 100~200 目, 200~300 目)均为青岛海洋化工厂出品, ODS 为日本 YMC 公司产品, Sephadex LH-20 为瑞士 Pharmacia Biotech 公司产品, 其他所用试剂均为分析纯。药材采自江西省分宜县, 经江西中医学院药学院药用植物学科组赖学文教授鉴定为唇形科石荠苎属植物江香薷 *Mosla chinensis* 'jiangxiangru' 的全草。凭证标本保存在江西中医学院标本馆。

1.2 提取和分离 取 8 kg 阴干的江香薷全草, 加 10 倍量 95% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 1 h, 回收溶剂至无醇味, 加水稀释, 依次用石油醚(60~90℃), 氯仿, 乙酸乙酯, 正丁醇萃取, 萃取液分别减压浓缩至干, 得相应部位的浸膏。取正丁醇部分浸膏 198 g 用水混悬后上 D101 大孔吸附树脂, 用水和 30%, 50%, 70% 和 95% 的乙醇洗脱。将 50% 乙醇洗脱部分经反复硅胶柱层析, Sephadex LH-20 柱色谱, 常压 RP-18 柱分离, 最后经过制备液相, 得到了化合物 1~6。

2 结构鉴定

化合物 1 红褐色针状结晶(甲醇), ESI-MS m/z : 213 [M+1]⁺, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ 6.59 (1H, br s, H-2'), 6.56 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.41 (1H, dd, J = 8.0 Hz, 2.0 Hz, H-6'), 2.75 (1H, dd, J = 13.5 Hz, 5.0 Hz, H-3 α), 2.71 (1H, dd, J = 13.5 Hz, 7.5 Hz, H-3 β), 4.12 (1H, dd, J = 7.5 Hz, 5.0 Hz, H-2), 3.57 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ 174.1 (C-1), 144.9 (C-3'),

143.8 (C-4'), 128.3 (C-1'), 120.0 (C-6'), 116.8 (C-2'), 115.3 (C-5'), 71.7 (C-2), 40.1 (C-3), 51.4 (OCH₃)。以上数据与文献[2]报道的 methyl-3-(3', 4'-dihydroxyphenyl) lactate 基本一致, 故确定化合物 1 的结构为 methyl-3-(3', 4'-dihydroxyphenyl) lactate。

化合物 2 白色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 387 [M+1]⁺, 409 [M+Na]⁺, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ 2.04 (1H, br d, J = 16.5 Hz, H-2 α), 2.61 (1H, br d, J = 16.5 Hz, H-2 β), 5.75 (1H, br s, H-4), 5.78 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-7), 5.72 (1H, dd, J = 15.5 Hz, 5.5 Hz, H-8), 4.50 (1H, dq, J = 5 Hz, 5.5 Hz, H-9), 1.17 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-10), 1.80 (3H, s, 11-CH₃), 0.92 (3H, s, 12-CH₃), 0.91 (3H, s, 13-CH₃), 4.16 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 3.01-3.25 (2H, m, H-2'-H-5'), 3.41 (1H, dd, J = 11.5 Hz, 5.5 Hz, H-6' α), 3.85 (1H, dd, J = 11.5 Hz, 5.5 Hz, H-6' β); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ 41.0 (C-1), 49.4 (C-2), 197.4 (C-3), 125.7 (C-4), 164.0 (C-5), 77.9 (C-6), 133.4 (C-7), 130.4 (C-8), 73.7 (C-9), 20.9 (C-10), 18.9 (C-11), 23.1 (C-12), 24.1 (C-13), 101.3 (C-1'), 74.6 (C-2'), 76.9 (C-3'), 70.7 (C-4'), 76.9 (C-5'), 61.1 (C-6')。以上数据与文献[3]报道的 corchoionoside C 一致, 故确定化合物 2 的结构为 corchoionoside C。

化合物 3 白色针晶, (氯仿-甲醇), ESI-MS m/z : 294 [M-1]⁻, 591 [2M+1]⁺, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ 7.47 (3H, m, H-5, 6, 7), 7.61 (2H, m, H-4, 8), 5.94 (1H, s, H-2), 4.47 (d, J = 5.5 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ 118.7 (C-1), 66.6 (C-2), 133.8 (C-3), 127.4 (C-4), 129.0 (C-5), 129.6 (C-6), 129.0 (C-7), 127.4 (C-8), 101.1 (C-1'), 73.2 (C-2'), 76.5 (C-3'), 69.9 (C-4'), 77.5 (C-5'), 61.2 (C-6')。以上数据与文献[4]报道的野樱苷(prunasin)基本一致, 故确定化合物 3 的结构为野樱苷(prunasin)。

化合物 4 白色针晶, (氯仿-甲醇), ESI-MS m/z : 318 [M+Na]⁺, 613 [2M+Na]⁺, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ 7.47 (3H, m, H-5, 6, 7), 7.61 (2H, m, H-4, 8), 5.94 (1H, s, H-2), 4.47 (d, J = 5.5 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ 117.9 (C-1), 66.6 (C-2), 133.7 (C-3), 127.4 (C-4), 128.9 (C-5), 129.5 (C-6), 128.9 (C-7), 127.4 (C-8), 100.7

(C-1 δ), 73. 1(C-2 δ), 76. 5(C-3 δ), 69. 8(C-4 δ), 77. 3(C-5 δ), 61. 1(C-6 δ)。以上数据与文献[5] 报道的 sambunigrin 一致, 故确定化合物 4 的结构为 sambunigrin。

化合物 5 无定形粉末, ESI-MS m/z : 293[M + Na]⁺, 563[2M + Na]⁺, ¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ 3. 34 (1 H, dd, J = 7. 5, 9. 0 Hz, H-2), 3. 45 ~3. 68 (5H, m, H-3, 4, 5, 6), 4. 22 (1 H, dd, J = 7. 5 Hz, H-l), 4. 56 (1 H, d, J = 12. 0 Hz, H-l β), 4. 81 (1 H, d, J = 11. 5 Hz, H-l α), 7. 20 ~7. 37 (5 H-aryl, m); ¹³C-NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ 102. 2 (C-1 δ), 73. 6(C-2 δ), 76. 4 (C-3 δ or C-5 δ), 76. 5 (C-3 δ or C-5 δ), 69. 6 (C-4 δ), 61. 2 (C-6 δ), 70. 2 (C-benzylic), 127. 7, 128. 2, 127. 4, 127. 7, 128. 2, 138. 2 (C-aryl)。以上数据与文献[6] 报道的 benzyl-*D*-glucopyranoside 一致, 故确定化合物 5 的 benzyl-*D*-glucopyranoside。

化合物 6 无定形粉末, ESI-MS m/z : 427[M + H]⁺, 449[M + Na]⁺, ¹H-NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ 6. 20(1H, d, J = 9. 0 Hz, H-3), 7. 93(1H, d, J = 9. 5 Hz, H-4), 7. 48(1H, s, H-5), 6. 78(1H, s, H-8), 3. 11 (1H, d, J = 7. 0 Hz, H-1 α), 3. 26(1H, d, J = 7. 0 Hz, H-1 β), 4. 39(1H, d, J = 6. 5 Hz, H-2 δ), 1. 24 (3H, s, H-4 δ), 1. 12 (3H, s, H-5 δ), 4. 87(1H, d, J = 7. 0 Hz, 糖上端基氢); ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz) δ 163. 1(C-2), 112. 3(C-3), 144. 7(C-4), 125. 5 (C-5), 124. 0(C-6), 126. 5(C-7), 97. 2(C-8), 155. 0 (C-9), 111. 1(C-10), 29. 1(C-1 δ), 73. 5(C-2 δ), 89. 8 (C-3 δ), 23. 2(C-4 δ), 20. 7(C-5 δ), 96. 9(C-1 δ , 糖上端基碳), 76. 7(C-2 δ), 77. 0 (C-3 δ), 70. 3 (C-4 δ),

76. 9(C-5 δ), 61. 2(C-6 δ)。以上数据与文献[7] 报道的 (s)-pencedanol-7-O- β -*D*-glucopyranoside 一致, 所以确定化合物 6 的结构为(s)-pencedanol-7-O- β -*D*-glucopyranoside。

[参考文献]

[1] 刘华, 张东明, 罗永明. 江西道地药材江香薷化学成分研究[J] . 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(3): 56.

[2] Hao H, Han D S, Ming S W, et al. Phenolic compounds of Isodon oresbius[J] . Journal of Natural Products, 1996, 59 (11): 1079.

[3] Yoshikawa M, Shimada H, Saka M, et al. Medicinal foodstuffs. V. Moroheiya. (1): Absolute stereostructures of Corcho-ionosides A, B and C, histamine release inhibitors from the leaves of vietnamese corchorus olitorius L. (Tiliaceae)[J] . Chem Pharm Bull, 1997, 45(3): 464.

[4] 于明, 李铤. 黑果腺肋花楸幼苗的化学成分[J] . 沈阳药科大学学报, 2006, 23(7): 425.

[5] Jette C, Jerzy W J. Natural glycosides containing Allopyranose from the Passion Fruit Plant and Circular Dichroism of Benzaldehyde Cyanohydrin Glycosides[J] . Organic Letters, 2001, 14(3): 2193.

[6] Gabin Vie, David H G Crout. Synthesis of allyl and benzyl- β -*D*-glucopyranosides, and allyl- β -*D*-galactopyranoside from *D*-glucose or *D*-galactose and the corresponding alcohol using almond *P*-*D*-glucosidase[J] . Carbohydrate Research, 1995, 279: 315.

[7] Junichi K, Chieko O, Toru Ishikawa, et al. Coumarin glycosides of glehnia littoralis root and rhizoma[J] . Chem Pharm Bull, 1998, 46(9): 1404.

[责任编辑 顾雪竹]