

cm^{-1} ; 2 400 ~ 3 200 (COOH), 2 913, 2 845, 1 695 (CO), 1 459, 1 407, 1 294, 935, 720; ^1H NMR (CDCl_3 , δ): 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.26 (br. s, $\text{CH}_2 \times n$), 1.63 (2H, t, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 2.34 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, $-\text{CH}_2\text{COOH}$); EI-MS m/z : 给出分子

离子峰和典型的脂肪酸裂解碎片峰: 284 $[\text{M}]^+$, 60 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{OH}]^+$, 43 $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 57 $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 85 $[\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$, 73 $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]^+$, 115, 129, 143, 157, 171 $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{COOH}]^+$, 185, 213, 227……。根据以上数据鉴定化合物 V 为硬脂酸。

表 1 化合物 I 的 ^1H , ^{13}C NMR 和 IV 的 ^{13}C NMR 数据 (CDCl_3)

No	IV			No.	IV		
	δC	δC	δH		δC	δC	δH
1	37.57	37.80		22	34.33	34.42	
2	30.33	30.25		23	26.59	26.73	
3	78.25	79.79	3.86(1H, m)	24	46.17	46.25	
4	39.43	39.61		25	29.62	29.60	
5	141.03	141.25		26	19.47	19.52	0.81-0.91
6	121.93	121.76	5.27(1H, brs)	27	20.01	20.02	
7	32.24	32.30		28	23.51	23.57	0.81-0.91
8	32.16	32.18		29	12.22	12.25	0.81-0.91
9	50.47	50.58		glc			
10	36.44	37.00		1'	102.66	100.85	5.10(1H, d, 8.0 Hz)
11	21.36	21.45		2'	75.35	74.92	4.00(1H, m)
12	40.05	40.17		3'	78.62	78.08	4.47(1H, t, 7.5 Hz)
13	42.58	42.65		4'	71.82	71.74	4.00(1H, m)
14	56.94	57.05		5'	78.43	80.80	5.50(1H, t, 7.5 Hz)
15	24.57	24.62		6'	62.95	64.60	4.73(1H, dd, 11.5, 5.5 Hz) 4.94(1H, brd, 11.5 Hz)
16	28.58	28.61		1''		173.55	
17	56.38	56.52		2''		34.57	
18	12.04	12.09	0.65(3H, s)	3''		25.43	
19	19.47	19.35	0.81-0.91	4''-18''		29.71- 30.06	
20	36.44	36.49		19''		22.96	
21	19.08	19.14	0.99(3H, d, 6.0 Hz)	20''		14.27	0.81-0.91

参考文献:

- [1] 卢人道, 孙汉董, 欧乞针. 须药藤根的化学成分[J]. 药学学报, 1963, 10(11): 681-682.
- [2] Mahato S B, Kundu A P. ^{13}C NMR spectra of pentacyclic triterpenoids—a compilation and some salient features [J]. Phytochemistry, 1994, 37(6): 1517-1575.
- [3] Mahato S B, Sahu N P. Stereochemistry of triterpenoid trisac-

charide from *Centella asiatica*: X-ray determination of the structure of asiaticoside [J]. J Chem Soc, Perkin Trans, I, 1987; 1509-1515.

- [4] Kojima H, Sato N, Hatano A, et al. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(7): 2351-2355.

中药荆芥的单萜类化合物

杨帆¹, 张仁延¹, 陈江波, 杨崇仁^{2*}

(1. 上海华东师范大学 化学系, 上海 200062; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

摘要:目的 对传统中药荆芥 *Schizonepeta tenuifolia* (Benth.) Briq. 中的单萜类化学成分进行研究。方法 溶剂提取、柱层析分离纯化、光谱测定化学结构。结果 从中药荆芥的全草中分离得到 2 个新的和 3 个已知的单萜类化合物。结论 根据理化性质和光谱数据, 新化合物的结构鉴定为 3-羟基-4(8)-烯-对-薄荷烷-3(9)-内酯; 1,2-二羟基-8(9)-烯-对-薄荷烷。

收稿日期: 2000-11-24

作者简介:杨帆, 女, 陕西礼泉人, 理学博士, 副教授, 1990 年毕业于西北大学化学系, 分别于 1993 年和 1996 年在中国科学院兰州化学物理研究所获理学硕士和博士学位, 之后在中国药科大学药学院从事博士后研究工作, 1999 年至今在上海华东师范大学化学系有机教研室工作, 主要从事有机化合物合成、分离、结构鉴定等方面的研究工作。

* 联系人 Tel: (0871) 5223424

关键词: 荆芥; 唇形科; 单萜; 3-羟基-4(8)-烯-对-薄荷烷-3(9)-内酯和 1,2-二羟基-8(9)-烯-对-薄荷烷
中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2002)01-0008-04

Monoterpenoids from *Schizonepeta tenuifolia*

YANG Fan¹, ZHANG Ren-yan¹, CHEN Jiang-tao², YANG Chong-ren²

(1. Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China;

2. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents of *Schizonepeta tenuifolia* (Benth.) Briq. **Methods** The monoterpene constituents of *S. tenuifolia* were separated on silica gel column and their structures were elucidated by spectral. **Results** Two new compounds and three known compounds were obtained. **Conclusion** The new compounds were identified as 3-hydroxy-4(8)-ene-*p*-menthane-3(9)-lactone and 1, 2-dihydroxy-8(9)-ene-*p*-menthane.

Key words: *Schizonepeta tenuifolia* (Benth.) Briq.; Labiatea; monoterpene; 3-hydroxy-4(8)-ene-*p*-menthane-3(9)-lactone and 1, 2-dihydroxy-8(9)-ene-*p*-menthane

唇形科药材荆芥 *Schizonepeta tenuifolia* (Benth.) Briq. 为我国常用的传统中药,主产于我国北部地区,在南方一些省区,如:浙江、福建、四川、云南等地亦有种植。荆芥为芳香开窍药,具有解表散风、解热、止痛、消炎、止血和透疹的作用,用于感冒、头痛、麻疹、风疹和疮疡初起等症^[1]。其挥发油亦作为香料香精的原料。荆芥的挥发油成分^[2]、单萜类^[3-5]、黄酮类^[6]、以及苯丙酸类^[6]化合物等均有研究报告。本文报道从荆芥全草中分离到的新单萜类化合物。

荆芥全草的甲醇提取物悬浮于水中,依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取。氯仿萃取物反复进行硅胶柱层析得到化合物 I ~ III,正丁醇萃取物分离得到化合物 IV 和 V。

化合物 I 为无色片状晶体。EI-MS 谱显示分子离子峰 m/z 182 [$M(C_{10}H_{18}O_2)^+$] 和主要的碎片峰 m/z 154 [$M-CO$]⁺, 139 [$M-CO-Me$]⁺, 121 [$139-H_2O$]⁺。¹³CNMR 谱和 DEPT 谱给出 10 个碳原子的共振信号,其中有 2 个甲基(δ 8.0 和 21.4), 1 个含氧季碳(δ 105.4), 1 个羰基碳(δ 174.6), 2 个季碳(δ 121.6 和 δ 162.9)原子的化学位移,基本骨架符合薄荷烷型单萜化合物的结构特征。其中,1 个甲基碳的信号(δ 8.0)出现在高磁场范围,与典型的薄荷烷型单萜化合物有显著不同,提示该甲基可能受到强屏蔽作用而向高磁场位移,连接在 1 个 α,β -不饱和酮基的 α -位。含氧季碳原子(δ 105.4)的低磁场位移提示该碳上连接有羟基和内酯基。¹H-¹H 和 ¹³C-¹HCOSY 谱亦观察到各质子间偶合,以及各碳与质子间的相关信号。根据以上证据, I 的结构应为 3 β -

羟基-4(8)-烯-对-薄荷烷-3(9)-内酯(3 β -hydroxy-4(8)-ene-*p*-menthane-3(9)-lactone),为一新的天然单萜类化合物。

化合物 II 为淡黄色油状物。IR 谱在 3 420 cm⁻¹ 显示羟基吸收带。通过 EI-MS 和 ¹³CNMR 谱推定分子式为 C₁₀H₁₈O₂。¹³CNMR 谱和 DEPT 谱给出 10 个碳原子的共振信号,与化合物 I 一样,基本骨架符合薄荷烷型单萜化合物的结构特征。其中有 1 个叔羟基季碳(δ 71.4), 1 个仲羟基碳(δ 73.9), 以及 1 个环外二取代双键(δ 149.3, 108.9)。仲羟基碳上的质子化学位移和偶合常数(δ 3.59, dd, $J=2.5, 3.7$ Hz)提示该羟基位于 C-2 位上并为 α -构型。与类似的薄荷烷型单萜类化合物相比较,叔羟基应连接在 C-1 位上,且由于环外双键的影响,使 C-4 位的化学位移向高场位移 9.5 \pm 2.0。因此,化合物 II 的结构鉴定为 1,2-二羟基-8(9)-烯-对-薄荷烷[1,2-dihydroxy-8(9)-ene-*p*-menthane],亦为新的单萜类化合物。

化合物 I 和 II 的化学结构式见图 1。

1 仪器和材料

旋光仪为 J-20C polarimeter。IR 光谱仪型号

IR-450, KBr 压片。¹H 和 ¹³CNMR 谱用 Bruker spectropin A-400 波谱仪测定,以 TMS 为内标,在 CD₃OD, CDCl₃ 或 C₂D₅N 中测定;¹H-¹H 和 ¹³C-¹HCOSY NMR 谱使用 Bruker-500, 以 TMS 为内标,在 CD₃OD, CDCl₃ 或 C₂D₅N 中测定。FAB-MS 谱用 JAB-HS 质谱仪测定。裂叶荆芥全草采自云南

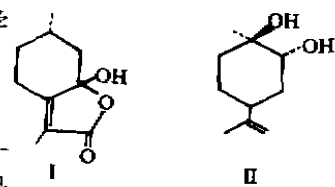


图 1 化合物 I 和 II 的化学结构式

省昭通县,由中国科学院昆明植物研究所李恒教授鉴定,植物标本存放于中国科学院昆明植物研究所标本室。

2 提取和分离

干燥的裂叶荆芥全草(10 kg)用甲醇回流提取。减压除去溶剂得棕色浸膏(950 g),悬浮于水中,用石油醚、氯仿、正丁醇相继萃取。其中,氯仿提取物(25 g)用硅胶柱层析(石油醚-乙酸乙酯洗脱)得到6个部分(Fr. I-VI)。Fr. I(石油醚-乙酸乙酯5:1洗脱部分)420 mg,丙酮重结晶得到化合物 I (250 mg)。Fr. II(石油醚-乙酸乙酯3:1洗脱部分)300 mg,经硅胶柱层析分离(石油醚-乙酸乙酯2:1洗脱部分)460 mg,经 TSK 和 Sephadex LH-20 柱层析纯化(20%甲醇洗脱),得化合物 II (15 mg)。正丁醇提取物经 D-101 大孔吸附树脂柱层析(80%甲醇洗脱)及硅胶柱层析(氯仿-甲醇-水 50:10:1 洗脱)分离,得到化合物 IV (30 mg)和 V (20 mg)。

3 化合物的鉴定

3-羟基-4(8)-烯-*p*-薄荷烷-3(9)-内酯(I):无色片状晶体。 $[\alpha]_D^{25} + 60.21^\circ$ (MeOH, c 0.68)。EI-MS m/z (%): 182 $[M(C_{10}H_{14}O_3)]^+$ (22), 154 $[M-CO]^+$ (100), 139 $[M-CO-Me]^+$ (61), 121 $[139-H_2O]^+$ (23), 109 (56)。 1H NMR (CD_3OD) δ : 1.94 (1H, m, H-1), 1.17 (dd, $J=12.4, 12.6$ Hz, H-2b), 2.30 (1H, m, H-2a), 2.32 (1H, m, H-5a), 2.72 (1H, tdd, $J=1.9, 2.2, 13.7$ Hz, H-5b), 1.00 (1H, dd, $J=4.1, 12.8$ Hz, H-6), 0.96 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-7), 1.76 (3H, d, $J=1.6$ Hz, H-10)。 ^{13}C NMR (CD_3OD) δ : 30.5 (C-1), 47.1 (C-2), 105.4 (C-3), 162.9 (C-4), 25.2 (C-5), 36.1 (C-6), 21.4 (C-7), 121.6 (C-8), 174.6 (C-9), 8.0 (C-10)。

1,2-二羟基-8(9)-烯-*p*-薄荷烷(II):淡黄色油状物。EI-MS m/z (%): 170 $[M(C_{10}H_{18}O_2)]^+$ (8), 152 $[M-H_2O]^+$ (38), 134 $[152-H_2O]^+$ (53), 125 (48), 109 (64)。HNMR ($CDCl_3$) δ : 1.22 (3H, s, H-7), 1.69 (3H, s, H-10), 1.88 (1H, tdd, $J=2.6, 2.8, 2.9$ Hz, H-4), 3.59 (1H, dd, $J=2.5, 3.7$ Hz, H-2), 4.69 (2H, brs, H-9)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ : 71.4 (C-1), 73.9 (C-2), 34.0 (C-3), 37.5 (C-4), 26.2 (C-5), 33.7 (C-6), 26.5 (C-7), 149.3 (C-8), 108.9 (C-9), 21.0 (C-10)。

化合物 III: EI-MS 谱给出分子离子峰 m/z 185 $[M+H]^+$ 和碎片离子峰 169 $[M-Me]^+$ 和 151 $[169-H_2O]^+$, 分子式推定为 $C_{10}H_{16}O_3$ 。 1H NMR 谱示有

3个甲基 [δ 1.14 (3H, d, $J=6.2$ Hz), δ 1.40 (6H, s)] 和 1个 α, β -不饱和羰基上的 β -烯氢质子 [δ 6.87 (1H, d, $J=1.6$ Hz)] 信号。质谱碎片峰 m/z 59 亦表明羟基异丙基的存在。各项光谱数据均与已知的荆芥二醇(schizonodiol) (6,8-二羟基-4-薄荷烯-3-酮) 相符合^[3]。

化合物 IV: EI-MS 谱给出分子离子峰 m/z 349 $[M(C_{15}H_{28}O_5)+H]^+$, 主要碎片离子峰 m/z 187 $[M-162+H]^+$ 和 169 $[187-H_2O]^+$ 。 1H 和 ^{13}C NMR 谱表明分子中有 1 个对-薄荷烷型单萜醇单元和 1 个 β -D-葡萄糖吡喃糖基。薄荷烷醇骨架上 1 个羰基 (214.2, C-3) 和 2 个连接羟基的碳 [73.4 (C-8), 76.3 (C-9)] 的化学位移, 提示苷元部分的结构为 8,9-二羟基-对-薄荷-3-酮。而且, C-9 的化学位移明显向低场位移 (δ 76.3), 表明糖基应连接在 C-9 位。与已知的荆芥苷 E (schizonepetoside E) (8,9-二羟基-对-薄荷-3-酮-9-O- β -葡萄糖吡喃糖苷) 相比较, ^{13}C 和 1H NMR 谱数据基本吻合^[1]。

化合物 V: FAB-MS 给出准分子离子峰 m/z 369 $[M+K]^+$, 353 $[M+Na]^+$ 和 331 $[M(C_{16}H_{26}O_7)+H]^+$, 碎片离子峰 m/z 169 $[M-161]^+$ 和 151 $[169-H_2O]^+$ 。IR 谱示有羟基和羰基吸收 (3 370 (OH), 1 708 (C=O) cm^{-1})。 1H 和 ^{13}C NMR 谱表明 V 亦为薄荷烷型单萜配糖体类化合物, 但较化合物 IV 少 1 个分子水 (H_2O), 且 C-9 位向高磁场位移 δ 3.6, 同时, 糖基部分的 C-2 位向低磁场位移 5.2。而且, C-1', C-3' 和 C-5' 位分别向高场位移 δ 5.3, 4.4 和 3.2。提示 β -D-葡萄糖吡喃糖基的 C-2' 位薄荷烷型单萜醇的 C-9 位羟基脱去一个分子的水缩合形成氧桥。因此, 化合物 V 的结构中应含有二氧六环的结构单元。以上结果, 与已知的荆芥苷 B (schizonepetoside B) 完全相符合^[5]。

致谢: 本所仪器室在 NMR, IR 和 MS 等仪器测试方面给予的帮助。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 第1版. 上海: 上海人民出版社, 1979.
- [2] 杨智莲, 阎吉昌, 张殊佳, 等. 荆芥挥发油化学成分的研究[J]. 中草药, 1996, 27(7): 396-397.
- [3] Oshima Y, Takata S, Hikino H. Schizonodiol, schizonol, and schizonepetosides D and E, monoterpenoids of *Schizonepeta tenuifolia* [J]. Planta Med, 1989, 55(2): 179-180.
- [4] Kubo M, Sasaki H, Endo T, et al. The constituents of *Schizonepeta tenuifolia* Briq. 1. Structure of a new monoterpene glucoside, schizonepetoside C [J]. Chem Pharm Bull, 1986, 34(8): 3097-3101.
- [5] Sasaki H, Taguchi H, Endo T, et al. The constituents of *Schizonepeta tenuifolia* Briq. 1. Structure of two new

- monoterpene glucosides, schizonepetoside A and B [J].
Chem Pharm Bull, 1981, 29(6):1636-1643.
- [6] Munehito M, Michihide K, Yuji S, *et al*. Phenylpropenoic acid derivatives as antiinflammatory agent and its isolation

from *Schizonepeta tenuifolia* [P]. Japan Kokai Tokkyo Koko JP 02, 306, 970 [90, 306, 9701 (Cl. C 07D307/86) 20 Dec. 1990, Appl. 69/127,488, 19 Mzy 1989, spp].

Chemical Constituents of *Pueraria peduncularis*

ZHANG Xiao-rong, WANG Ming-kui, PENG Shu-lin, LIU Fa-qiang, DING Li-sheng

(Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu Sichuan 610041, China)

Abstract: **Object** To investigate the chemical constituents from the stem of *Pueraria peduncularis* (Grah. ex Benth.) Benth. **Methods** The constituents were isolated on silica gel column chromatography. Their structures were elucidated by chemical and spectroscopic evidence. **Results** Ten compounds were confirmed as 3-O-[β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 3)- β -D-6-O-methyl-glucuronopyranosyl]-3 β , 15 α , 23-trihydroxy-olean-12-en-16-one (I), daidzein (II), genistein (III), daidzin (IV), genistin (V), 3 β , 15 α -dihydroxy-olean-12-en-16-one (VI), lupeol (VII), betulinic acid (VIII), α -spinasterol-glucopyranoside (IX) and α -spinasterol (X). **Conclusion** Compound I exhibited antimicrobial activity against *Aspergillus niger*. Compounds II ~ X were first isolated from this plant.

Key words: *Pueraria peduncularis* (Grah. ex Benth.) Benth; chemical constituent; *Aspergillus niger*

葛根的化学成分研究

张晓蓉, 王明奎, 彭树林, 刘发强, 丁立生

(中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

摘要: **目的** 从豆科葛属植物云南葛藤 *Pueraria peduncularis* 中分离得到 10 个化合物。 **方法** 通过波谱和化学方法分别进行鉴定。 **结果** 它们的化学结构为: 3-O-[β -D-吡喃葡萄糖(1 \rightarrow 3)- β -D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯苷]-3 β , 15 α , 23-三羟基齐墩果-12-烯-16-酮 (I), 大豆素 (II), 染料木素 (III), 大豆苷 (IV), 染料木苷 (V), 3 β , 15 α -二羟基齐墩果-12-烯-16-酮 (VI), 羽扇醇 (VII), 梓木酸 (VIII), α -菠甾醇葡萄糖苷 (IX) 和 α -菠甾醇 (X)。 **结论** 化合物 I 对黑曲霉具有抑制活性。

关键词: 云南葛藤; 化学成分; 黑曲霉

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)01-0011-04

We have reported^[1] two new triterpenoids and one known compound obtained from the stem of *Pueraria peduncularis* (Grah. ex Benth.) Benth. (Leguminosae) after acid hydrolysis. In the present study, ten compounds from the methanolic extract of the stem of this plant have been investigated, and compound I showed antimicrobial activity against *Aspergillus niger*.

1 Results and discussion

The HRFABMS of I gave a [M-H]⁻ ion at m/z 823.452 9, in agreement with the molecular formula C₄₃H₅₈O₁₅ (calcd for C₄₃H₅₇O₁₅ m/z

823.448 0). The IR spectrum showed the absorption bands of hydroxyl and carbonyl groups at 3 419, 1 744 and 1 701 cm⁻¹. In the ¹HNMR and ¹³CNMR spectra of I, the presence of seven quaternary carbon atoms and the chemical shifts of C-12 at δ 125.8 and C-13 at δ 142.0 were characteristic of a Δ^{12} -oleanene skeleton. Acid hydrolysis of I gave aglycone Ia, whose ¹HNMR and ¹³CNMR signals were identical with those of 3 β , 15 α , 23-trihydroxy-olean-12-en-16-one^[1]. Glucose and methyl glucuronate were identified by TLC. The EIMS of acetylated I showed fragment ion at m/z