

齿苞筋骨草的化学成分研究

李 波 郑传痴 林中文 孙汉董

(中国科学院昆明植物研究所植物化学研究室 昆明 650204)

摘 要 从齿苞筋骨草(*Ajuga lupulina* var. *Major*)中分离出 5 个化合物。通过光谱数据分析鉴定为: 6-去乙酰筋骨草素 IV (6-deacetyl ajugarin IV)、香草酸(vanillic acid)、木犀草素(luteolin)、8-乙酰爪钩草甙(8-acetyl harpagide)和木犀草素-7-O-葡萄糖甙(luteolin-7-O-glucopyranoside)。

关键词 齿苞筋骨草, 化学成分

齿苞筋骨草(*Ajuga lupulina* Maxim. var. *Major* Diels)系唇形科筋骨草属草本植物。主要分布于我国四川西部和西南部, 以及云南西北部, 在藏语中称其为森地尔摸, 全草入药, 在云南藏区全草用于治疗急性热病、流脑^[1]。其化学成分研究未见报道。迄今从筋骨草属植物中分离得到的化学成分主要有: neo-clerodane 型二萜, 植物蜕皮激素及环烯醚萜甙等, 其中的一些化合物具有昆虫拒食及昆虫蜕皮抑制活性, 是植物中主要苦味成分。本文报道从齿苞筋骨草的乙醇抽提物中分离得到 5 个单体化合物: 6-去乙酰筋骨草素 IV (6-deacetyl ajugarin IV, 1)、香草酸(vanillic acid, 2)、木犀草素(luteolin, 3)、8-乙酰爪钩草甙(8-acetyl harpagide, 4)、木犀草素-7-O-葡萄糖甙(luteolin-7-O-glucopyranoside, 5)。

1 实验部分

1.1 实验仪器

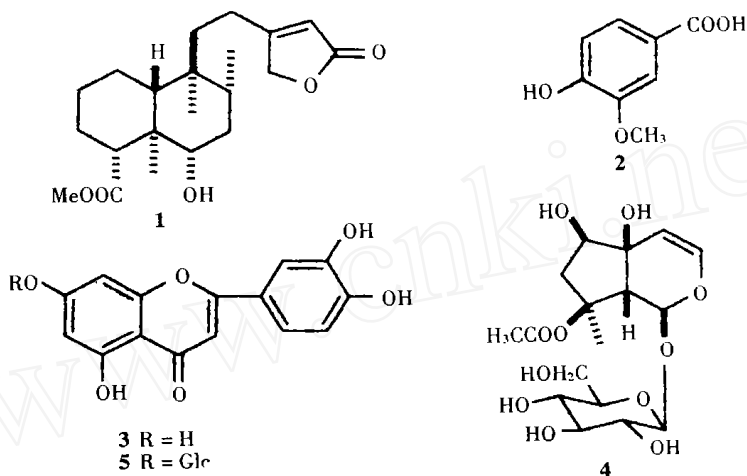
XRC-1 型显微熔点测定仪(未校正); 核磁共振谱用 Bruker AM-400 型仪测定, TMS 为内标; 质谱用 VG Autospec-3000 型质谱仪测定; 硅胶薄板及柱层析硅胶为青岛海洋化工厂出品。

1.2 提取与分离

齿苞筋骨草采自云南丽江。干燥全草 1.8 kg 粉碎后用 EtOH 回流提取三次, 提取液浓缩后得浸膏 584 g, 水稀释后分别用石油醚、醋酸乙酯及正丁醇萃取。醋酸乙酯部分用 MCl gel CHP20P 柱脱色, 甲醇洗脱得甲醇部分 36 g, 上硅胶柱层析, 用石油醚-醋酸乙酯进行梯度洗脱得 6-去乙酰筋骨草素 IV (176 mg)、香草酸(96 mg)和木犀草素(22 mg)。正丁醇部分上硅胶柱层析, 用 CHCl₃-MeOH 梯度洗脱得 8-乙酰爪钩草甙(186 mg)和木犀草素-7-O-葡萄糖甙(1.25 g)。

1.3 化合物结构鉴定

1.3.1 6-去乙酰筋骨草素 IV (1): 无色块状结晶(EtOAc), mp. 211~ 213 °C, EIMS m/z (%): 364 (M^+ , 4), 347 (7), 332 (58), 218 (54), 175 (52), 121 (54), 111 (75), 98 (79), 81 (75), 69 (72)。FABMS m/z : 457 ($M + H + Gly$)⁺, 365 ($M + H$)⁺。¹H NMR (CDCl₃) δ 5.80 (1 H, s, H-14), 4.70 (2 H, d, 1.2, 2H-16), 3.60 (3 H, s, OCH₃), 3.46 (1 H, dd, 4.4, 10.9, H-6), 2.10 (dd, 1 H,



3. 2, 12. 7, H-4), 1. 07 (3 H, s, Me-18), 0. 97 (1 H, dd, 2. 8, 11. 6, H-10), 0. 80 (3 H, d, 6. 3, Me-20), 0. 72 (3 H, s, Me-19); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 20. 8 (1), 25. 5 (2), 26. 0 (3), 56. 0 (4), 44. 2 (5), 77. 9 (6), 36. 3 (7), 35. 0 (8), 38. 6 (9), 48. 6 (10), 35. 2 (11), 22. 0 (12), 170. 2 (13), 115. 3 (14), 173. 9 (15), 72. 9 (16), 176. 6 (17), 9. 4 (18), 17. 7 (19), 15. 5 (20), 51. 5 (OCH_3). 以上光谱数据和文献报道值一致^[2]。

1. 3. 2 香草酸(2): 无色针晶(CHCl_3 -acetone), mp. 177~ 179 , E M S m/z (%): 168 (M^+ , 100), 153 (83), 125 (40), 108 (12), 97 (70), 79 (21), 63 (18), 55 (10). FABM S m/z : 169 ($\text{M} + \text{H}$) $^+$, 261 ($\text{M} + \text{H} + \text{Gly}$) $^+$. ^1H NMR (CDCl_3 - CD_3OD) δ 7. 56 (1 H, dd, 1. 8, 8. 4, H-6), 7. 48 (1 H, d, 1. 8, H-2), 6. 83 (1 H, d, 8. 2, H-5), 3. 85 (3 H, s, OCH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 - CD_3OD) δ 121. 9 (1), 112. 4 (2), 150. 5 (3), 146. 5 (4), 114. 3 (5), 124. 6 (6), 168. 9 (7), 55. 9 (OCH_3). 以上光谱数据和文献报道值一致^[3]。

1. 3. 3 木犀草素(3): 黄色针晶(MeOH), mp. 329~ 331 , E M S m/z (%): 286 (M^+ , 100), 270 (14), 258 (21), 153 (42), 134 (19), 85 (17), 79 (29), 69 (22). FABM S m/z : 287 ($\text{M} + \text{H}$) $^+$, 379 ($\text{M} + \text{H} + \text{Gly}$) $^+$. 以上光谱数据及薄层层析对照和已知标准品木犀草素一致。

1. 3. 4 8-乙酰爪钩草甙(4): 白色绒毛状结晶(CHCl_3 - MeOH), mp. 150~ 152 , E M S m/z (%): 209 (10), 184 (27), 167 (46), 149 (48), 138 (34), 113 (36), 97 (96), 73 (100), 60 (94). FABM S m/z : 407 ($\text{M} + \text{H}$) $^+$, 499 ($\text{M} + \text{H} + \text{Gly}$) $^+$. ^1H NMR (CD_3OD) δ 6. 38 (1 H, d, 6. 4, H-3), 6. 06 (1 H, s, H-1), 4. 90 (1 H, dd, 1. 5, 6. 4, H-4), 4. 58 (1 H, d, 7. 88, H-1'), 2. 85 (1 H, s, H-9), 2. 16 (1 H, d, 15. 2, H-7 β), 2. 00 (3 H, s, OAc), 1. 94 (1 H, dd, 4. 5, 15. 2, H-7 α), 1. 45 (3 H, s, Me-10); ^{13}C NMR (CD_3OD) δ 94. 7 (1), 143. 8 (3), 107. 1 (4), 73. 3 (5), 77. 7 (6), 46. 1 (7), 88. 6 (8), 55. 7 (9), 22. 5 (10), 22. 2 (OAc), 173. 2 (OAc), 99. 9 (1'), 74. 6 (2'), 77. 8 (3'), 71. 8 (4'), 78. 2 (5'), 63. 0 (6'). 以上光谱数据和文献报道值一致^[4]。

1. 3. 5 木犀草素-7-O-葡萄糖甙(5): 鲜黄色粉末, mp. 191~ 193 , E M S m/z (%): 448 (M^+ , 1), 300 (31), 286 (84), 270 (42), 168 (37), 144 (47), 114 (38), 98 (52), 85 (49), 73 (95), 60 (100). FABM S m/z : 449 ($\text{M} + \text{H}$) $^+$, 541 ($\text{M} + \text{Gly} + \text{H}$) $^+$, 643 ($\text{M} + 2\text{Gly} + \text{H}$) $^+$. 以上光谱数据及薄层层析对照和已知标准品木犀草素-7-O-葡萄糖甙一致。

致谢 全部光谱由本所仪器分析组测定。

参考文献

- 1 江苏省植物研究所等编. 新华本草纲要(第一册). 上海科技出版社, 1988, 426
- 2 H. Shinomura, Y. Sashida, K. Ogawa Neo-clerodane Diterpenes from *Ajuga decumbens* *Chem. Pharm. Bull.*, 1989, 37: 996
- 3 王明安, 张惠迪, 陈耀祖. 藏药忽布筋骨草化学成分的研究. 兰州大学学报(自然科学版), 1991, 27: 93
- 4 Y. Takeda, S. Tsuchida, T. Fujita Four New Iridoid Glucoside *p*-Coumaroyl Esters from *Ajuga decumbens* *Phytochemistry*, 1987, 26: 2303

CHEMICAL STUDIES OF *AJUGA LUPULINA* VAR. *MAJOR*

Li Bo, Zheng Chuanchi, Lin Zhongwen, Sun Handong

(Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract Five compounds were isolated from *Ajuga lupulina* var. *Major*. Their structures were elucidated as 6-deacetyl ajugarin IV (1), vanillic acid (2), luteolin (3), 8-acetyl harpagide (4), and luteolin-7-O-glucopyranoside (5), on the basis of NMR and MS spectral methods

Key words *Ajuga lupulina* var. *Major*, chemical constituent

中国科学院新药开发基金管理委员会

为了充分利用我院在新药研究方面的优势, 促进和支持我院的新药开发, 由中国科学院高新技术研究与发展局和成都地奥制药集团有限公司共同筹集了“中国科学院新药开发基金”, 并于 1993 年 9 月成立了“中国科学院新药开发基金管理委员会”。“基金会”代表科学院负责新药基金的管理。该基金用以扶持我院有市场前景的医药开发项目。“基金会”作为“新药开发基金”的审批机构, 具有基金审批的最终决策权。“基金会”由七名委员组成, 下设办公室, 该办公室作为新药开发基金管理委员会的办事机构, 在委员会领导下, 负责接纳项目申请, 进行形式审查, 提出初选意见, 组织专家评审, 代表基金会管理经费, 签订合同并对批准项目进行跟踪管理等职责。新药开发基金会办公室设在中科院成都地奥制药公司, 全年接纳项目申请。

地 址: 四川成都高新技术开发区工业园内 680 信箱

邮 编: 610041 电话: 028—2900658 联系人: 周正质