

## 半枝莲中二萜内酯和黄酮化合物的分离和鉴定

朱品业

刘国樵

(广州市药品检验所, 广州 510160)

(广州市医药工业研究所, 广州 510240)

**Isolation and identification of the diterpenoid and flavone in *Scutellaria barbata* D. Don** Zhu Pin-Ye (Guangzhou Institute for Drug Control, Guangzhou, 510160), Liu Guo-Qiao (Guangzhou Institute of Pharmaceutical Industry, Guangzhou, 510240), *J. Plant Resour. & Environ.* 1993, 2(4): 63~64  
Two compounds were isolated from the herb of *Scutellaria barbata* D. Don., On the basis of their chemical properties and spectral data (MS, UV, IR,  $^1\text{H}$ NMR and  $^{13}\text{C}$ NMR), they were identified as neo-andrographolide ( $\text{S}_1$ ), wogonin ( $\text{S}_2$ ). Compound  $\text{S}_1$  was obtained for the first time from this species.

**关键词** 半枝莲; 汉黄芩素; 新穿心莲内酯; 分离鉴定

**Key words** *Scutellaria barbata* D. Don; wogonin; neo-andrographolide; isolation and identification

半枝莲(*Scutellaria barbata* D. Don)为唇形科黄芩属植物,全草入药,具有清热解暑,化痰利尿,消肿止痛和抗癌等功效<sup>[1]</sup>。国内学者<sup>[2]</sup>报道从全草中分得红花素(carthamidin)、异红花素(isocarthamidin)、印黄芩甙(scutellarin)、 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)、硬脂酸(stearic acid)和生物碱。台湾学者<sup>[4]</sup>从中分离得汉黄芩素(wogonin)、5-羟基-7,8-二甲氧基黄酮(5-hydroxy-7,8-dimethoxyflavone)、半枝莲素(Rivularin)。我们从全草的乙醇提取液中分得两个化合物,经鉴定为汉黄芩素、新穿心莲内酯,该内酯在本植物中属首次发现。

### 实 验 部 分

微量熔点测定仪(熔点未经校正)。岛津 UV-260 紫外光谱仪。日立-285型红外光谱仪。2AB-HS 质谱仪。FX-90核磁共振谱仪。

#### 1. 提取及分离

取半枝莲全草,粉碎成粉末,用90%乙醇在水浴上回流提取3次,合并提取液,回收乙醇至流浸膏状,置冰箱中放置一周,有多量针状结晶析出,过滤,针状结晶用水洗涤后抽滤,结晶体用无水乙醇重结晶多次,得结晶  $\text{S}_1$ 。滤液浓缩成稠膏用醋酸乙酯提取3次,合并醋酸乙酯提取液,用5%碳酸氢钠液萃取,分取碳酸氢钠溶液。用稀盐酸调节 pH 5~6后,用乙醚提取,回收尽乙醚,残渣用无水乙醇重结晶多次,得结晶  $\text{S}_2$ 。

#### 2. 结构测定

(1) 新穿心莲内酯  $\text{S}_1$ , 无色针状结晶<sup>[6,7]</sup>, Kedde's 试剂反应呈阳性,熔点 174.5~175°C,  $\text{UV} \lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  nm: 205, IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{cm}^{-1}}$ : 3450, 2950, 1750, 1642, 1215, 1078, 910.  $^1\text{H}$ NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm: 7.44(1H, br.), 4.87(3H, br.), 4.59(1H, s, br.), 1.14~5.15(m.), 0.96(3H, s), 0.63(3H, s)。

Tab 1  $^{13}\text{C}$ NMR, DEPT- $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) spectral data of compound  $\text{S}_1$  (8)

| Carbon | $\delta$ ppm | Carbon | $\delta$ ppm | Carbon | $\delta$ ppm | Carbon | $\delta$ ppm | Carbon | $\delta$ ppm | Carbon | $\delta$ ppm | Carbon | $\delta$ ppm |
|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|
| 1      | 38.8         | 5      | 56.1         | 9      | 56.6         | 13     | 133.6        | 17     | 106.6        | 1'     | 104.7        | 4'     | 71.4         |
| 2      | 19.0         | 6      | 24.4         | 10     | 38.3         | 14     | 145.8        | 18     | 27.9         | 2'     | 74.8         | 5'     | 77.6         |
| 3      | 36.1         | 7      | 38.4         | 11     | 21.9         | 15     | 70.7         | 19     | 72.3         | 3'     | 78.1         | 6'     | 62.4         |
| 4      | 39.5         | 8      | 147.5*       | 12     | 24.7         | 16     | 174.7        | 20     | 21.9         |        |              |        |              |

\* 该峰在  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$  为溶剂中与  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$  峰重叠, 此数据为  $\text{DMSO-d}_6$  为溶剂测得值。

$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  ppm: 174.01, (s), 147.5(s), 146.7(d), 132.2(s), 106.5(t), 103.4(d), 76.8(d), 76.5(d), 73.5(d), 70.9(t), 70.3(t), 70.1(d), 61.1(t), 55.7(d), 55.4(d), 42.3~36.7(溶剂峰), 35.7(t), 27.5(q), 23.9(2xt), 21.4(t), 18.4(t), 15.0(q)。

FAB-MS( $m/z$ ): 481( $\text{M}^+$ ), 319(基峰), 301, 289, 287, 205, 191, 189, 97。

(2) 汉黄芩素  $\text{S}_2$ , 橙黄色针状结晶<sup>(3)</sup>, 熔点195.5~196.5 $^\circ\text{C}$ 。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  nm: 243(sh.), 274.5, 343(sh.)。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm: 241.3(sh.), 264.7(sh.), 283.7, 370.7, UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3}$  nm: 252.9(sh.), 284.3, 292.3, 331.1, 401.3。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}}$  nm: 265.5(sh.), 283.1, 352.5。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{AlCl}_3+\text{HCl}}$  nm: 252.3(sh.), 284.9, 292.1, 328.5, 400.7。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}+\text{NaOAc}+\text{H}_3\text{BO}_4}$  nm: 273.7, 352。

IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3345, 1660, 1615, 1585, 1500, 1460, 1360, 1280, 860, 840, 790, 770。

$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 4.05(3H, S-OCH<sub>3</sub>), 6.45(1H, S, C<sub>6</sub>-H), 6.50(1H, S, 重水交换, 消失, C<sub>7</sub>-OH), 6.69(1H, S, C<sub>5</sub>-H), 7.52~7.98(5H, m, A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>-H), 12.50(1H, S, C<sub>6</sub>-OH)。

### 参 考 文 献

- 1 江苏新医学院编, 中药大辞典, 上册, 上海人民出版社, 上海, 783页。
- 2 向仁德, 郑今芳, 姚志成等, 1982; 中草药 13(8): 9~12。
- 3 朱品业, 刘国樵, 1984; 中草药 15(8): 39~40。
- 4 Chou C J, 1978; 台湾药学杂志 30(1): 36~44。
- 5 Breitmaier E, W Voeller, 1978;  $^{13}\text{C}$ NMR Spectroscopy。
- 6 Chan W R, D R Taylor, C R Willis et al, 1971; *Tetrahedron* 27(20): 5081~5091。
- 7 Fujita T, R Fujitani, Y Takeda et al, 1984; *Chem. Pharm. Bull.* 32(6): 2117~2125。

(责任编辑: 管晓春)

### 国际植物园协会亚洲分会第二次会议

将于1994年在印度尼西亚召开

国际植物园协会亚洲分会第二次会议(The Association of Botanical Gardens-Asian Division Second Conference of International Association of Botanical Gardens-Asian Division)将于1994年6月6~9日在印度尼西亚雅加达附近塞尔彭(Serpong)的塞尔彭植物园(Serpong Botanical Garden)举行。会议将讨论亚洲植物园在生物多样性研究、保护和利用的新进展。注册费250美元, 其他有关事宜见会议的第一轮通知, 第一轮通知的回执要求于1994年1月1日前寄达大会秘书处(地址: Second Conference of International Secretariat, c. o. Komisi Pelestarian Plasma Nutfah Nasional Jalan Merak 3, Bogor, Indonesia)。有兴趣参加会议者, 可向大会秘书处或南京中山植物园索取第一轮通知。会议的第二轮通知将于1994年1月根据第一轮通知回执寄发。国际植物园协会亚洲分会第一次会议(分会成立暨学术讨论会)是1991年在日本东京召开的。