

半枝莲地上部分的化学成分

邱佳, 秦民坚^①, 唐楠

(中国药科大学中药资源学研究室 教育部现代中药研究重点实验室, 江苏 南京 210038)

On chemical constituents in above-ground part of *Scutellaria barbata* QIU Jia, QIN Min-jian^①, TANG Nan (Key Laboratory of Modern Traditional Chinese Medicines of Ministry of Education, Department of Resources Science of Traditional Chinese Medicines, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2009, 18(1): 91-93

Abstract: Thirteen compounds were isolated from dry above-ground part of *Scutellaria barbata* D. Don and their structures were identified. These compounds are *p*-hydroxybenzaldehyde (I), *p*-coumaric acid (II), hydroxyhydroquinone (III), hispidulin (IV), 5, 7, 4'-trihydroxy-8-methoxyflavone (V), apigenin (VI), luteolin (VII), apigenin-5-O- β -D-glucopyranoside (VIII), scutellaric acid (IX), stigmasta-5,22-dien-3-O- β -D-glucopyranoside (X), barbatin C (XI), β -sitosterol (XII) and daucosterol (XIII). Compound VIII is isolated from *Scutellaria* L. for the first time, and compound III and compound X are isolated from *S. barbata* for the first time.

关键词: 半枝莲; 化学成分; 结构鉴定

Key words: *Scutellaria barbata* D. Don; chemical constituent; structural identification

中图分类号: R284.1; Q946.8 文献标志码: A 文章编号: 1004-0978(2009)01-0091-03

半枝莲(*Scutellaria barbata* D. Don)为唇形科(Labiatae)黄芩属(*Scutellaria* L.)植物,其干燥全草可入药,具有清热解毒、利尿消肿的功效,用于治疗疮痍肿毒、蛇虫咬伤、肝炎及肝肿大等症。半枝莲主要含黄酮、新克罗烷型二萜、多糖、甾体及有机酸类化合物^[1];半枝莲的抗肿瘤和抗癌疗效明显^[2],常用于肝癌、肺癌及胃癌等癌症的防治,但其抗癌机制尚不明确。为了进一步开发利用半枝莲这一药用植物资源,寻找与其药理活性相吻合的有效成分,作者对半枝莲地上部分的化学成分进行了系统的研究。

1 材料和方法

1.1 材料

供试半枝莲采自河南确山,取地上部分于通风处阴干后备用。原植物由中国药科大学中药学院秦民坚教授鉴定,凭证标本存放于中国药科大学中药资源学研究室。

所用仪器:X-4型显微熔点测定仪(上海精密仪器有限公司,温度未校正)、Bruker ACF-500核磁共振仪(德国Bruker公司)及Agilent 1100 MSD Trap电喷雾质谱仪(美国Agilent公司)。实验用薄层和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂产品,所用试剂均为分析纯。

1.2 方法

称取干燥的半枝莲地上部分10 kg,粉碎后用体积分数

75%的乙醇加热回流提取3次,减压回收乙醇,所得浸膏依次用石油醚、乙酸乙酯及正丁醇反复萃取,得到极性不同的3个部分;分别经过硅胶柱、聚酰胺柱及Sephadex LH-20柱反复分离纯化,从乙酸乙酯部分(168 g)得到化合物I、III、IV、V、IX、X、XI和XII,从正丁醇部分(65 g)得到化合物II、VI、VII、VIII和XIII。

采用MS及NMR等方法鉴定化合物I~XIII的结构。

2 结果

化合物I:白色针晶(丙酮),mp:111℃~113℃。¹H-NMR(CD₃COCD₃, 300 MHz) δ : 9.86(1H, s, -CHO), 9.37(1H, s, -OH), 6.99(2H, d, J = 8.6 Hz, H-3, H-5), 7.79(2H, d, J = 8.7 Hz, H-2, H-6)。以上数据与文献[3]报道一致,所以鉴定此化合物为对羟基苯甲醛(*p*-hydroxybenzaldehyde)。

化合物II:淡黄色针晶(甲醇),ESI-MS m/z : 163[M-H]⁻。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ : 12.18(1H, brs), 9.93(1H, brs), 6.27(1H, d, J = 15.8 Hz, H- α), 7.57(1H, d, J = 15.8 Hz, H- β), 6.78(2H, d, J = 8.6 Hz, H-3,5), 7.47(2H, d, J = 8.6 Hz, H-2,6)。以上数据与文献[4]报道一致,故鉴定此化合物为对-香豆酸(*p*-coumaric acid)。

收稿日期: 2008-07-28

作者简介: 邱佳(1984—),女,江苏南通人,硕士,研究方向为药用植物种质资源与质量相关性研究。

^①通讯作者 E-mail: minjianqin@sina.com

化合物 III: 白色晶体(甲醇), mp: 140 °C ~ 142 °C。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ: 7.26 (1H, dd, *J* = 8.1 Hz, 2.0 Hz, H-5), 7.23 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2), 6.90 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-6), 9.70 (3H, brs)。以上数据与文献[5]报道基本一致, 所以鉴定此化合物为羟基氢醌(hydroxyhydroquinone)。

化合物 IV: 淡黄色针晶(甲醇), mp: 281 °C ~ 283 °C。ESI-MS *m/z*: 301 [M + H]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 6.76 (1H, s, H-3) 为黄酮 3 位氢特征信号, 6.00 (1H, s, H-8), 13.07 (1H, s, 5-OH), 10.71 (1H, brs, 7-OH), 10.35 (1H, brs, 4'-OH), 7.91 (2H, d, *J* = 7.0 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, *J* = 7.0 Hz, H-3', 5') 为 B 环 AA'BB' 耦合系统, 3.75 (3H, s, -OCH₃)。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz) δ: 163.9 (C-2), 102.4 (C-3), 182.1 (C-4), 152.8 (C-5), 131.4 (C-6), 157.2 (C-7), 94.2 (C-8), 152.4 (C-9), 104.1 (C-10), 121.2 (C-1'), 128.4 (C-2'), 116.0 (C-3'), 161.2 (C-4'), 116.1 (C-5'), 128.5 (C-6')。上述数据与文献[6]报道一致, 所以鉴定此化合物为 5, 7, 4'-三羟基-6-甲氧基黄酮(5, 7, 4'-trihydroxy-6-methoxyflavone), 即粗毛豚草素(hispidulin)。

化合物 V: 淡黄色针晶(甲醇), mp: 299 °C ~ 301 °C。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 6.80 (1H, s, H-3) 为黄酮 3 位氢特征信号, 6.28 (1H, s, H-6), 12.63 (1H, s, 5-OH), 10.48 (2H, brs, 7, 4'-OH), 7.92 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, H-2', H-6'), 6.96 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, H-3', H-5') 为 B 环 AA'BB' 耦合系统, 3.84 (3H, s, -OCH₃)。上述数据与文献[7]报道一致, 所以鉴定此化合物为 5, 7, 4'-三羟基-8-甲氧基黄酮(5, 7, 4'-trihydroxy-8-methoxyflavone)。

化合物 VI: 淡黄色针晶(甲醇), ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 6.76 (1H, s, H-3) 为黄酮 3 位氢特征信号, 12.98 (1H, s, 5-OH), 10.87 (1H, s, 7-OH), 10.01 (1H, s, 4'-OH), 6.48 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6), 7.91 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', H-6'), 6.93 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', H-5') 为 B 环 AA'BB' 耦合系统。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz) δ: 164.1 (C-2), 103.7 (C-3), 181.7 (C-4), 157.3 (C-5), 98.8 (C-6), 163.8 (C-7), 93.9 (C-8), 157.2 (C-9), 102.9 (C-10), 121.2 (C-1'), 128.4 (C-2'), 115.9 (C-3'), 161.4 (C-4'), 115.9 (C-5'), 128.5 (C-6')。上述数据与文献[8]报道基本一致, 所以鉴定此化合物为 5, 7, 4'-三羟基黄酮(5, 7, 4'-trihydroxyflavone), 即芹菜素(apigenin)。

化合物 VII: 淡黄色针晶(甲醇), ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 6.67 (1H, s, H-3) 为黄酮 3 位氢特征信号, 12.97 (1H, s, 5-OH), 6.20 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6), 6.45 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 7.40 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-5'), 7.43 (1H, dd, *J* = 2.0, 7.4

Hz, H-6')。上述数据与文献[9]报道一致, 且薄层色谱的 Rf 值及显色行为均与木犀草素对照品一致, 故鉴定此化合物为 5, 7, 3', 4'-四羟基黄酮(5, 7, 3', 4'-tetrahydroxyflavone), 即木犀草素(luteolin)。

化合物 VIII: 黄色针晶(甲醇), ESI-MS *m/z*: 431.1 [M - H]⁻。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ: 10.95 (7-OH), 10.26 (4'-OH), 7.87 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.80 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 6.74 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6), 6.66 (1H, s, H-3), 4.71 (1H, d, *J* = 6.9 Hz, H-1''), 3.17 ~ 3.78 (m) 糖质子。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz) δ: 162.6 (C-2), 105.6 (C-3), 177.0 (C-4), 158.6 (C-5), 104.3 (C-6), 161.2 (C-7), 98.3 (C-8), 158.3 (C-9), 108.2 (C-10), 121.2 (C-1'), 128.1 (C-2'), 115.9 (C-3'), 160.8 (C-4'), 115.9 (C-5'), 128.0 (C-6'), 104.5 (C-1''), 73.6 (C-2''), 75.6 (C-3''), 69.7 (C-4''), 77.5 (C-5''), 60.8 (C-6'')。上述数据与文献[10]报道一致, 所以鉴定此化合物为芹菜素-5-O-β-D-葡萄糖苷(apigenin-5-O-β-D-glucopyranoside)。

化合物 IX: 白色粉末(氯仿), mp: 275 °C ~ 278 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 11.96 (1H, s, -COOH), 5.16 (1H, s, H-12), 3.56 (1H, s, H-3), 3.43 (1H, d, *J* = 10.9 Hz, -OH), 3.19 (1H, d, *J* = 10.6 Hz, -OH), 2.74 (1H, d, *J* = 9.8 Hz, H-18), 1.10 (3H, s, -CH₃), 0.89 (3H, s, -CH₃), 0.88 (3H, s, -CH₃), 0.87 (3H, s, -CH₃), 0.82 (3H, s, -CH₃), 0.69 (3H, s, -CH₃)。上述数据与文献[11]报道一致, 所以鉴定此化合物为半枝莲酸(scutellaric acid)。

化合物 X: 白色粉末(氯仿), mp: 299 °C ~ 300 °C。 ¹³C-NMR (Pyr-*d*₅, 125 MHz) δ: 37.5 (C-1), 30.3 (C-2), 78.5 (C-3), 39.4 (C-4), 141.0 (C-5), 121.9 (C-6), 32.2 (C-7), 32.1 (C-8), 50.4 (C-9), 37.0 (C-10), 21.4 (C-11), 39.4 (C-12), 42.5 (C-13), 56.9 (C-14), 24.5 (C-15), 28.5 (C-16), 56.1 (C-17), 12.0 (C-18), 19.4 (C-19), 40.8 (C-20), 21.3 (C-21), 138.8 (C-22), 129.5 (C-23), 51.5 (C-24), 32.2 (C-25), 19.1 (C-26), 21.3 (C-27), 25.7 (C-28), 12.2 (C-29), 102.6 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.6 (C-5'), 62.9 (C-6')。上述数据与文献[12]报道一致, 所以鉴定此化合物为豆甾-5, 22-二烯-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(stigmasta-5, 22-dien-3-O-β-D-glucopyranoside)。

化合物 XI: 无色针晶(丙酮), ESI-MS *m/z*: 349.2 [M + H]⁺。 ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 75 MHz) δ: 19.5 (C-1), 26.4 (C-2), 122.6 (C-3), 142.4 (C-4), 43.3 (C-5), 76.5 (C-6), 74.9 (C-7), 77.0 (C-8), 47.9 (C-9), 42.7 (C-10), 147.8 (C-11), 121.5 (C-12), 162.3 (C-13), 114.7 (C-14), 174.1 (C-15), 70.7 (C-16), 22.5 (C-17),

22.0(C-18), 16.1(C-19), 15.5(C-20)。上述数据与文献[13]报道一致,所以鉴定此化合物为 barbatin C。

化合物XII:白色针晶(石油醚), mp: 137 °C ~ 138 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性,与文献[14]报道一致,并且与 β -谷甾醇标准品薄层色谱 Rf 值一致,混合熔点不下降,故鉴定此化合物为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物XIII:白色粉末(氯仿-甲醇), mp: 284 °C ~ 286 °C, Molish 反应阳性, Liebermann-Burchard 反应阳性,与文献[14]报道一致,并且与胡萝卜苷标准品薄层色谱 Rf 值一致,混合熔点不下降,故鉴定此化合物为胡萝卜苷(daucosterol)。

分析结果表明,半枝莲地上部分含有 13 种化合物,化合物种类多样,包括醛、酮、酸、醌、醇和苷等 6 种类型的化合物,并以酮类和苷类为主。其中,化合物VIII为首次从黄芩属中分离得到的成分,化合物III和X则是首次从半枝莲中分离得到的成分。对这些化学成分的药用价值进行系统研究,对于充分开发利用半枝莲这一药用植物资源具有重要的理论及应用意义。

参考文献:

- [1] 蒋小岗, 顾振纶. 半枝莲的化学成分和药理作用[J]. 中国野生植物资源, 2004, 23(1): 3-5.
- [2] 彭伟文, 吴惠妃, 曾聪彦, 等. 半枝莲的药理及临床应用研究概况[J]. 时珍国医国药, 2003, 14(7): 428-429.
- [3] 周淑梅, 马伟杰, 肖定军, 等. 南海海绵 *Topsentia* sp. 化学成分的研究[J]. 中国海洋药物, 2004, 23(5): 18-20.
- [4] 张永勇, 罗佳波. 白花蛇舌草化学成分的研究[J]. 南方医科

大学学报, 2008, 28(1): 127-128.

- [5] Sadtler Research Laboratories. Nuclear Magnetic Resonance Spectra (Vol. 25) [M]. Philadelphia: Sadtler Research Laboratories, 1973.
- [6] 华会明, 孙军, 李锐. 柳穿鱼黄酮成分的研究[J]. 中草药, 1999, 30(5): 332-334.
- [7] 许凤鸣, 王兆全, 李有文. 半枝莲化学成分的研究 II [J]. 中国现代应用药学, 1997, 14(6): 8-9.
- [8] 梁龙, 刘昌瑜, 李光玉, 等. 丝瓜叶化学成分的研究[J]. 药学学报, 1996, 31(2): 122-125.
- [9] 冯卫生, 郝志友, 郑晓珂, 等. 哥兰叶中黄酮类化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2008, 43(8): 573-575.
- [10] Veit M, Geiger H, Czygan F C, et al. Malonylated flavone 5-O-glucosides in the barren sprouts of *Equisetum arvense* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(8): 2555-2560.
- [11] Kuo Y H, Lin Y L, Lee S M. Scutellaric acid, a new triterpene from *Scutellaria rivularis* [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1988, 36(9): 3619-3622.
- [12] 李丽梅, 李维林, 郭巧生, 等. 白背三七化学成分研究[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(1): 118-119.
- [13] Dai S J, Tao J Y, Liu K, et al. Neo-clerodane diterpenoids from *Scutellaria barbata* with cytotoxic activities [J]. Phytochemistry, 2006, 67(13): 1326-1330.
- [14] 顾新宇, 张涵庆, 王年鹤. 疏叶当归根的化学成分[J]. 植物资源与环境, 1999, 8(1): 1-5.

《植物资源与环境学报》2008 年审稿专家名单

《植物资源与环境学报》2008 年审稿专家名单如下(按姓氏的汉语拼音排序):

陈建群 陈由强 崔大方 邓懋彬 邓小江 丁小余 丁雨龙 董娟娥 方升佐 方炎明 冯煦
高山林 郝日明 何开跃 贺善安 洪伟 胡海波 黄苏珍 李朋富 李维林 李亚 梁宗锁
刘建秀 刘启新 刘世家 刘占林 罗万春 彭方仁 钱虎君 强胜 秦民坚 任冰如 盛宁
施国新 舒璞 王广东 王红 王家福 王年鹤 汪庆 王兴祥 吴承祯 夏冰 徐和宝
徐迎春 徐增莱 杨晓晖 殷云龙 张涵庆 张明理 张玉平 周琼 庄惠如

本刊对各位审稿专家的支持表示诚挚的感谢!