

神香草化学成分研究

帕丽达·阿不力孜, 丛媛媛, 朱焱, 热娜·卡斯木* (新疆医科大学药学院, 乌鲁木齐 830011)

摘要: 目的 研究神香草 *Hyssopus cuspidatus* Boriss. 的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 柱分离纯化, 通过理化常数和光谱数据鉴定化合物的结构。结果 从神香草乙醇提取物的乙酸乙酯和正丁醇部分分离得到 7 个化合物, 经理化常数和波谱数据分析, 分别鉴定为白杨素(I)、二十四亚甲基环阿尔廷醇(II)、齐墩果酸(III)、正十六烷醇(IV)、蜡醇(V)、 β -谷甾醇(VI)、胡萝卜苷(VII)。结论 化合物 I, II, IV 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 神香草; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2011)08-0735-03

Studies on Chemical Constituents from *Hyssopus Cuspidatus* Boriss.

PALIDA Abulizi, CONG Yuanyuan, ZHU Yan, RENA Kasimu* (College of Pharmacy, Xinjiang Medical University, Urumqi 830011, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study the chemical constituents of *Hyssopus cuspidatus* Boriss.. **METHODS** Isolation and purification were carried out by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatographies. Compounds were identified by physicochemical properties and spectral analysis. **RESULTS** Seven compounds were isolated from the plant. Their structures were identified as chrysin (I), 24-methylenecycloartanol (II), oleanolic acid (III), *n*-hexadecanol (IV), hexacosyl alcohol (V), β -sitosterol (VI), daucosterol (VII), respectively. **CONCLUSION** Compounds I, II and IV are isolated from the plant for the first time.

KEY WORDS: *Hyssopus cuspidatus* Boriss.; chemical constituents

神香草(*Hyssopus cuspidatus* Boriss.)为唇形科植物, 药用全草, 是维吾尔族民间习用药。维吾尔名为“祖帕”, 被维医广泛用于治疗咳嗽、气喘、支气管炎、外伤和风湿等症。《维吾尔药志》中记载: 药用全草, 全株主要含挥发油, 具有清除异常黏液质、促进机体自然随和、止咳化痰、平喘利肺的功效。笔者在前期工作中采用水蒸气蒸馏的方法对其挥发油部分进行了提取、分离与鉴定, 并通过气相色谱-质谱联用技术, 从神香草挥发油部分分离鉴定出 36 个成分^[1]。在此基础上, 对其非挥发油部分采用回流提取法进行提取, 从 95% 乙醇提取物的乙酸乙酯和正丁醇部位中分离得到 7 个化合物, 经理化常数和波谱数据分析, 分别鉴定为: 白杨素(I)、二十四亚甲基环阿尔廷醇(II)、齐墩果酸(III)、正十六烷醇(IV)、蜡醇(V)、 β -谷甾醇(VI)、胡萝卜苷(VII)。其中化合物 I, II, IV 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

X-4 型显微熔点测定仪(温度计未校正, 北京

泰克仪器有限公司); Unity-Inova600 型核磁共振仪(美国 Varian 公司); 柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂); 薄层色谱预制板(烟台化学工业研究所); Sephadex LH-20 和 C₁₈ 填料(美国 Pharmacia 公司); 其余试剂均为分析纯。

药材采自新疆伊犁塔城县, 经新疆医科大学药学院马兴华教授鉴定为硬尖神香草 *Hyssopus cuspidatus* Boriss.。

2 提取与分离

取干燥的神香草地上部分约 10 kg, 用 5 倍量 95% 乙醇加热回流提取 3 次(每次 3 h), 提取液合并, 减压浓缩得浸膏约 1.8 kg。将 1.8 kg 浸膏加水混悬, 依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇进行萃取。萃取得到石油醚部位(约 145 g)、乙酸乙酯部位(约 210 g)和正丁醇部位(约 300 g), 经硅胶、Sephadex LH-20 和 C₁₈ 柱分离纯化, 从乙酸乙酯部分得到蜡醇(V)、 β -谷甾醇(VI, 890 mg)、二十四亚甲基环阿尔廷醇(II, 34 mg)、齐墩果酸(III, 98 mg)、正十六烷醇(IV, 240 mg), 从正丁醇部位分

作者简介: 帕丽达·阿不力孜, 女, 博士, 教授 Tel: 13999838426
士, 教授 Tel: (0991)4362473 E-mail: renakasimu@vip.sina.com

E-mail: palida3345@yahoo.com.cn *通信作者: 热娜·卡斯木, 女, 博

离得到白杨素(I, 27 mg)、胡萝卜苷(VII, 45 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色针状结晶(乙醇), mp: 275~278 °C(乙醇), 盐酸-镁粉反应呈阳性。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ: 12.87(1H, s, 5-OH), 10.41(1H, s, 7-OH), 7.94(2H, m, H-2', 6'), 6.94(3H, m, H-3', 4', 5'), 6.80(1H, s, H-3), 6.49(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.20(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6)。¹³C-NMR(150 MHz, DMSO-d₆) δ: 163.7(C-2), 102.8(C-3), 161.2(C-5), 98.8(C-6), 164.2(C-7), 94.0(C-8), 157.3(C-9), 104.6(C-10), 121.1(C-1'), 128.5(C-2', 6'), 127.8(C-3', 5'), 141.1(C-4')。以上¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献[2]报道的基本一致, 由此可确定为白杨素(chrysin)。

化合物 II: 白色无定形粉末(氯仿), mp: 122.0~123 °C。FAB-MS *m/z*: 441[M+H]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.33, 0.55(各 1H, d, *J*=4.2 Hz, H₂-19), 0.81(3H, s, H₃-30), 0.90(3H, s, H₃-28), 0.90(3H, d, *J*=6.5 Hz, H₃-21), 0.97(6H, s, H₃-18, 29), 1.02(3H, d, *J*=6.9 Hz, H₃-27), 1.03(3H, *J*=6.9 Hz, H₃-26), 4.62, 4.67(各 1H, br s, H₂-31)。¹³C-NMR(150 MHz, CDCl₃) δ: 32.0(C-1), 30.40(C-2), 78.9(C-3), 40.5(C-4), 47.1(C-5), 21.1(C-6), 28.1(C-7), 48.0(C-8), 20.0(C-9), 26.0(C-10), 26.0(C-11), 35.6(C-12), 45.3(C-13), 48.4(C-14), 32.9(C-15), 26.5(C-16), 52.3(C-17), 18.0(C-18), 29.9(C-19), 36.1(C-20), 18.3(C-21), 35.0(C-22), 31.3(C-23), 156.99(C-24), 33.8(C-25), 21.9(C-26), 22.0(C-27), 19.3(C-28), 25.4(C-29), 14.0(C-30), 105.9(C-31)。以上¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献[3]报道一致, 由此可确定其为二十四亚甲基环阿尔廷醇(24-methylenecycloartanol)。

化合物 III: 白色针状结晶, mp: 303~305 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性, 溴甲酚蓝原位薄层反应阳性, Molish 反应呈阴性。EI-MS(*m/z*): 456[M]⁺, 438, 248, 208, 203, 189, 133。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ: 5.15(1H, t, *J*=4 Hz, H-12), 3.30(1H, dd, *J*=5.0, 11.0 Hz, H-3), 2.75(1H, dd, *J*=4 Hz, H-18), 1.09, 1.05, 0.89, 0.87, 0.85, 0.72, 0.67(各 3H, s, 7×CH₃)。¹³C-NMR(150 MHz, DMSO-d₆) δ: 178.6(C-28), 143.8(C-13), 121.5(C-12), 76.8(C-3), 54.8(C-5), 47.1(C-18), 47.1(C-9),

45.7(C-17), 45.4(C-19), 41.3(C-14), 40.8(C-8), 39.9(C-4), 36.0(C-10), 33.3(C-21), 32.9(C-1), 33.3(C-7), 33.2(C-22), 33.1(C-29), 31.1(C-20), 28.7(C-23), 28.5(C-2), 27.5(C-15), 26.3(C-27), 23.8(C-30), 23.5(C-16), 23.0(C-11), 18.6(C-6), 18.3(C-26), 16.0(C-24), 15.1(C-25)。以上¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献[3]报道一致, 由此可确定其为齐墩果酸(oleanolic acid)。

化合物 IV: 白色片状结晶(氯仿), mp: 303~305 °C, C₁₆H₃₄O。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃)中 0.86~1.29 范围共有 34 个氢的信号, δ: 0.88(3H, t, H-16), 1.28(2H, m, H-2), 3.40(1H, t, H-1)。EI-MS(*m/z*): 224[M-H₂O]⁺, 196[M-H₂O-C₂H₄]⁺, 并有一系列脱 CH₂ 峰, 完全符合长链伯醇裂解规律。以上¹H-NMR数据与文献[4]报道一致, 由此可确定其为正十六烷醇(*n*-hexadecanol)。

化合物 V: 白色无定形结晶(氯仿)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.88(3H, t, *J*=6.8 Hz, CH₃)为与亚甲基相连的甲基质子信号, 1.28(44H, m)为一系列亚甲基质子信号, 1.54(2H, m, *J*=6.8 Hz)为羟基 γ 位的亚甲基质子信号, 1.72(2H, m, *J*=6.8 Hz)为羟基 β 位的亚甲基质子信号, 3.65(3H, t, *J*=6.0 Hz)为羟基 α 位的亚甲基质子信号。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 63.11 为直接与羟基相连的亚甲基碳信号, 32.81 为羟基 β 位的亚甲基碳信号, 31.93~22.70 为一系列亚甲基碳信号, 14.13 为末端甲基碳信号。以上波谱数据与文献报道[5]一致, 由此可确定为蜡醇(hexacosyl alcohol)。EI-MS(*m/z*): [M⁺-H₂O]364, 并有一系列脱 CH₂ 峰, 完全符合脂肪醇裂解规律。

化合物 VI: 白色针状结晶(石油醚), mp: 135~136 °C, 易溶于氯仿, 乙酸乙酯。Liebermann-Burchard 反应阳性, 提示为甾体母核化合物, Molish 反应呈阴性。经 TLC 与 β-谷甾醇标准品作对照, 3 种不同溶剂系统下展开, R_f值均一致, 且均显紫红色斑点, 样品与标准品的混合熔点不下降, 由此可确定为 β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物 VII: 白色粉末(甲醇), mp: 278~281 °C。可溶于吡啶, 不溶于氯仿, 甲醇等有机溶剂。Liebermann-Burchard 反应显紫黑色, 经 TLC 与胡萝卜苷标准品作对照, 3 种不同溶剂系统下展开, R_f值均一致, 样品与标准品的混合熔点不下降, 由此可确定为胡萝卜苷(β-sitosterol-3-O-glucoside)。

REFERENCES

- [1] PALIDA A, ZHU Y, MIRIGULI M. Analysis of essential oil from *Hyssopus cuspidatus* Boriss [J]. Strait Pham J(海峡药学), 2008, 20(5): 61-62.
- [2] SUN A L, SUN Q H, LIU R M. Isolation and purification of baicalein and chrysin from the extracts of *Oroxylum indicum* by high speed counter-current chromatography [J]. Chin J Anal Chem(分析化学), 2006, 34(z1): 243-246.
- [3] MA Z, LI Q Y, FAN W Q. Studies on chemical constituents of *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2008, 39(4): 499-502.
- [4] ZHANG W, LOU H X, LI G Y, et al. A new triterpenoid from *Entodon okamurae* Broth [J]. J Asian Nat Prod Res, 2003, 5(3): 189-195.
- [5] DU Z L, YIN Z Q, YE W C, et al. Chemical constituents from the petroleum ether fraction of ethanol extract of *Broussonetia papyrifera* L [J]. Strait Pham J(海峡药学), 2007, 19(5): 77-78.

收稿日期: 2010-08-17