

江香薷乙酸乙酯成分的分离鉴定

邹毅 谢癸亮 廖禹东 (赣南卫生健康职业学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 目的: 对江香薷全草乙酸乙酯部位化学成分进行分离、纯化及结构鉴定。方法: 将江香薷 95% 乙醇提取物经不同的溶剂依次萃取, 乙酸乙酯萃取部位经硅胶柱层析、Sephadex LH-20 柱层析进行分离、纯化, 根据化合物理化性质及波谱数据确定化学结构。结果: 分离得到 7 个化合物, 分别为化合物 1: 南烛树脂酚; 化合物 2: (-)-5-甲氧基异落叶松树脂素; 化合物 3: 松脂醇; 化合物 4: isoeucosmin A; 化合物 5: 丁香树脂醇-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷; 化合物 6: 槲皮素; 化合物 7: 山奈酚。其中, 化合物 2 和 5 是首次从石芥苳属植物中分离得到。

关键词: 江香薷; 乙酸乙酯; 化学成分

Abstract: Objective: to isolate, purify and identify the chemical constituents from the ethyl acetate fraction of *Elsholtzia splendens*. Methods: the 95% ethanol extract of *Elsholtzia splendens* was extracted by different solvents, and the ethyl acetate extract was separated and purified by silica gel column chromatography and Sephadex LH-20 column chromatography. Results: seven compounds were isolated and identified as compound 1: chrysophanol; Compound 2:(-)-5-methoxyisolaricin; Compound 3: pinoselinol; Compound 4: isoeucosmin a; Compound 5:syngaresinol-4-o-β-D-glucopyranoside; Compound 6: Quercetin; Compound 7: kaempferol. Among them, compounds 2 and 5 were isolated from *Mosla* for the first time.

Key words: *Elsholtzia splendens*; Ethyl acetate; chemical composition

江香薷 (*Mosla chinensis* “*Jiangxiangru*”) 为唇形科石芥苳属植物, 药材香薷的来源之一, 以干燥地上部分入药, 属药食同源品种, 为江西省的大宗药材之一, 资源丰富, 新余市分宜县和渝水区等地是该药材的道地产区。江香薷味辛, 微温, 具有发汗解表, 化湿和中的功效, 可用于治疗暑湿感冒, 恶寒发热, 头痛无汗, 腹痛吐泻, 水肿, 小便不利等症^[1]。上世纪 90 年代起, 国内外学者就陆续对该植物的形态、资源、化学成分及生物活性研究, 发现该植物包含挥发油、生物碱、苷类、多糖、黄酮等多种化学成分。本研究对江香薷乙酸乙酯萃取部位的成分分离纯化, 共得到 7 个化合物。

1 材料及仪器

Inova500 型核磁共振仪 (TMS 内标); 液相色谱仪 Shimadzu LC-6AD (制备柱, YMC-Pack ODS-A); 大孔吸附树脂 HP-20; LH-20 型葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20 Amersham Pharmacia Biotech 公司); 反相硅胶柱 (日本 YMC 公司)。试剂为色谱纯或分析纯级别。柱色谱硅胶 G; 硅胶 GF254。

江香薷全草于 2020 年采自新余市分宜县, 全草性状符合相关文献描述^[2], 经赣南医学院副教授胡海波鉴定为江香薷 (*Mosla chinensis* “*Jiangxiangru*”)。

2 方法及结果

2.1 提取分离

将 6kg 干燥的江香薷地上部分切碎, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩至无醇味后得乙醇总浸膏。将总浸膏加水混悬, 分别用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取。乙酸乙酯部位 (38g) 经硅胶柱色谱 (氯仿: 甲醇, 1:0 → 1:1) 梯度洗脱得到 8 个组分 (A-H)。B 部分 (3.3g) 经硅胶柱色谱 (石油

醚: 乙酸乙酯, 3:1)、Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇) 和制备液相色谱得化合物 1 (8.5mg)、2 (5.2mg) 和 3 (7.5mg)。C 部分 (8.3g) 经硅胶柱色谱和制备液相色谱分别得化合物 6 (2.8mg) 和 7 (3.7mg)。E 组分 (6.6g) 经 Sephadex LH-20 柱色谱 (甲醇)、硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇-水, 10:1:0.1) 得到化合物 4 (3.8mg) 和 5 (5.6mg)。

2.2 结构鉴定

从江香薷乙酸乙酯分离得到的化合物依据实验测试结果, 鉴定结果如下:

2.2.1 化合物 1 白色粉末

ESI-MS m/z 435 [M+H]⁺。¹H-NMR (MeOH-*d*₄, 500MHz) δ: 6.60 (1H, s, H-2'), 6.40 (1H, s, H-2, 6), 4.32 (1H, d, J=5.5Hz, H-7), 2.71, 2.59 (each 1H, m, H-7'), 1.98 (1H, m, H-8), 1.64 (1H, m, H-8'), 3.60 (2H, m, H-9), 3.51 (2H, m, H-9'), 3.87 (3H, s, 3'-OMe), 3.75 (6H, s, 3, 5-OMe), 3.39 (3H, s, 5'-OMe), 4.84, 4.40 (2H, t, -CH₂OH)。¹³C-NMR (MeOH-*d*₄, 125MHz) δ: 139.3 (C-1), 106.9 (C-2, 6), 149.0 (C-3, 5), 134.5 (C-4), 42.3 (C-7), 49.8 (C-8), 64.2 (C-9), 130.2 (C-1'), 107.8 (C-2'), 148.7 (C-3'), 138.3 (C-4'), 147.7 (C-5'), 126.2 (C-6'), 33.6 (C-7'), 40.9 (C-8'), 66.8 (C-9'), 56.8 (3, 5-OMe), 60.1 (3'-OMe), 56.6 (5'-OMe)。以上数据与文献 [3] 报道一致, 鉴定该化合物 (+) lyoni-resinol (南烛树脂酚)。

2.2.2 化合物 2 白色粉末

ESI-MS m/z 383 [M+Na]⁺, 359 [M-H]⁻。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500MHz) δ: 6.62 (1H, d, J=1.5Hz,

H-2), 6.67 (1H, d, J=8Hz, H-5), 6.47 (1H, dd, J=8, 1.5Hz, H-6), 3.73 (1H, d, J=9.5Hz, H-7), 1.83 (1H, m, H-8), 6.59 (1H, s, H-2'), 6.07 (1H, s, H-5'), 2.71~2.61 (2H, m, H-7'), 1.60 (1H, m, H-8'), 3.43 (2H, m, H-9), 3.14 (1H, m, H-9'), 3.56 (1H, m, H-9'), 3.68 (3H, s, OMe-3), 3.69 (3H, s, OMe-3'), 8.42, 8.73 (2H, s, Ar-OH), 4.84, 4.40 (2H, t, -CH₂OH) ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125MHz) δ: 127.1 (C-1), 111.8 (C-2), 145.5 (C-3), 144.1 (C-4), 116.2 (C-5), 132.5 (C-6), 32.3 (C-7), 38.0 (C-8), 63.5 (C-9), 136.2 (C-1'), 106.6 (C-2'), 147.8 (C-3'), 133.7 (C-4'), 147.6 (C-5'), 106.6 (C-6'), 46.5 (C-7'), 45.7 (C-8'), 59.7 (C-9'), 55.5 (OMe-3), 56.0 (OMe-3', 5')。以上数据与文献[4]报道一致, 鉴定该化合物为(-)-5-甲氧基异落叶松树脂素[(-)-5-methoxyisolariciresinol]。

2.2.3 化合物3 无色油状

ESI-MSm/z381[M+Na]⁺, ¹H-NMR (500Mz, CDCl₃) δ 6.80~6.89 (6H, Ar-H), 4.78 (2H, d, J=4.0Hz, H-7, 7'), 4.28 (2H, dd, J=9.0, 7.0Hz, H-9a, 9a'), 3.91 (2H, dd, J=9.0, 7.0Hz, H-9b, 9b'), 3.96 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 3.15 (2H, m, H-8, 8')。 ¹³C-NMR (150Mz, CDCl₃) δ: 133.1 (C-1, 1'), 108.7 (C-2, 2'), 146.8 (C-3, 3'), 145.4 (C-4, 4'), 114.4 (C-5, 5'), 119.1 (C-6, 6'), 86.0 (C-7, 7'), 54.3 (C-8, 8'), 71.8 (C-9, 9'), 56.1 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献[5]报道一致, 鉴定该化合物为 pinoresinol (松脂醇)。

2.2.4 化合物4 白色粉末

¹H-NMR (500Mz, MeOH-d₄) δ 7.02 (1H, brs, H-2), 7.14 (1H, d, J=8.0Hz, H-5), 6.91 (1H, d, J=8.0, 1.5Hz, H-6), 6.65 (2H, s, H-2', 6'), 4.75 (1H, brs, H-7), 4.71 (1H, brs, H-7'), 4.25, 3.88 (each 1H, m, H-9), 3.68, 3.40 (each 1H, m, H-9'), 3.12 (2H, brs, H-8, 8'), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃), 3.84 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 4.87 (1H, d, J=7.0Hz, Glc-1)。 ¹³C-NMR (125Mz, MeOH-d₄) δ: 136.2 (C-1), 111.6 (C-2), 151.0 (C-3), 147.5 (C-4), 118.0 (C-5), 119.8 (C-6), 87.0 (C-7), 55.5 (C-8), 72.8 (C-9), 133.1 (C-1'), 104.5 (C-2', 6'), 149.3 (C-3', 5'), 137.5 (C-4'), 87.6 (C-7'), 55.5 (C-8'), 72.7 (C-9'), 56.8 (3-OCH₃), 56.8 (3', 5'-OCH₃), 102.8 (Glc-1), 74.9 (Glc-2), 77.8 (Glc-3), 71.3 (Glc-4), 78.2 (Glc-5), 62.5 (Glc-6)。以上数据与文献[6]报道一致, 鉴定该化合物为 isoeucomminA。

2.2.5 化合物5 白色粉末

¹H-NMR (500Mz, DMSO-d₆) δ 6.67 (2H, brs,

H-2, 6), 6.61 (2H, s, H-2', 6'), 4.71 (1H, brs, H-7), 4.63 (1H, brs, H-7'), 4.19, 3.80 (each 2H, m, H-9, 9'), 3.06 (2H, brs, H-8, 8'), 3.77 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.76 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 4.90 (1H, d, J=7.0Hz, Glc-1)。 ¹³C-NMR (125Mz, DMSO-d₆) δ: 137.3 (C-1), 103.7 (C-2, 6), 152.7 (C-3, 5), 133.8 (C-4), 85.1 (C-7), 53.7 (C-8), 71.3 (C-9), 131.3 (C-1'), 102.7 (C-2', 6'), 148.0 (C-3', 5'), 135.0 (C-4'), 85.4 (C-7'), 53.7 (C-8'), 71.2 (C-9'), 56.5 (3, 5-OCH₃), 56.1 (3', 5'-OCH₃), 104.2 (Glc-1), 74.2 (Glc-2), 76.6 (Glc-3), 71.2 (Glc-4), 77.3 (Glc-5), 61.0 (Glc-6)。以上数据与文献[7]报道一致, 鉴定该化合物为 episyringaresinol-4-O-β-D-glucopyranoside (丁香树脂醇-4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷)。

2.2.6 化合物6 黄色粉末

¹H-NMR (400MHz, DMSO) δ 7.67 (1H, d, J=2.0Hz, H-2'), 7.55 (1H, dd, J=8.4, 2.0Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, J=8.4Hz, H-5'), 6.39 (1H, brs, H-8), 6.18 (1H, brs, H-6), 以上数据与文献[8]报道一致, 鉴定该化合物为槲皮素(querceetin)。

2.2.7 化合物7 黄色粉末

¹H-NMR (400MHz, DMSO) δ 8.04 (1H, d, J=8.0Hz, H-2', 6'), 6.91 (1H, d, J=8.0Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, brs, H-8), 6.16 (1H, brs, H-6), 以上数据与文献报道一致, 鉴定该化合物为山奈酚(kaempferol)。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
- [2] 姚奕, 许浚等. 香薷的研究进展及其质量标志物预测分析[J]. 中草药, 2020.
- [3] 沈玉霞, 滕红丽, 陈小龙, 等. 细叶勾儿茶根的化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(12): 1955-1957.
- [4] 刘波, 刘明韬, 等. 瑶山润楠根的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(9): 1227-1231.
- [5] 王瑞, 童玲, 师彦平. 芫花中1个新的四氢呋喃型木脂素[J]. 中草药, 2016, 47(14): 2408-2411.
- [6] 杨美珍, 王晓琴, 李超. 弯管列当的化学成分研究[J]. 中草药, 2014, 45(17): 2447-2452.
- [7] 王威, 刘小红, 等. 东北铁线莲地上部位化学成分研究[J]. 中草药, 2014, 45(17): 2440-2446.
- [8] 倪付勇, 陈重, 许琼明, 等. 高山红景天化学成分研究[J]. 中草药, 2013, 44(7): 798-802.

作者简介:

邹毅(1983-), 男, 硕士, 讲师, 主要从事天然药物活性物质产业化开发。