

## 江西道地药材江香薷的化学成分研究

刘华<sup>1,2</sup>, 张东明<sup>3</sup>, 罗永明<sup>2\*</sup>

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102; 2. 江西中医学院药学院, 南昌 330004;  
3. 中草药物质基础与资源利用教育部重点实验室中国医学科学院 &  
北京协和医学院药物研究所, 北京 100050)

[摘要] 目的: 研究江香薷 *Mosla chinensis* 'jiangxiangru' 的化学成分。方法: 利用葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20、硅胶和 MPLC 等色谱方法进行化合物的分离纯化, 根据化合物的理化性质、光谱数据进行结构鉴定。结果: 从江香薷中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为: 吲哚-3-甲酸-β-D-吡喃葡萄糖苷 (-D-Glucopyranosyl indole-3-carboxylic acid, 1), 香荆芥酚 (carvacrol, 2), 百里氢醌-5-O-β-吡喃葡萄糖苷 (thymoquinol-2-O-β-glucopyranoside, 3), 百里氢醌-2-O-β-吡喃葡萄糖苷 (thymoquinol-5-O-β-glucopyranoside, 4), 百里氢醌-2, 5-O-β-吡喃葡萄糖苷 (thymoquinol-2, 5-O-β-diglucopyranoside, 5), 木犀草素 (luteolin, 6), 5, 6-二羟基-7-甲氧基黄酮 (7-甲醚黄芩素, negletein, 7), 丁香酸 (syringic acid, 8), 对羟基苯甲酸 (p-hydroxybenzoic acid, 9), 邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl terephthalate, 10), 齐墩果酸 (oleanolic acid, 11), β-谷甾醇 (β-sitosterol, 12)。结论: 所有化合物均为首次从该植物中分离得到, 尤其是化合物 1, 3, 4, 5 为首次从石芥苳属植物中分离得到。

[关键词] 江香薷; 石芥苳属; 化学成分

[中图分类号] R284.2 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)03-0056-04

## Studies on Chemical constituents of *Mosla chinensis* 'jiangxiangru'

LIU Hua<sup>1,2</sup>, ZHANG Dong-ming<sup>3</sup>, LUO Yong-ming<sup>2\*</sup>

(1. Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China; 2. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China; 3. Key Laboratory of Bioactive Substances and Resources Utilization of Chinese Herbal Medicine (Ministry of Education) Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College Institute of Materia Medica, Beijing 100050, China)

[Abstract] **Objective:** To study chemical constituents of *Mosla chinensis* 'jiangxiangru'. **Method:** Silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography and MPLC were employed for the isolation and purification. The structures were identified on the basis of spectral data and chemical methods. **Result:** Twelve compounds were identified as follows: -D-Glucopyranosyl indole-3-carboxylic acid (1), carvacrol (2), thymoquinol-2-O-β-glucopyranoside (3), thymoquinol-5-O-β-glucopyranoside (4), thymoquinol-2, 5-O-β-diglucopyranoside (5), luteolin (6), negletein (7), syringic acid (8), p-hydroxybenzoic acid (9), dibutyl terephthalate (10), oleanolic acid (11), β-sitosterol (12). **Conclusion:** these compounds were isolated for the first time from *Mosla chinensis* 'jiangxiangru'. Among them, 3-carboxyindole-β-glucopyranosid, thymoquinol-2-O-β-glucopyranoside, thymoquinol-5-O-β-glucopyranoside, thymoquinol-2, 5-O-β-diglucopyranoside have not been previously described in genus *Mosla*.

[收稿日期] 2010-01-19

[基金项目] 广东省中医药局建设中医药强省科研经费资助项目 (2008220)

[通讯作者] \* 罗永明, 男, 教授, 博士生导师, Tel: (0791) 7118850; Fax: (0791) 711939, E-mail: loym@tom.com

[第一作者简介] \* 刘华, 女, 副教授, 北京中医药大学在读博士生, Tel: (0791) 7118911, 主要从事中药的有效成分研究

**[Key words]** *Mosla chinensis* 'jiangxiangru'; genus *Mosla*; chemical constituents

江香薷是 2005 版《中国药典》记载的药材之一,江西省新余市分宜县和渝水区等地是该种药材的道地产地<sup>[1]</sup>。目前,国内外对该属石香薷研究较多,对江香薷的化学成分研究仅限于挥发油中化学成分的分离和鉴定,对挥发油以外其他部位的研究报道较少。作者对采自江西分宜的江香薷进行了较为系统的研究,重点对江香薷的挥发油以外的部位进行提取分离,本文报道分离得到 12 个化合物。经鉴定分别为:吲哚-3-甲酸-β-D-吡喃葡萄糖苷、百里氢醌-5-O-β-D-吡喃葡萄糖苷、百里氢酯-2-O-β-D-吡喃葡萄糖苷、百里氢酯-2,5-O-β-D-吡喃葡萄糖苷、香荆芥酚、5,6-二羟基-7-甲氧基黄酮、丁香酸、对羟基苯甲酸、邻苯二甲酸二丁酯、齐墩果酸、β-谷甾醇。结论:所有化合物均为首次从该植物中分离得到,其中前 4 种化合物为首次从石芥苳属植物中分离得到。

## 1 实验部分

**1.1 仪器与材料** XT<sub>4</sub>-100 显微熔点测定仪(温度未校正); Perkin-Elmer 241 LC 型旋光仪; Nicolet Impact 400 型傅立叶变换红外光谱仪, UV-Lab 2000 型紫外分光光度计; Agilent 1100 系列 LC/MSD Trap-SP 型质谱仪, Vairan 公司 Inova-500 型核磁共振仪; 薄层色谱硅胶(GF254)和柱色谱硅胶(60~100 目, 100~200 目, 200~300 目)均为青岛海洋化工厂出品, ODS 为日本 YMC 公司产品, Sephadex LH-20 为瑞士 Pharmacia Biotech 公司产品, 其它所用试剂均为分析纯。药材采自江西省分宜县, 经江西中医学院药学院药用植物学科组赖学文教授鉴定为唇形科石芥苳属植物江香薷 *Mosla chinensis* 'jiangxiangru'。凭证标本保存在江西中医学院标本馆。

**1.2 提取和分离** 取 8 kg 阴干的江香薷全草, 加 10 倍量 95% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 1 h, 回收溶剂至无醇味, 加水稀释, 依次用石油醚(60~90℃), 氯仿, 乙酸乙酯, 正丁醇萃取, 萃取液分别减压浓缩至干, 得相应部位的浸膏。取氯仿部位浸膏(60 g), 用 1:1 的硅胶拌样, 经反复硅胶柱色谱分离, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得化合物 11(87 mg)、10(40 mg)、2(35 mg)、12(46 mg); 乙酸乙酯部位浸膏(52 g)经反复硅胶柱层析分离, 石油醚-乙酸乙酯和石油醚-丙酮梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 纯化精制得化合物 6(45 mg)、7(25 mg)、8(115 mg)、9(68 mg)和 12(67 mg); 正丁醇部位浸膏(50 g)经反复硅

胶柱层析分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 再经制备液相分离, 得化合物 1(38 mg)、3(137 mg)、4(33 mg)和 5(45 mg)。

## 2 结构鉴定

**化合物 1** 黄色粉末(氯仿-甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): 8.05(1H, d, *J*=7.0 Hz, H-4), 7.40(1H, d, *J*=7.0 Hz, H-7), 7.16(2H, m, H-5, 6), 8.01(1H, s, H-2), 5.68(1H, d, *J*=7.5 Hz, H-1), 其余糖上的 H 均在 δ: 3.42~3.80。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz): 165.6(-COOH), 134.2(C-2), 107.6(C-3), 122.0(C-4), 123.9(C-6), 113.0(C-7), 122.7(C-5), 127.5(C-9), 138.2(C-8), 95.4(C-1), 78.2(C-3), 74.2(C-2), 71.1(C-4), 78.8(C-5), 62.4(C-6)。该化合物的核磁数据与吲哚-3-甲酸-β-D-吡喃葡萄糖苷的数据一致<sup>[2]</sup>, 故确定化合物 1 为吲哚-3-甲酸-β-D-吡喃葡萄糖苷(β-D-Glucopyranosyl indole-3-carboxylic acid)。

**化合物 2** 深黄色油状液体, ESI-MS *m/z* 149 [M-H]<sup>-</sup>, 301 [2M+1]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz): 9.04(1H, s, 1-OH), 6.94(1H, d, *J*=7.5 Hz, H-5), 6.64(1H, s, H-2), 6.56(1H, dd, *J*=7.5 Hz, *J*=1.0 Hz, H-4), 1.14(6H, d, *J*=7.0 Hz, 2×CH<sub>3</sub>), 2.07(3H, s, 6-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz): 153.6(C-1), 120.8(C-2), 130.7(C-3), 118.6(C-4), 148.3(C-5), 112.9(C-6), 15.2(C-7), 33.6(C-8), 23.9(C-9, 10)。该化合物的核磁数据与香荆芥酚的数据基本一致<sup>[3]</sup>, 故确定化合物 2 为香荆芥酚(carvacrol)。

**化合物 3** 白色无定形粉末。ESI-MS *m/z* 327 [M-H]<sup>-</sup>, 351 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz): 6.57(1H, s, H-3), 6.82(1H, s, H-6), 2.03(3H, s, 7-CH<sub>3</sub>), 3.44(1H, m, H-8), 1.08(6H, d, *J*=7.0 Hz, 9, 10-CH<sub>3</sub>), 4.53(1H, D, *J*=7.0 Hz, H-1, 糖端基氢), 其余糖上的 H 均在 δ: 3.12~3.68。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz): 123.2(C-1), 151.8(C-2), 113.0(C-3), 138.2(C-4), 149.2(C-5), 120.3(C-6), 16.1(C-7), 27.0(C-8), 23.6(C-9), 23.7(C-10), 104.4(C-1), 75.2(C-2), 78.3(C-3), 71.6(C-4), 78.0(C-5), 62.7(C-6)。该化合物的核磁数据与百里氢醌-5-O-β-D-吡喃葡萄糖苷的数据一致<sup>[4-6]</sup>, 故确定化合物 3 为百里氢醌-5-O-β-D-吡

葡萄糖苷(thymoquinol-2-O- $\beta$ -glucopyranoside)。

化合物 4 白色无定形粉末。ESI-MS  $m/z$ : 327 [M-H]<sup>-</sup>, 351 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz) : 6.58(1H, s, H-3), 6.99(1H, s, H-6), 2.90(3H, s, 7-CH<sub>3</sub>), 3.54(1H, m, H-8),

1.52(6H, d,  $J = 7.0$  Hz, 9, 10-CH<sub>3</sub>), 4.92(1H, D,  $J = 7.0$  Hz, H-1, 糖端基氢), 其余糖上的 H 均在 : 3.58 ~ 3.64。该化合物的核磁数据与百里氢醌-2-O- $\beta$ -吡 葡萄糖苷的数据一致<sup>[4-6]</sup>, 故确定化合物 4 为百里氢醌-2-O- $\beta$ -吡 葡萄糖苷(thymoquinol-5-O- $\beta$ -glucopyranoside)。

化合物 5 白色无定形粉末。ESI-MS  $m/z$  489 [M-H]<sup>-</sup>, 513 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz) : 6.88(1H, s, H-3), 6.93(1H, s, H-6), 2.81(3H, s, 7-CH<sub>3</sub>), 3.44(1H, m, H-8),

1.10(6H, d,  $J = 7.0$  Hz, 9, 10-CH<sub>3</sub>), 4.96(1H, D,  $J = 7.0$  Hz, H-1, 糖端基氢), 4.60(1H, D,  $J = 7.0$  Hz, H-1, 糖端基氢), 其余糖上的 H 均在 : 3.12 ~ 3.68。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz) : 134.7(C-1), 160.7(C-2), 123.4(C-3), 145.6(C-4), 159.2(C-5), 127.9(C-6), 25.8(C-7), 35.4(C-8), 32.7(C-9), 32.7(C-10), 112.3(C-1), 83.3(C-2), 86.9(C-3), 79.7(C-4), 86.6(C-5), 70.6(C-6), 112.0(C-1), 83.2(C-2), 86.8(C-3), 79.7(C-4), 86.6(C-5), 70.6(C-6)。该化合物的核磁数据与百里氢醌-2,5-O- $\beta$ -吡 葡萄糖苷的数据一致<sup>[6]</sup>, 故确定化合物 5 为百里氢醌-2,5-O- $\beta$ -吡 葡萄糖苷(thymoquinol-2,5-O- $\beta$ -diglucopyranoside)。

化合物 6 黄色针晶(氯仿-甲醇), mp: 328-330, 盐酸-镁粉反应呈阳性。ESI-MS  $m/z$  283 [M-H]<sup>-</sup>, 307 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz) : 6.93(1H, s, H-3), 13.79(1H, s, 5-OH), 7.91(1H, s, H-2), 7.54(1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-6), 7.30(1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5), 6.34(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.20(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6)。该化合物的质谱和核磁数据与木犀草素的数据一致<sup>[7]</sup>, 故确定化合物 6 为木犀草素(luteolin)。

化合物 7 深黄色针晶(氯仿-甲醇), mp: 212 ~ 215, 盐酸-镁粉反应呈阳性。EI-MS  $m/z$  286 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) : 4.02(3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 6.69(1H, s, 8-OH), 6.63(1H, s, H-3), 7.51-7.57(3H, m, H-3, 4, 5), 7.79 ~ 7.91(2H, m, H-2,

6)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) : 164.1(C-2), 105.5(C-3), 182.7(C-4), 150.7(C-5), 131.5(C-6), 152.9(C-7), 90.5(C-8), 145.6(C-9), 129.6(C-1), 126.3(C-2, 6), 129.1(C-3, 5), 131.8(C-4), 56.5(7-OCH<sub>3</sub>)。该化合物的质谱和核磁数据与 7-甲醚黄芩素的数据一致<sup>[8]</sup>, 故确定化合物 7 为 7-甲醚黄芩素(negletein)。

化合物 8 白色固体(氯仿-甲醇), mp: 206 ~ 207。三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, ESI-MS  $m/z$ : 197 [M-H]<sup>-</sup>, 199 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz) : 12.63(1H, brs, -COOH), 9.25(1H, brs, 4-OH), 3.87(6H, s, 2  $\times$  OCH<sub>3</sub>), 7.31(2H, s, H-2, 6)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz) : 120.3(C-1), 106.8(C-2, 6), 55.9(C-3, 5), 140.1(C-4), 167.2(C-7), 147.3(C-3, 5)。该化合物的质谱和核磁数据与丁香酸的数据一致<sup>[9]</sup>, 故确定化合物 8 为丁香酸(syringic acid)。

化合物 9 白色固体(氯仿-甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 139 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 500 MHz) : 6.91(2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2, 6), 7.91(2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3, 5)。该化合物的质谱和核磁数据与对羟基苯甲酸的数据一致<sup>[4]</sup>, 故确定化合物 9 为对羟基苯甲酸(*p*-hydroxybenzoic acid)。

化合物 10 黄色针晶(丙酮)。ESI-MS  $m/z$  279 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) : 0.97(6H, t,  $J = 7.0$  Hz, H-12, 12), 1.44(4H, m, H-10, 10), 1.72(4H, m, H-11, 11), 4.31(4H, t,  $J = 6.5$  Hz, H-9, 9), 7.53(2H, m, H-4, 5), 7.71(2H, m, H-3, 6)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) : 132.3(C-1, 2), 130.9(C-4, 5), 128.8(C-3, 6), 167.7(C-7, 7), 65.5(C-9, 9), 30.6(C-10, 10), 19.2(C-11, 11), 13.7(C-12, 12)。该化合物的质谱和核磁数据与邻苯二甲酸二丁酯的数据一致<sup>[10]</sup>, 故确定化合物 10 为邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl terephthalate)。

化合物 11 白色粉末(甲醇), Liebermann-Burchard 反应呈阳性。mp: 249 ~ 250。EI-MS  $m/z$  456 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 500 MHz) : 0.76, 0.78, 0.90, 0.92, 0.97, 1.18, 2.04(各 3H, s, 7  $\times$  CH<sub>3</sub>), 5.27(1H, brs, H-12)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) : 39.3(C-1), 28.1(C-2), 78.6(C-3), 40.2(C-4), 56.2(C-5), 19.1(C-6), 33.7(C-7), 39.5(C-8), 48.5(C-9), 37.8(C-10), 23.8(C-11), 123.0(C-

12), 144.9 (C-13), 42.2 (C-14), 28.1 (C-15), 23.9 (C-16), 46.9 (C-17), 42.5 (C-18), 46.8 (C-19), 30.3 (C-20), 34.4 (C-21), 31.3 (C-22), 28.4 (C-23), 16.3 (C-24), 15.8 (C-25), 17.6 (C-26), 26.2 (C-27), 178.8 (C-28), 33.6 (C2-9), 24.1 (C-30)。该化合物的质谱和核磁数据与齐墩果酸的数据一致<sup>[11]</sup>, 故确定化合物 11 为齐墩果酸 (oleanolic acid)。

化合物 12 白色针状结晶(石油醚-丙酮), mp: 137 ~139。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, ESI-MS、<sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 光谱数据与文献报道 - 谷甾醇一致<sup>[12]</sup>。与 -谷甾醇对照品混合熔点未下降, 确定化合物 13 为 -谷甾醇(-sitosterol)。

#### [参考文献]

[ 1 ] 胡珊梅, 范崔生, 袁春林. 江香薷的本草考证和药材资源的研究[ J ]. 江西中医学院学报, 1994, 6( 2 ) : 32.  
[ 2 ] Jens H, Bernd S, Neil J. O, et al. Accumulation of soluble and wall-bound indolic metabolites in Arabidopsis thaliana leaves infected with virulent or avirulent Pseudomonas syringae pathovar tomato strains[ J ]. Proceedings of the National Academy of Sciences. USA. 2001, 98 ( 1 ) : 753.

[ 3 ] 刘刚, 刘俊峰, 刘焱文. 牛至化学成分研究[ J ]. 中药材, 2003, 26( 9 ) : 642.  
[ 4 ] Muhammad S A, Muhammad S, Farzana A. Three *p*-cy-mene derivatives from Zataria multiora[ J ]. Phytochemistry. 1999, 52, 685.  
[ 5 ] 陆占国, 竹内宏之, 刘向阳. 百里香单萜糖苷的分离与构造解析[ J ]. 林产化学与工业, 2006, 26( 9 ) : 23.  
[ 6 ] Catherine K, Anastasia K, Maria C B, et al. Polar Constituents from the Aerial Parts of *Origanum vulgare*. L. Ssp. hirtum Growing Wild in Greece[ J ]. Agric Food Chem 2006, 54, 5388.  
[ 7 ] 黄雪峰, 李凡, 陈才良, 等. 土荆芥化学成分的研究[ J ]. 中国天然药物, 2003, 1(1) : 25.  
[ 8 ] 梁贵键, 韩公羽. 毛叶假鹰爪化学成分研究[ J ]. 中草药, 1988, 19( 4 ) : 6.  
[ 9 ] 胡疆, 张卫东, 柳润辉. 两面针的化学成分研究[ J ]. 中国药学杂志, 2006, 31( 20 ) : 1690.  
[ 10 ] 李文林, 毛士龙, 易扬华, 等. 丰头皮海绵化学成分研究[ J ]. 中国海洋药物, 2000, 19( 3 ) : 3.  
[ 11 ] 郭启雷, 杨峻山. 掌叶覆盆子的化学成分研究[ J ]. 中国中药杂志, 2005, 30( 3 ) : 198.  
[ 12 ] 丁晨旭, 周凌云, 纪兰菊, 等. 藏药细穗香薷的化学成分[ J ]. 西北植物学报, 2004, 24( 6 ) 1094.

## 寻求疑难杂症验方合作

您有效果神奇、应用已久、无毒副作用且功效显著的民间验方吗? 您希望它产业化吗? 您期盼它为更多人解除病痛吗? 这样的事情您自己完成有困难吗? 我们来合作好吗? 全国高科技健康产业委自然医学委员会所属的权健国际自然医学集团集科研、生产、销售为一体, 服务网点遍及全国, 旗下的天津权健自然医学科技发展有限公司致力于民间神奇验方的收集整理使之产业化服务人民大众。

期待与您的真诚合作! 共同造福人类!

公司: 天津市权健自然医学科技发展有限公司, 地址: 天津市武清区豆张庄乡权健道 1 号, 邮编: 301707, 电话: 022 - 22160816、022 - 22166188, 传真: 022 - 22160816, 联系人: 常小姐, 公司网址: www.ziranyixue.com.

合作流程: 来电咨询确认( 咨询电话: **022 - 22160816**) 提供临床试用品 **10** 份 试验治愈率 **70%** 为成功洽谈合作事宜( 一般为购买验方)。