

· 化学成分 ·

乌药叶黄酮类化学成分研究

肖梅, 曹宁, 樊晶晶, 沈燕, 徐强*

(南京大学医药生物技术国家重点实验室, 江苏 南京 210093)

摘要 目的: 研究樟科山胡椒属植物乌药叶的化学成分。方法: 利用硅胶柱和 ODS 反相色谱分离纯化, 根据化合物的理化性质和波谱数据($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) 鉴定结构。结果: 从乌药叶中分离得到 8 个黄酮类化合物, 分别为: 槲皮素-3-O-L-鼠李糖苷(1)、山奈酚-3-O-L-鼠李糖苷(2)、山奈酚(3)、二氢山奈酚-3-O-L-鼠李糖苷(4)、槲皮素(5)、槲皮素-3-O- α -D-呋喃阿拉伯糖苷(6)、槲皮素-3-O- α -D-吡喃葡萄糖苷(7)、山奈酚-3-O-D-吡喃葡萄糖苷(8)。结论: 化合物 2、4 和 8 均为首次从该植物中分离得到。

关键词 乌药叶; 黄酮类化合物

中图分类号: R284.1/R284.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4454(2011)01-0062-03

Studies on Flavonoids from the Leaves of *Lindera aggregata*

XIAO Mei, CAO Ning, FAN Jing-jing, SHEN Yan, XU Qiang

(State Key Laboratory of Pharmaceutical Biotechnology, School of Life Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract Objective: To investigate the chemical constituents in the leaves of *Lindera aggregata*. Methods: Compounds were separated by column chromatography with silica gel and ODS. The structures were identified by physicochemical properties and spectral analysis($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$). Results: Eight compounds were isolated and identified as: quercetin-3-O-L-rhamnoside(1), kaempferol-3-O-L-rhamnoside(2), kaempferol(3), dihydrokaempferol-3-O-L-rhamnoside(4), quercetin(5), quercetin-3-O- α -D-arabinofuranoside(6), quercetin-3-O- α -D-glucopyranoside(7), kaempferol-3-O-D-glucopyranoside(8). Conclusion: Compounds 2, 4 and 8 are obtained from *Lindera aggregata* for the first time.

Key words The leaves of *Lindera aggregata*(Sims) Kosterm.; Flavonoids

乌药 *Lindera aggregata*(Sims) Kosterm. 为樟科山胡椒属植物, 分布于江苏、浙江、台湾、福建、广东等省, 以浙江省天台县较为著名, 称天台乌药。以干燥块根入药, 性温味辛, 具有顺气止痛、温肾散寒的功效⁽¹⁾, 临床上常与多种中药配伍, 治疗胃寒气滞、胸闷脘痛、呃逆、气厥头痛, 以及一切气痛等症。乌药的研究主要集中在对其块根的研究, 对于其地上部位如叶的研究较少。实际上乌药叶也有着良好的药用价值, 历代本草均有记载, 如《医林纂要·药性》称乌药叶为莠箕茶, 指出其“温中燥脾, 能消食杀蛔, 治腹中寒痛”⁽²⁾。现代本草著作《广西中药志》也有记载, 乌药鲜叶捣碎酒炒后可治疗风湿性关节炎、跌打肿痛⁽³⁾。为扩大乌药的药用部位, 开发乌药叶的药用价值, 笔者对乌药叶的化学成分进行了研究, 共分离得到 8 个黄酮类化合物, 分别为: 槲皮素-3-O-L-鼠李糖苷(1)、山奈酚-3-O-L-鼠李糖苷(2)、山奈酚(3)、二氢山奈酚-3-O-L-鼠李糖苷(4)、槲皮素(5)、槲皮素-3-O- α -D-呋喃阿拉伯糖苷(6)、槲皮素-3-O- α -D-吡喃葡萄糖苷(7)、山奈酚-3-

O-D-吡喃葡萄糖苷(8)。其中, 化合物 2、4 和 8 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker DRX-300 型核磁共振谱仪(TMS 为内标); Buchi 中压纯化设备(pump manager C-605, pump control C-601); LSA-10 大孔树脂购自西安蓝深特种树脂有限公司; 填料 Daisogel SP-120-30/50-ODS-B 购自日本 Daiso 公司; GF₂₅₄ 薄层色谱板购自 Merck 公司; 柱色谱用硅胶由青岛海洋化工厂出品。所用试剂均为分析纯。

乌药叶由浙江天台山乌药生物有限公司提供, 采自浙江省天台县三州乡, 经中国药科大学药理学陈君博士鉴定为樟科山胡椒属植物乌药 *Lindera aggregata*(Sims) Kosterm. 的叶。

2 提取与分离

乌药干燥叶 3.0 kg 粉碎后, 依次加入 20、15、15 倍量的水煎煮提取 3 次, 合并提取液; 经 LSA-10 大孔树脂吸附后, 先用 2 倍柱体积的水淋洗至无色, 再用 70% 乙醇洗脱, 收集洗脱液, 减压浓缩至干, 得乌

收稿日期: 2010-07-12

基金项目: 国家重大科技专项“重大新药创制”资助(2009ZX09102-429; 2009ZX09303-001)

作者简介: 肖梅(1984-), 女, 硕士研究生, 主要从事天然产物活性成分研究; E-mail: freely_xm@163.com。

* 通讯作者: 徐强, E-mail: molpharm@163.com。

药叶粗提物 150 g。

粗提物 100 g 经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇梯度洗脱。从二氯甲烷-甲醇(9:1)洗脱得化合物 1 (1.6 g)、2(2.3 g)和混合物 I(20 g);二氯甲烷洗脱部分经 ODS 反相柱色谱,甲醇-水梯度洗脱得化合物 3(20 mg);二氯甲烷-甲醇(19:1)部位经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇梯度洗脱得化合物 4(60 mg)、5(20 mg)和 6(70 mg)。混合物 I 经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇梯度洗脱得化合物 7(60 mg)和 8(35 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1:黄色粉末(甲醇)。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,示有酚羟基存在;盐酸-镁粉反应阳性,推测为黄酮类化合物。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ: 12.67(1H, s, 5-OH), 10.92(1H, s, 7-OH), 9.76(1H, s, 4'-OH), 9.40(1H, s, 3'-OH), 7.31(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2'), 7.27(1H, dd, *J* = 8.4, 2.1 Hz, H-6'), 6.88(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.42(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.23(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.26(1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-1''), 0.82(3H, d, *J* = 5.7 Hz, H-6'')。以上数据与文献^(3,4)报道一致,故将其鉴定为槲皮素-3-*O*-*L*-鼠李糖苷(querctin-3-*O*-*L*-rhamnoside)。

化合物 2:黄色粉末(甲醇)。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR(CD₃OD, 300 MHz) δ: 7.80(2H, d, *J* = 2.7 Hz, H-2', 6'), 6.97(2H, d, *J* = 2.7 Hz, H-3', 5')为 B 环质子信号; 6.40(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.23(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6)为 A 环质子信号; δ5.41~0.95 之间有 11 个质子信号。其数据与山奈酚氢谱数据比较:在 δ5.41~0.95 之间有 11 个质子信号, 5.41(1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-1'')为端基质子信号, 0.95(3H, d, *J* = 5.4 Hz, H-6'')为鼠李糖上甲基特征信号,并且 H-8, H-6 信号与文献^(3,5)比较,基本不变,未有向低场移动,表明其并非 B 环取代,而应为 3-*O*-糖苷。以上数据与文献⁽⁶⁾报道一致,故将其鉴定为山奈酚-3-*O*-*L*-鼠李糖苷(kaempferol-3-*O*-*L*-rhamnoside)。

化合物 3:黄色针晶(甲醇)。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ: 12.54(1H, s, 5-OH), 10.83(1H, s, 7-OH), 10.14(1H, s, 4'-OH), 9.42(1H, s, 3'-OH), 8.06(2H, dd, *J* = 6.9, 2.1 Hz, H-2', 6'), 6.94(2H, dd, *J* = 6.9, 2.1 Hz, H-3', 5'), 6.46(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.21(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6)。以上数据与文献⁽⁷⁾报道一致,故将其鉴定为山奈酚

(kaempferol)。

化合物 4:黄色粉末(甲醇)。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ: 7.34(2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.80(2H, d, *J* = 8.7 Hz, H-3', 5'), 5.94(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 5.90(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.23(1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-2), 4.77(1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-3), 3.96(1H, s, H-1''), 1.05(3H, d, *J* = 6.3 Hz, H-6'')。以上数据与化合物 2 的氢谱数据比较:在 δ5.23 和 4.77 处分别出现一个二重峰,为二氢黄酮醇的特征信号, H-1'' 向高场移至 δ3.96, 为二氢黄酮醇-3-*O*-鼠李糖苷的糖端基质子信号。故将其鉴定为二氢山奈酚-3-*O*-*L*-鼠李糖苷(dihydrokaempferol-3-*O*-*L*-rhamnoside)。

化合物 5:黄色针晶(甲醇)。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR(CD₃OD, 300 MHz) δ: 7.77(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 7.66(1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 6.91(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.42(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.21(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6)。以上数据与文献⁽⁷⁾报道一致,故将其鉴定为槲皮素(querctin)。

化合物 6:黄色粉末(甲醇)。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR(CD₃OD, 300 MHz) δ: 7.78(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 7.61(1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 6.90(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.42(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.23(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.19(1H, d, *J* = 6.6 Hz, H-1''); ¹³C-NMR(CD₃OD, 75 MHz) δ: 157.1(C-2), 133.4(C-3), 178.4(C-4), 161.6(C-5), 98.5(C-6), 164.8(C-7), 93.3(C-8), 157.8(C-9), 108.0(C-10), 121.6(C-1'), 115.0(C-2'), 144.9(C-3'), 148.4(C-4'), 115.3(C-5'), 121.5(C-6'), 104.1(C-1''), 81.8(C-2''), 77.2(C-3''), 86.5(C-4''), 61.0(C-5'')。以上数据与文献^(3,8)一致,故将其鉴定为槲皮素-3-*O*- α -*D*-呋喃阿拉伯糖苷(querctin-3-*O*- α -*D*-arabinofuranoside)。

化合物 7:黄色粉末(甲醇)。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR(CD₃OD, 300 MHz) δ: 7.56(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-2'), 7.53(1H, dd, *J* = 8.4, 2.1 Hz, H-6'), 6.93(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.43(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.24(1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.50(1H, s, H-1''), 3.54(2H, d, *J* = 3.9 Hz, H-5''); ¹³C-NMR(CD₃OD, 75 MHz) δ: 156.9(C-2), 134.1(C-3), 177.9(C-4), 161.4(C-5), 98.6(C-6), 165.0(C-7), 93.4(C-8), 157.1(C-

9), 104.0 (C-10), 121.6 (C-1'), 114.7 (C-2'), 144.5 (C-3'), 148.5 (C-4'), 116.0 (C-5'), 121.3 (C-6'), 103.3 (C-1''), 67.7 (C-2''), 71.4 (C-3''), 72.7 (C-4''), 65.6 (C-5''), 54.8 (C-6'')。以上数据与文献^[3]报道一致,故将其鉴定为槲皮素-3-O- α -D-吡喃葡萄糖苷(quercetin-3-O- α -D-glucopyranoside)。

化合物8:黄色粉末(甲醇)。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR(CD₃OD, 300 MHz) δ : 8.00(2H, d, J =9.0 Hz, H-2', 6'), 6.95(2H, d, J =9.0 Hz, H-3', 5'), 6.44(1H, d, J =2.1 Hz, H-8), 6.24(1H, d, J =2.1 Hz, H-6), 5.52(1H, s, H-1''), 3.51(2H, d, J =4.2 Hz, H-5'')。以上数据与化合物2和化合物7的氢谱数据比较:其苷元部分与山奈酚-3-O-L-鼠李糖苷元部分氢谱数据基本相同,糖苷部分与槲皮素-3-O- α -D-吡喃葡萄糖苷的糖苷部分基本相同。NMR数据与文献^[9]报道一致,故将其鉴定为山奈酚-3-O-D-吡喃葡萄糖苷(kaempferol-3-O-D-glucopyranoside)。

参 考 文 献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2005: 53.
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 第三卷. 上海: 上海科学技术出版社, 1997: 57-60.
- [3] 刘云, 俞桂新. 高速逆流色谱法分离制备乌药叶中的黄酮成分[J]. 色谱, 2007, 25(5): 735-739.
- [4] 张朝凤, 孙启时, 赵燕燕. 乌药叶中黄酮类成分研究[J]. 中国药物化学杂志, 2001, 11(5): 274-276.
- [5] 李宁, 李锐, 杨世林. 过山藤总黄酮的化学成分研究(1)[J]. 沈阳药科大学学报, 2004, 21(2): 105-107.
- [6] 李作平, 张曼丽, 刘伟娜. 合欢花化学成分的研究(II)[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(5): 585-587.
- [7] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册[M]. 第七分册. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1999: 301, 449, 802, 844, 492, 903.
- [8] 向瑛, 郑庆安, 张灿奎. 水松叶黄酮化合物的研究[J]. 中草药, 2001, 32(7): 588-589.
- [9] 胡喜兰, 朱慧, 刘存瑞. 凤仙花的化学成分研究[J]. 中成药, 2003, 25(10): 833-834.

茅莓化学成分研究

梁成钦¹, 苏小建², 周先丽¹, 覃江克², 徐庆^{1*}, 梁荣感¹, 郑明颇²

(1. 桂林医学院, 广西 桂林 541004; 2. 广西师范大学环境与资源学院, 广西 桂林 541004)

摘要 目的: 研究茅莓的化学成分。方法: 利用硅胶柱层析色谱进行分离纯化, 通过波谱分析鉴定化合物结构。结果: 从茅莓中分离得到了7个化合物, 分别是: β -谷甾醇(I)、月桂酸(II)、邻硝基苯酚(III)、 β -胡萝卜苷(IV)、蔷薇酸(V)、3 β , 16 α , 22 α , 28-四羟基齐墩果-12-烯(VI)和(+)-儿茶素(VII)。结论: 其中, 化合物III、VII为首次从该植物中分离得到。

关键词 茅莓; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: R284.1/R284.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4454(2011)01-0064-03

Studies on the Chemical Constituents of *Rubus parvifolius*

LIANG Cheng-qin¹, SU Xiao-jian², ZHOU Xian-li¹, QIN Jiang-ke², XU Qing¹, LIANG Rong-gan¹, ZHENG Ming-po²

(1. Guilin Medical College, Guilin 541004, China; 2. College of Environment and Resources of Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

Abstract Objective: To study the chemical constituents of *Rubus parvifolius*. Methods: The constituents were isolated by column chromatography and their structures were elucidated through spectroscopic analysis such as ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, *et al.*. Results: Seven compounds were isolated from the roots of *Rubus parvifolius* L., they were identified as β -sitosterol(I), lauric acid(II), *O*-nitrophenol(III), β -daucosterol(IV), euscaphic acid(V), camelliagenin A(VI) and(+)-catechin(VII). Conclusion: Compounds III and VII are isolated from the plant for the first time.

Key words *Rubus parvifolius* L.; Chemical constituents; Structure identification

收稿日期: 2010-08-05

基金项目: “药用资源化学与药物分子工程”教育部重点实验室开放基金项目(桂科能07109001-14)

作者简介: 梁成钦(1977-), 男, 助理研究员, 主要从事天然产物化学研究; Tel: 13788571020, E-mail: lichqixing@163.com。

* 通讯作者: 徐庆, E-mail: xq5895801@163.com。