

板蓝根化学成分研究

何 轶, 鲁 静, 林瑞超

(中国药品生物制品检定所 中药室, 北京 100050)

摘要: 目的 分离鉴定板蓝根中的化学成分。方法 用硅胶、ODS等柱色谱分离纯化, 以核磁、质谱、紫外、红外光谱及理化常数鉴定结构。结果 分离鉴定了 5个化合物, 为新橙皮苷(I)、甲酸铵(II)、异甘草素(III)、甘草素(IV)和腺苷(V)。结论 其中新橙皮苷、甘草素和异甘草素为首次从十字花科中分离得到; 甲酸铵为首次从该植物中分离得到。

关键词: 板蓝根; 化学成分; 分离; 鉴定

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)09-0777-02

Studies on chemical constituents in root of *Isatis indigotica*

HE Yi, LU Jing, LIN Rui-chao

(Department of Chinese Materia Medica, National Institute for the Control of Pharmaceutical and Biological Products, Beijing 100050, China)

Abstract **Object** To study the chemical constituents in the root of *Isatis indigotica* Fort. **Methods** The separations were carried out by column chromatography and identified by advanced physical and spectral data analysis. **Results** Five compounds were isolated and identified as neohesperidin (I), ammonium formate (II), isoliquiritigenin (III), liquiritigenin (IV), and adenosine (V). **Conclusion** Neohesperidin, liquiritigenin and isoliquiritigenin are isolated for the first time from the plants of Cruciferae, ammonium formate is obtained from the root of *I. indigotica* for the first time.

Key words the root of *Isatis indigotica* Fort.; chemical constituents; separation; identification

板蓝根为十字花科植物菘蓝 *Isatis indigotica* Fort. 的根, 味苦, 性寒, 可清热解毒、凉血利咽, 临床用于温毒发斑、舌绛紫暗、痄腮、喉痹、烂喉丹痧、大头瘟疫、丹毒、痈肿等症^[1]。据文献报道, 板蓝根中主要含有生物碱、氨基酸、甾醇和有机酸等成分^[2]。本研究对板蓝根的化学成分进行了分离, 从中得到新橙皮苷(neohesperidin, I)、甲酸铵(ammonium formate, II)、异甘草素(isoliquiritigenin, III)、甘草素(liquiritigenin, IV)和腺苷(adenosine, V)等 5 个化合物。

1 仪器、试剂及材料

Buchi 535型熔点测定仪(温度计未校正), Autospec-Ultima ETOF 和 ZAB-2F 型质谱仪, INOVA-500 和 Bruker DRX-500 型核磁共振仪, Nicolet Impact 400 型脉冲傅立叶变换红外光谱仪, 岛津 UV-2100 紫外分光光度计, Waters Prep LC 4000 型制备液相色谱仪, 色谱柱 Prep Nova-Pak HR C₁₈

(6 μm, 40 mm × 100 mm)。硅胶为青岛海洋化工厂生产。药材购自河北省安国药材市场, 经中国药品生物制品检定所张继副主任药师鉴定为菘蓝 *I. indigotica* Fort. 的根。

2 提取与分离

板蓝根 10 kg, 切成小段, 用 95% 乙醇连续回流提取 3 次, 回收乙醇, 提取物用适量水分散, 依次用石油醚(60℃~90℃)、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 500 mL 为一流份, 第 203~221 流份合并后经氯仿-甲醇反复重结晶得化合物 I。80~94 流份合并后经高效液相制备, 以 35% 甲醇洗脱, 得化合物 II。正丁醇部分经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 500 mL 为一流份, 11~17 流份合并后经高效液相制备, 以 35% 甲醇洗脱, 得化合物 III 和 IV。65~82 流份合并后经高效液相制备, 以 30% 甲醇洗脱, 再经氯仿-甲醇重结晶得化合物 V。

收稿日期: 2002-12-13

基金项目: “九五”国家科技攻关项目(99-929-01-27)

作者简介: 何 轶(1975-), 男, 江西樟树人, 助理研究员, 硕士, 2000年毕业于北京中医药大学获硕士学位, 2000年至今在中国药品生物制品检定所工作, 主要从事中药化学成分分离、鉴定等工作。 Tel (010) 67017755-314 E-mail zjshy@sinac.com

3 结构鉴定

化合物I: 白色小针晶, mp 242℃~ 243℃, 盐
酸镁粉反应阳性, 示为黄酮类化合物。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH-H}_2\text{O}}$
nmr 331, 284 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 504, 3 415, 2 925,
1 645 (C=O), 1 626, 1 520, 1 367, 1 279, 1 086,
741 FAB-MS m/z : 611 [M+1]⁺, 465 [M+1-
Rha]⁺, 303 [M+1-Rha-Glu]⁺, 220, 206, 177,
113 ¹H-NMR (DM SO-d₆) δ 12.05 (1H, s, 5-OH),
9.11 (1H, s, 3'-OH), 6.95~ 6.87 (3H, m, H-2', 5',
6'), 6.11 (1H, s, H-8), 6.09 (1H, s, H-6), 5.51 (1H,
dd, J = 12.5, 2.5 Hz, H-2), 5.13 (1H, d, J = 7.0
Hz, H-1''), 5.11 (1H, s, H-1'''), 3.78 (3H, s, 4'-
OCH₃), 2.77 (1H, dd, J = 17.0, 2.5 Hz, H-3, *cis*),
1.16 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-6'''). ¹³C-NMR (DM SO-
d₆) δ 77.1 (C-2), 42.1 (C-3), 197.0 (C-4), 162.9 (C-
5), 96.2 (C-6), 164.8 (C-7), 95.1 (C-8), 162.6 (C-
9), 103.3 (C-10), 55.7 (OCH₃), 130.9 (C-1'), 114.1
(C-2'), 146.5 (C-3'), 148.0 (C-4'), 112.0 (C-5'),
117.8 (C-6'), 97.4 (C-1''), 78.4 (C-2''), 76.9 (C-3''),
69.6 (C-4''), 76.0 (C-5''), 60.4 (C-6''), 100.4 (C-
1'''), 70.4 (C-2'''), 70.4 (C-3'''), 71.8 (C-4'''), 68.3
(C-5'''), 18.0 (C-6'''). 由 C₂ 位 H 的偶合常数 (J =
12.5, 2.5 Hz) 可推定 C₂ 位 H 为直立键, 从而判定
该化合物为 2S 构型。以上数据与文献^[3]报道基本一
致, 确定为新橙皮苷。

化合物II: 白色小方晶, mp 112℃~ 114℃, IR
 $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 074, 1 608, 1 427, 1 348, 777 FAB-MS
 m/z : 202 [NH₄+ 2G]⁺, 110 [NH₄+ G]⁺。红外光谱
数据与文献^[4]基本一致, 确定为甲酸铵。

化合物III: 黄色小针晶, mp 183℃~ 184℃,
UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nmr 373, 306, 255 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 369,
1 631 (C=O), 1 606, 1 514, 1 228, 1 171, 837, 800
FAB-MS m/z : 257 [M+1]⁺, 207, 174, 130, 115
¹H-NMR (CD₃OD) δ 7.96 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-
6'), 7.79 (1H, d, J = 15.0 Hz, H- β), 7.62 (2H, d,
 J = 9.0 Hz, H-2, 6), 7.61 (1H, d, J = 15.0 Hz, H-
 α), 6.84 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3, 5), 6.41 (1H, dd,
 J = 9.0, 2.5 Hz, H-5'), 6.28 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-
3'), ¹³C-NMR (CD₃OD) δ 127.9 (C-1), 131.8 (C-2),
116.9 (C-3), 161.6 (C-4), 116.9 (C-5), 131.8 (C-
6), 114.7 (C-1'), 166.6 (C-2'), 103.8 (C-3'), 167.6
(C-4'), 109.2 (C-5'), 133.4 (C-6'), 118.4 (C- α),
145.6 (C- β), 193.5 (C=O)。从 α -H 与 β -H 偶合常数
(J = 15.0 Hz), 可以判断其为反式双键。以上数据

与文献^[5]报道基本一致, 确定为异甘草素。

化合物IV: 白色小针晶, mp 198℃~ 199℃,
UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nmr 312, 275 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 400, 1 659,
1 603 (C=O), 1 518, 1 466, 1 385, 1 252, 835 FAB-
MS m/z 257 [M+1]⁺, 207, 185, 137, 115, 93
¹H-NMR (CD₃OD) δ 7.72 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5),
7.32 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, J =
8.5 Hz, H-3', 5'), 6.49 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-
6), 6.35 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.37 (1H, dd, J =
13.0, 3.0 Hz, H-2), 3.05 (1H, dd, J = 17.0, 13.0
Hz, H-3, *trans*), 2.69 (1H, dd, J = 17.0, 3.0 Hz, H-
3, *cis*) ¹³C-NMR (CD₃OD) δ 81.1 (C-2), 45.0 (C-
3), 193.5 (C-4), 129.9 (C-5), 111.8 (C-6), 167.0
(C-7), 103.8 (C-8), 165.6 (C-9), 114.9 (C-10),
131.4 (C-1'), 129.0 (C-2'), 116.3 (C-3'), 159.0 (C-
4'), 116.3 (C-5'), 129.0 (C-6')。由 C₂ 位 H 的偶合
常数 (J = 13.0, 3.0 Hz) 可推定 C₂ 位 H 为直立键,
从而判定该化合物为 2S 构型。以上数据与文献^[5, 6]
报道基本一致, 确定为甘草素。

化合物V: 白色针晶, mp 232℃~ 234℃, UV,
IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 数据与文献^[6, 7]报道基本一
致, 确定为腺苷。

4 讨论

本研究首次从板蓝根中分离得到黄酮类化合
物, 提示今后可对板蓝根黄酮类化合物进一步研究。

致谢: MS 由中国医学科学院药物研究所再帕
尔代测, NMR 由北京微量化学研究所涂光忠以及
中国医学科学院药物研究所贺文毅代测, IR 由中国
医学科学院药物研究所倪景华代测。

References

- [1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol II.
- [2] Editorial Board of China Herbal, State Administration of
Traditional Chinese Medicine, China-*China Herbal* (Book
3) (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Tech-
nology Publishers, 1999.
- [3] Guo X L, Wang T J, Guo M J, *et al.* Studies on chemical
constituents of processed green tangerine peel [J]. *China J
Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2000, 25(3): 146-148.
- [4] Sadtler Research Laboratories Division of Bio-Rad Laborato-
ries, INC. *Standard Infrared Grating Spectra* [M].
Philadelphia: Sadtler Research Laboratories Division of Bio-
Rad Laboratories, INC. 1974.
- [5] He A M, Wang M S. Flavonoids from stringy stonecrop herb
(*Sedum sarmentosum*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草
药), 1997, 28(9): 517-522.
- [6] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (Vol
VII - *Analysis of NMR Spectrum*) (分析化学手册第七卷·核
磁共振谱分析) [M]. Beijing: Chemical Industry Press,
1999.
- [7] Xiao Y Q, Li L, Yang B, *et al.* Studies on chemical con-
stituents from root of *Saposhnikovia divaricata* (Turcz.)
Schischk [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志),
2001, 26(2): 117-119.