

^{13}C -NMR (DM SO, δ): 181.4 (C-4), 158.2 (C-5), 157.9 (C-4'), 154.8 (C-7), 153.9 (C-9), 153.6 (C-2), 132.1 (C-6), 131.0 (C-2', C-6'), 122.6 (C-1), 122.1 (C-3), 116.0 (C-3', C-5'), 105.6 (C-10), 94.7 (C-8), 60.8 (OCH₃-6)。经与文献^[1]波谱数据核对, 鉴定此化合物为鸢尾苷元(tectorigenin)。

化合物IV: 淡黄色针晶(醋酸乙酯-石油醚), mp 233 ~ 234, FeCl₃ 反应呈阳性。UV λ_{max} (MeOH) nm: 271, 332 (MeOH); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3388 (br, -OH), 1625 (Ar-C=O), 1567, 1471 (C=C), 922 (O-CH₂-O); ^1H -NMR (DM SO, δ): 12.94 (1H, s), 9.59 (1H, s), 8.43 (1H, s), 7.39 (2H, d, J = 8.3 Hz), 6.83 (2H, d, J = 8.3 Hz), 6.89 (1H, s);

^{13}C -NMR (DM SO, δ): 180.9 (C-4), 154.9 (C-5), 157.6 (C-4'), 141.5 (C-7), 154.6 (C-9), 153.1 (C-2), 130.3 (C-6), 130.3 (C-2', C-6'), 121.1 (C-1), 122.3 (C-3), 115.2 (C-3', C-5'), 115.5 (C-10), 89.6 (C-8)。上述理化性质和光谱数据与文献^[2]报道一致, 鉴定此化合物为 5, 4'-二羟基-6, 7-亚甲二氧基异黄酮(5, 4'-dihydroxy-6, 7-methylenedioxy-isoflavone), 即德鸢尾苷(irilone)。

References:

- [1] Xu Y L, Ma Y B, Xiong J. Isoflavonoids of *Iris tectorum* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1999, 21(1): 125-130.
- [2] Dhar K L, Kalla A K. A new isoflavone from *Iris gemanica* [J]. *Phytochemistry*, 1973, 12: 734-735.

云南兔耳草中的黄酮类化合物

羊晓东¹, 赵静峰¹, 郭洁², 梅双喜¹, 李良^{1*}

(1. 云南大学药学院, 云南 昆明 650091; 2. 大理学院 化学系, 云南 大理 67100)

云南兔耳草 *Lagotis yunnanensis* W. W. Smith 系玄参科兔耳草属植物, 为多年生草木, 分布于云南西北部、西藏、四川西北部等海拔3350~4700 m 的高山草地^[1]。该植物味苦、性寒, 清热解毒、行血调经、平逆降压。用于治疗肝胆病、高热、烦渴、肠痧、炭疽、疮毒、伤筋等症^[2]。目前, 藏医用云南兔耳草主治各种类型的肝炎, 有较好的疗效。兔耳草属植物多为药用, 文献报道其化学成分主要有黄酮、苯丙素苷、环烯醚萜等化合物^[3,4]。云南兔耳草的化学成分研究今未见报道。我们从该植物干燥全草的乙醇提取物中分离得到9个黄酮类化合物, 这些化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

VG Auto Spec-3000 质谱仪及 LCM S-OP1000 色质联用仪; Bruker AM-400 Hz 核磁共振仪(TMS 作内标)。薄层色谱和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂出品; 聚酰胺为浙江台州路桥四青化工厂出品; 其余试剂均为化学纯或分析纯。云南兔耳草 *L. yunnanensis* W. W. Smith 采自云南德钦。样品经德钦县藏医院阿都医生鉴定, 现存放于云南大

学药学院植物化学实验室。

2 提取与分离

8.5 kg 干燥的云南兔耳草全草, 粉碎后用95%乙醇浸泡(4×30 L), 70%丙酮浸泡(1×30 L), 共20 d。合并提取液, 减压回收, 得粗提物。将粗提物悬于水中, 分别用氯仿和正丁醇萃取, 得到氯仿部分(47.19 g)和正丁醇部分(897.83 g)。氯仿部分反复经硅胶柱色谱, 得化合物 I (1.625 g), VIII (420 mg)。正丁醇部分反复经硅胶柱色谱和聚酰胺柱色谱, 得化合物 II (3.618 g), III (1.041 g), IV (860 mg), V (120 mg), VI (95 mg), VII (60 mg), IX (25 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色粉末, 分子式 C₁₇H₁₄O₆; EIMS (m/z): 314 [M]⁺, 299, 271, 167, 135, 105, 77; ^1H -NMR (DM SO): δ 12.32 (1H, s, OH-5), 8.13 (2H, dd, J = 12.0, 2.8 Hz, H-2', H-6'), 7.10 (2H, dd, J = 12.0, 2.8 Hz, H-3', H-5'), 6.73 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-8), 6.33 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-6), 3.85 (3H, s, OCH₃), 3.83 (3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (DM SO): δ 146.9 (C-2), 136.3 (C-3), 176.1 (C-4), 156.1

* 收稿日期: 2003-06-24

作者简介: 羊晓东(1973-), 男(白族), 云南大理人, 硕士, 讲师, 主要从事天然药物化学研究。Tel: (0871) 5033644

E-mail: xdyang_120@hotmail.com

* 通讯作者

(C-5), 97.4 (C-6), 164.9 (C-7), 92.0 (C-8), 160.6 (C-9), 104.0 (C-10), 120.0 (C-1), 129.3 (C-2', C-6), 114.0 (C-3', C-5), 160.4 (C-4), 56.0 (OCH₃), 55.3 (OCH₃)。以上数据与文献^[5]对照一致, 确定该化合物为山柰酚-4', 7-二甲醚。

化合物II: 黄色针状结晶, 分子式C₁₆H₁₂O₆ EIMS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR数据与文献^[3]对照一致, 确定该化合物为柯伊利素。

化合物III: 黄色粉末, 分子式C₁₅H₁₀O₅ EIMS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR数据与文献^[6]对照一致, 确定该化合物为芹菜素。

化合物IV: 淡黄色粉末, 分子式C₁₅H₁₀O₆ FAB-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR数据与文献^[7]对照一致, 确定该化合物为木犀草素。

化合物V: 淡黄色粉末, 分子式C₂₁H₂₀O₁₁; FAB-MS (*m/z*): 447[M - 1]⁺, 300, 286, 270, 168, 144, 114, 98, 85, 73, 60; ¹H-NMR (DM SO) δ 12.96 (1H, s, OH-5), 7.48 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2), 7.48 (1H, dd, *J* = 8.3, 2.2 Hz, H-6), 6.91 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5), 6.81 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.75 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.01 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1); ¹³C-NMR (DM SO) δ 164.6 (C-2), 103.3 (C-3), 181.6 (C-4), 161.2 (C-5), 99.7 (C-6), 162.9 (C-7), 94.9 (C-8), 156.6 (C-9), 105.5 (C-10), 121.6 (C-1), 113.7 (C-2), 145.7 (C-3), 149.7 (C-4), 116.1 (C-5), 119.0 (C-6), 100.4 (C-1), 73.3 (C-2), 76.8 (C-3), 70.0 (C-4), 77.3 (C-5), 61.0 (C-6)。以上数据与文献^[8]对照一致, 确定该化合物为木犀草素-7-O-βD-葡萄糖苷。

化合物VI: 黄色针状结晶, 分子式C₂₁H₂₀O₁₁; FAB-MS (*m/z*): 447[M - 1]⁺, 339, 297, 284, 255, 239, 223, 211, 188, 166, 119, 77; ¹H-NMR (DM SO) δ 12.63 (1H, s, OH-5), 8.05 (2H, dd, *J* = 12.0, 2.8 Hz, H-2', H-6), 6.89 (2H, dd, *J* = 12.0, 2.8 Hz, H-3', H-5), 6.42 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.54 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1); ¹³C-NMR (DM SO) δ 156.3 (C-2), 133.3 (C-3), 174.4 (C-4), 161.1 (C-5), 98.7 (C-6), 164.1 (C-7), 93.6 (C-8), 156.3 (C-9), 104.1 (C-10), 121.0 (C-1), 130.7 (C-2', C-6), 115.0 (C-3', C-5), 159.8 (C-4), 101.4 (C-1), 74.2 (C-2), 76.5 (C-3), 70.1 (C-4), 77.2 (C-5), 61.0 (C-6)。以上数据与文献^[9]对照一致, 故该化合物为山柰酚-3-O-βD-葡萄糖苷。

化合物VII: 黄色针状结晶, 分子式C₂₁H₂₀O₁₁;

FAB-MS (*m/z*): 447[M - 1]⁺, 339, 297, 284, 255, 239, 223, 211, 188, 166, 119, 77; ¹H-NMR (DM SO) δ 12.61 (1H, OH-5), 8.04 (2H, dd, *J* = 12.0, 2.8 Hz, H-2', H-6), 6.90 (2H, dd, *J* = 12.0, 2.8 Hz, H-3', H-5), 6.85 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.45 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.47 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1); ¹³C-NMR (DM SO) δ 147.9 (C-2), 136.3 (C-3), 176.1 (C-4), 160.5 (C-5), 99.2 (C-6), 162.9 (C-7), 94.8 (C-8), 156.0 (C-9), 105.1 (C-10), 121.7 (C-1), 129.6 (C-2', C-6), 115.0 (C-3', C-5), 159.4 (C-4), 105.5 (C-1), 73.4 (C-2), 76.7 (C-3), 70.1 (C-4), 77.3 (C-5), 61.2 (C-6)。以上数据与文献^[9]对照一致, 故该化合物为山柰酚-7-O-βD-葡萄糖苷。

化合物VIII: 黄色针状结晶, 分子式C₁₇H₁₄O₇ FAB-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR数据与文献^[10]对照一致, 确定该化合物为苜蓿素。

化合物IX: 黄色针状结晶, 分子式C₂₃H₂₄O₁₂; FAB-MS (*m/z*): 491[M - 1]⁺, 329, 314, 300, 259, 167, 135, 109, 69; ¹H-NMR (DM SO) δ 12.60 (1H, OH-5), 7.52 (2H, s, H-2', H-6), 6.85 (1H, s, H-3), 6.91 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-8), 6.44 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-6), 5.02 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-1), 3.90 (6H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (DM SO) δ 164.5 (C-2), 104.1 (C-3), 182.4 (C-4), 157.2 (C-5), 99.8 (C-6), 162.5 (C-7), 95.6 (C-8), 161.4 (C-9), 105.7 (C-10), 120.5 (C-1), 104.8 (C-2', C-6), 148.5 (C-3', C-5), 140.4 (C-4), 105.5 (C-1), 73.5 (C-2), 77.7 (C-3), 70.7 (C-4), 76.8 (C-5), 61.0 (C-6), 56.3 (OCH₃), 56.3 (OCH₃)。以上数据与文献^[11]对照一致, 确定该化合物为苜蓿素-7-O-βD-葡萄糖苷。

References

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edit. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1979.
- [2] Yunnan Medicinal Material Company. *Index Chinese Medicines Resources Yunnanensis* (云南中药资源名录) [M]. Beijing: Science Press, 1993.
- [3] Chen Y Z, Zhang H D, Zhang S M, et al. Study on the chemical constituents of *Lagotis brachystachy* [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1989, 10(3): 260-262.
- [4] Ihsan C, Deniz T, Anthomy D W, et al. A new phenylpropanoid glycoside from *Lagotis stolonifera* [J]. *Helv Chim Acta*, 1991, 74(6): 1273-1277.
- [5] Na Z, Li C M, Zheng H L, et al. Chemical constituents of *Tetracera asiatica* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2001, 23(1): 400-402.
- [6] Li S J, Zhao Y Y, Li X L. Isolation and identification of flavonoids from *Buddleja officinalis* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1996, 3(11): 849-854.
- [7] He A M, Wang M S. Flavonoids from *Sedum sammentosum*

- [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1997, 28(9): 517-522.
- [8] Guo F, Liang Q L, Ming Z D. Study on the flavonoids from *Elephantopus scaber* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(4): 303-304.
- [9] Markham K R, Ternal B, Stanley R, *et al.* ^{13}C -NMR studies of flavonoids-III, naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34(9): 1389-1397.
- [10] Bhattacharyya J, Stagg D, Mody N V, *et al.* Constituents of *Spartina cynosuroides*: Isolation and ^{13}C -NMR analysis of triclin [J]. *J Pharm Sci*, 1978, 67(9): 1325-1326.
- [11] Hirai Y, Sanada S, Ida Y, *et al.* Studies on the constituents of palmaria plants III. The constituents of *Chamaerops humilis* and *Trachycarpus wagnerianus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(1): 82-87.

吴茱萸中二种黄酮类化合物的分离和鉴定

潘浪胜, 吕秀阳*, 吴平东*

(浙江大学材料与化工学院制药工程研究所, 浙江 杭州 310027)

吴茱萸 *Evodia rutaecarpa* (Juss.) Benth. 为芸香科植物吴茱萸的干燥将近成熟果实。属温里祛寒类中药。有温中散寒、疏肝止痛之功效, 常用于治疗脘腹冷痛、呕吐腹泻、头痛、胃痛、疝痛、腹痛和痛经等。《本草纲目》称吴茱萸“开郁化滞, 治吞酸、厥阻、痰涎头痛、阴毒腹痛、疝气血痢和喉舌口疮”。近代医学亦证明吴茱萸有镇痛、安神、抗菌、降压和抗缺氧等药理作用^[1]。有关其化学成分的研究主要集中在生物碱类方面, 从吴茱萸甲醇提取物的醋酸乙酯萃取部分分得 2 种黄酮类化合物, 通过电喷雾质谱测定相对分子质量和核磁共振氢谱、碳谱解析, 分别鉴定为金丝桃苷和异鼠李素-3-O-半乳糖苷, 均为首次从本种植物中分离得到。

1 仪器和材料

核磁共振用 AVANCE DMX 500 型核磁共振仪 (TM S 内标), 质谱用 Esquire- LC (Bruker Daltonics 公司) 液质联用测定仪, 聚酰胺薄膜、柱色谱聚酰胺 (100~200 目) 由浙江省台州市路桥四青生化材料厂生产。实验所用药材吴茱萸 *E. rutaecarpa* (Juss.) Benth. 产于湖南浏阳, 由中国中医研究院中药研究所何希荣主管中药师鉴定。

2 提取和分离

吴茱萸果实 800 g, 甲醇回流提取 3 次, 合并滤液, 减压浓缩得浸膏。浸膏加适量的水溶解, 分别以石油醚、氯仿、醋酸乙酯萃取。醋酸乙酯部分 8.3 g 经聚酰胺柱色谱, 水-乙醇系统梯度洗脱, 其中乙醇-水 (30/70) 部分再经反复聚酰胺柱色谱, 甲醇重结晶得到化合物 I (31 mg) 和化合物 II (175 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 黄色针晶, Molish 反应阳性, HCl-Mg 反应阳性, 聚酰胺薄层色谱, 氨熏后为黄色, 三氯化铝喷雾显亮黄色。ES/MS (m/z): 463 ($M^+ - H$); ^1H -NMR (CD_3OD) δ 7.84 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.57 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6), 6.85 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.38 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-6), 5.15 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1), 3.46~3.84 (6H, m, 糖上质子); ^{13}C -NMR (CD_3OD) δ 158.42 (C-2), 135.77 (C-3), 179.51 (C-4), 162.97 (C-5), 99.92 (C-6), 166.07 (C-7), 94.74 (C-8), 158.81 (C-9), 105.42 (C-10), 122.95 (C-1), 116.09 (C-2), 145.79 (C-3), 149.94 (C-4), 117.79 (C-5), 120.04 (C-6), 105.61 (C-1), 73.17 (C-2), 75.08 (C-3), 70.01 (C-4), 77.16 (C-5), 61.94 (C-6)。 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献^[2]报道的金丝桃苷一致, 故鉴定 I 为金丝桃苷。

化合物 II: 黄色针晶, Molish 反应阳性, HCl-Mg 反应阳性, 聚酰胺薄层色谱, 氨熏后为黄色, 三氯化铝喷雾显亮黄色。ES/MS (m/z): 477 ($M^+ - H$); ^1H -NMR (CD_3OD) δ 8.02 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 7.55 (1H, dd, $J = 1.5, 8.4$ Hz, H-6), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.32 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-8), 6.14 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-6), 5.28 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1), 3.94 (3H, s, $\text{C}_3\text{-OCH}_3$), 3.46~3.83 (6H, m, 糖上质子); ^{13}C -NMR (CD_3OD) δ 158.24 (C-2), 135.42 (C-3), 179.04 (C-4), 162.68

* 收稿日期: 2003-05-19

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (G1999055405); 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (20010335029)

作者简介: 潘浪胜 (1972-), 男, 江西丰城人, 浙江大学博士生, 研究方向为天然药物的提取、分离、结构鉴定和含量测定。

* 通讯作者 E-mail: luxuyang@cmsce.zju.edu.cn