

化合物Ⅹ:白色针状结晶,mp 136~138 ℃(石油醚-醋酸乙酯)。Liebermann-Burchard 反应阳性, H₂SO₄ 显紫红色斑点,与β-谷甾醇对照品共 TLC 一致,故确定该化合物为β-谷甾醇。

致谢:核磁共振和质谱由本校测试中心测试。

References:

[1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
 [2] Chen Y Z, Xue D Y, Li H Q, et al. Study on chemical constituents of the essential oil of *Sparganium stoloniferum* [J]. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 1998, 8(5): 271-273.
 [3] Zhang W D, Xiao K, Yang G Q, et al. A new compound sanleng acid from *Sparganium stoloniferum* Buch. -Ham. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26(3): 125-126.
 [4] Zhang W D, Wang Y H, Qing L P. Studies on the flavonoids of *Sparganium stoloniferum* Buch. -Ham. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志) 1996, 21(9): 550-551.
 [5] Zhang W D, Wang Y H, Qing L P. Studies on the new

steroid glycosides from *Sparganium stoloniferum* Buch. -Ham. [J]. *Acad J Second Mil Med Univ* (第二军医大学学报), 1996, 17(2): 174-176.
 [6] Zhang W D, Wang Y H, Qing L P. Studies on water soluble constituents from *Sparganium stoloniferum* Buch. -Ham. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(11): 643-645.
 [7] Hua H M, Li X, Zhang H Q. Steroids from *Linaria vulgaris* Mill [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2000, 17(1): 40-42.
 [8] Sun H X, Ye Y P, Yang K. Studies on the chemical constituents in *Radix Astibes Chinensis* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2002, 7(10): 751-754.
 [9] Teresa J D, Urones J G, Marcos I S, et al. Triterpenes from *Euphorbia broter* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(6): 1767-1776.
 [10] Chen Q, Wu L J, Ruan L J. Chemical studies on the constituents of *Lophatherum gracile* Brongn (Ⅱ) [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2002, 19(4): 257-259.
 [11] Wang J Z, Wang F P. Studies on the chemical constituents of *Codonopsis tangshen* Oliv. [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1996, 8(2): 8-11.

蜀葵花的化学成分研究(I)

冯育林,徐丽珍,杨世林*,邹忠梅

(中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所,北京 100094)

摘要:目的 研究蜀葵 *Althaea rosea* 花中的化学成分。方法 用各种柱色谱方法进行分离纯化,根据理化性质和波谱解析鉴定其化学结构。结果 分离得到 10 个化合物,分别鉴定为银椴苷(tiliroside, I)、柚皮素(naringenin, II)、茴香酸(anisic acid, III)、肉桂酸(cinnamic acid, IV)、香豆酸(*p*-coumaric acid, V)、阿魏酸(ferulic acid, VI)、水杨酸(salicylic acid, VII)、正二十九烷(nonacosane, VIII)、β-谷甾醇(β-sitosterol, IX)、胡萝卜苷(daucosterol, X)。结论 化合物 I~IV、VI~VIII、X 为首次从该植物中得到,其中化合物 III、IV、VIII、X 为首次从蜀葵属中得到。

关键词:蜀葵花;银椴苷;茴香酸

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2005)11-1610-03

Chemical constituents isolated from flowers of *Althaea rosea*

FENG Yu-lin, XU Li-zhen, YANG Shi-lin, ZOU Zhong-mei

(Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100094, China)

Key words: the flowers of *Althaea rosea* (Linn.) Cavan. Diss; tiliroside; anisic acid

蜀葵 *Althaea rosea* (Linn.) Cavan. 系锦葵科蜀葵属植物,产于我国西南地区,全国各地广泛栽培供园林观赏。花型大,色彩鲜艳。全草入药,味甘甜,性凉。有和血止血、解毒散结的功能,主治吐血、衄血、月经过多、赤白带下、二便不通、小儿风疹等^[1]。

为进一步揭示蜀葵花药理活性的化学基础,本实验对其进行了较为系统的研究。从中分离鉴定了 10 个单体化合物,分别是:银椴苷(tiliroside, I)、柚皮素(naringenin, II)、茴香酸(anisic acid, III)、肉桂酸(cinnamic acid, IV)、香豆酸(*p*-coumaric acid, V)、

阿魏酸(ferulic acid, VI)、水杨酸(salicylic acid, VII)、正二十九烷(nonacosane, VIII)、β-谷甾醇(β-sitosterol, IX)、胡萝卜苷(daucosterol, X)。化合物 I ~ IV、VI ~ VIII、X 为首次从该植物中得到,其中化合物 III、N、VIII、X 为首次从蜀葵属中得到。

1 仪器、试剂及材料

Fisher-Johns 熔点仪; VARIAN INOVA 600 核磁共振谱仪; Zabspec E 质谱仪; 凝胶 Sephadex LH-20(Pharmacia); 硅胶为青岛海洋化工厂产品, 所用试剂均为分析纯。

蜀葵花于 2004 年 3 月购自新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市, 经本所李国强博士后鉴定为锦葵科蜀葵属植物蜀葵 *A. rosea* (Linn.) Cavan. Diss 的干燥花。

2 提取与分离

取干燥蜀葵花 10 kg, 用 95% 乙醇回流提取 2 次, 每次 1.5 h, 然后用 60% 乙醇回流提取 2 次, 每次 1 h。提取液合并, 减压浓缩, 浸膏加适量水, 分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取。醋酸乙酯部分 70 g 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇系统梯度洗脱, 反复常压及减压硅胶柱色谱分离, 凝胶 Sephadex LH-20 柱纯化, 得到化合物 I ~ VI。氯仿部分 20 g 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯系统梯度洗脱, 反复常压及减压硅胶柱色谱分离, 凝胶 Sephadex LH-20 柱纯化, 得到化合物 VII ~ X。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应阳性。mp 246~248 °C, 苷元部分 ¹H-NMR(CD₃OD) δ: 8.012 (2H, d, J=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.840 (2H, d, J=8.8 Hz, H-3', 5'), 6.337 (1H, d, J=2 Hz, H-8), 6.153 (1H, d, J=2 Hz, H-6); 苷元部分 ¹³C-NMR(CD₃OD) δ: 157.43(C-2), 133.25(C-3), 177.54(C-4), 161.09(C-5), 98.07(C-6), 164.06(C-7), 92.88(C-8), 156.53(C-9), 101.99(C-10), 120.82(C-1'), 130.29(C-2', 6'), 114.13(C-3', 5'), 159.29(C-4'); 苷元部分可以推出结构母核为山柰酚。糖部分质子信号: 5.266 (1H, d, J=7.2 Hz, H-1''), 4.316 (1H, dd, J=2, 12 Hz, H-6a), 4.210 (1H, dd, J=6.4, 12 Hz, H-6b), 3.469~3.504 (m, H-2'', 5''); 糖部分碳信号: 103.69 (C-1''), 73.90 (C-2''), 76.09 (C-3''), 69.81 (C-4''), 73.80 (C-5''), 62.35 (C-6''); 由其端基质子信号可知为 β 糖苷键, 由于山柰酚 3 位信号向高场位移, 而 2, 4 位碳信号向低场位移, 说明葡萄糖接在 3 位碳上。而糖的 6'' 位质子和碳的信号均向低

场位移, 说明该位置还连有取代基。该取代基质子信号: 7.420 (1H, d, J=16 Hz, H-7''), 6.093 (1H, d, J=16 Hz, H-8''), 7.333 (2H, d, J=8.4 Hz, H-2'', 6''), 6.817 (2H, d, J=8.4 Hz, H-3'', 5''), 取代基碳信号 125.18(C-1''), 129.27(C-2'', 6''), 114.87(C-3'', 5''), 159.62(C-4''), 144.63(C-7''), 112.82(C-8''), 166.85(C-9''), 可知该取代基含有一对位取代的苯环和一组反式双键, 推断结构为对羟基桂皮酰基。经与文献报道^[2]对照, 鉴定为银槲苷, 其化学结构式见图 1。

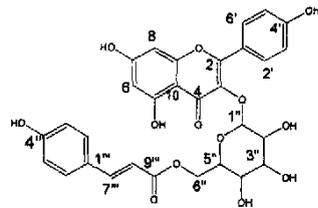


图 1 化合物 I 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of compound I

化合物 I: 白色针状结晶, mp 244~246 °C, 盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR(CD₃COCD₃) δ: 7.387 (2H, d, J=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.900 (2H, d, J=8.8 Hz, H-3', 5'), 5.952 (1H, d, J=2.4 Hz, H-8), 5.945 (1H, d, J=2.4 Hz, H-6), 5.430 (1H, dd, J=2.8, 12.8 Hz, H-2), 3.185 (1H, dd, J=17.2, 12.8 Hz, H-3e), 2.730 (1H, dd, J=2.8, 17.2 Hz, H-3a); ¹³C-NMR(CD₃COCD₃) δ: 79.93(C-2), 43.4(C-3), 197.24(C-4), 164.91(C-5), 96.71(C-6), 167.68(C-7), 95.87(C-8), 164.35(C-9), 102.97(C-10), 130.50(C-1''), 128.97(C-2'', 6''), 116.13(C-3'', 5''), 158.81(C-14'')。根据以上数据并参照文献报道^[3]鉴定为柚皮素。

化合物 II: 白色针状结晶, mp 183~185 °C, 溴酚兰反应阳性。¹H-NMR(CDCl₃) δ: 3.882 (3H, s, -OCH₃), 6.951 (2H, d, J=8.8 Hz, H-3, 5), 8.074 (2H, d, J=8.8 Hz, H-2, 6)。 ¹³C-NMR(CDCl₃) δ: 121.66(C-1), 132.37(C-2, 6), 113.77(C-3, 5), 164.07(C-4), 55.50(-OCH₃), 171.61(-COOH)。根据理化性质及波谱数据, 鉴定为茴香酸。

化合物 IV: 白色针状结晶, mp 136~137 °C, 溴酚兰反应阳性。根据其 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 光谱数据并参照文献报道^[4]鉴定为肉桂酸。

化合物 V: 白色针状结晶, mp 211~213 °C, 溴酚兰反应阳性。根据其 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 光谱数据并参照文献报道^[5]鉴定为香豆酸。

化合物 VI: 白色针状结晶, mp 170~171 °C, 溴酚兰反应阳性。根据 EI-MS、¹H-NMR 光谱数据并参照文献报道^[5] 鉴定为阿魏酸。

化合物 VII: 白色针状结晶, mp 158~159 °C, 溴酚兰反应阳性。¹H-NMR 光谱数据与文献报道^[6] 一致, 与水杨酸对照品混合熔点不下降, 薄层色谱 Rf 值与水杨酸一致。

化合物 VIII: 白色无定形粉末, mp 63~64 °C, EI-MS *m/z*: 408(M⁺), 393, 379, 365, ..., 85, 71, 57, 间隔 CH₂ 碎片丰度呈平滑曲线逐渐下降。根据以上数据并参照文献报道^[7] 鉴定为正二十九烷。

化合物 IX: 白色针状结晶, mp 140~141 °C, 与 β-谷甾醇对照品混合熔点不下降, 薄层色谱 Rf 值与 β-谷甾醇一致。

化合物 X: 白色无定形粉末, mp 295~297 °C, 难溶于氯仿、甲醇。与胡萝卜苷对照品混合熔点不下降, 薄层色谱 Rf 值与胡萝卜苷一致。

致谢: 军事医学科学院分析测定中心陈合兵、赵剑宇代测质谱和核磁, 本所李国强博士后鉴定植物

样品。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Zou H Y, Tu P F. Study on flavonoids from *Lysimachia clethroides* [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2004, 2(1): 59-61.
- [3] Wei J X, Zuo Q Y, Zhu Y. Studies on the chemical constituents of seeds of *Camellia sinensis* var. *assamica* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1997, 22(4): 228-230.
- [4] Chen D C. *The Manual of Chemical Reference Substance on Chinese Medicine* (中药化学对照品工作手册) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 1999.
- [5] Tu P F, Wu W Z, Zheng J H. Phenolic acids from the bulbs of *Notholirion bulbuliferum* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1999, 34(1): 39-42.
- [6] Li Y, Teng Y H, Chen Y H, et al. Study on the chemical constituents of mulberry [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2003, 20(6): 422-424.
- [7] Cong P Z, Su K M. *Handbook of Analysis Chemistry* (分析化学手册) [M]. 2nd ed. Fascicule 9. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.

狭基线纹香茶菜(溪黄草)的化学成分与抗乙型肝炎病毒作用研究

胡英杰, 赖小平, 刘中秋, 朱宇同, 邓学龙, 刘妮, 陈建南

(广州中医药大学, 广东 广州 510405)

摘要: 目的 从狭基线纹香茶菜(溪黄草) *Isodon lophanthoides* var. *gerardianus* 抗乙型肝炎病毒有效部位及其他相关部位中鉴定有效成分和其他化学成分。方法 溶剂萃取部位经硅胶柱色谱分离单一成分, 利用光谱技术鉴定结构。用 2, 2, 15 细胞与鸭乙型肝炎模型测试提取物和化合物的抗乙型肝炎病毒活性。结果 鉴定了 7 个成分, 化学结构分别确定为线型呋喃香豆素、β-谷甾醇、胡萝卜苷、熊果酸、2α-羟基熊果酸、2α, 19-二羟基熊果酸和迷迭香酸。结论 所有成分均为首次从该种植物中分离得到。线型呋喃香豆素系首次从香茶菜属植物中发现。首次发现醋酸乙酯部位有显著抗病毒作用, 其中的 2α-羟基熊果酸和 2α, 19-二羟基熊果酸具有体外抗乙型肝炎病毒的作用。

关键词: 狭基线纹香茶菜; 线型呋喃香豆素; 熊果酸; 2α-羟基熊果酸; 2α, 19-二羟基熊果酸; 迷迭香酸; 乙型肝炎病毒

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)11-1612-04

Chemical components of *Isodon lophanthoides* var. *gerardianus* and their anti-hepatitis B virus effects

HU Ying-jie, LAI Xiao-ping, LIU Zhong-qiu, ZHU Yu-tong, DENG Xue-long, LIU Ni, CHEN Jian-nan

(Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine, Guangzhou 510405, China)

Key words: *Isodon lophanthoides* (Buch.-Ham. ex D. Don) Hara var. *gerardianus* (Benth.) Hara; lineal furanocoumarin; ursolic acid; 2α-hydroxy ursolic acid; 2α, 19-dihydroxy ursolic acid; rosmarinic acid; hepatitis B virus

收稿日期: 2005-02-27

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(970217)

作者简介: 胡英杰, 男, 研究员, 主要从事中药化学方面的研究。 E-mail: yingjiehu@163.net