

蒙自木蓝中的化学成分研究

李琳^{1,2}, 何红平¹, 郝小江^{1*}

(1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

蒙自木蓝 *Indigofera mengtzeana* Craib 系豆科木蓝属植物。分布于四川西南部及云南嵩明、蒙自, 具有清热解毒、活血通络之功用。可用来治疗肺炎、急性肠胃炎、肾炎等。药理实验表明同属植物木蓝根茎乙醇提取物具有抗癌作用^[1]。文献曾经报道从该属植物中分离得到黄酮和香豆素等化合物^[2]。因此对其茎中的化学成分进行了研究, 得到了 12 个化合物, 分别为: (+)-3-羟基-8,9-亚甲基紫堇烷 [(+)-3-hydroxy-8,9-methylenedioxypterocarpan, I]、姜黄素 (curcumin, II)、去甲基姜黄素 (demethoxycurcumin, III)、bisdemethoxycurcumin (IV)、2',4',7-三羟基异黄烷 (V)、甘草苷元 [(-)-liquiritigenin, VI]、(α-R)-α,3,4,2',4'-五羟基二氢查耳酮 (VII)、2',3,4,4'-四羟基查耳酮 (VIII)、3',4',6-三羟基橙酮 (IX)、3',4'-二羟基-7-甲氧基二氢黄酮 (X)、β-谷甾醇 (XI)、胡萝卜苷 (XII), 以上化合物均系首次从该植物中分得。

1 材料和仪器

云南蒙自木蓝茎样品由昆明植物研究所彭华研究员鉴定。EI-MS 用 VG Auto Spec-3000 型质谱仪测定。NMR 用 Bruker AM-400 和 Bruker DRX-500 超导核磁共振仪测定, TMS 为内标。

所用薄层色谱, 柱色谱硅胶、硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂生产。

2 提取和分离

蒙自木蓝的干燥茎 7 kg, 经乙醇提取得 300 g 提取物, 经 D-101 大孔树脂柱乙醇和水梯度洗脱, 通过多次硅胶柱色谱, Sephadex LH-20 柱色谱, 制备 HPLC、PTLC 等, 共从中分离得到 12 个化合物。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末, EI-MS (*m/z*, %): 284 ([M]⁺, 100), 283 ([M-H]⁺, 25), 267, 197, 175, 162, 134; ¹H-NMR (400 MHz, Me₂CO-d₆) δ: 7.28

(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-1), 6.54 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, H-2), 6.34 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-4), 4.26 (1H, dd, *J* = 10.0, 4.0 Hz, H-6α), 3.61 (1H, t, *J* = 10.0 Hz, H-6β), 6.88 (1H, s, H-7), 6.39 (1H, s, H-10), 5.91 (2H, each d, *J* = 11.0 Hz, -OCH₂O-), 3.55 (1H, m, H-6a), 5.47 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, H-11a); ¹³C-NMR (100 MHz, Me₂CO-d₆) δ: 132.9 (d, C-1), 110.4 (d, C-2), 159.6 (s, C-3), 103.8 (d, C-4), 157.6 (s, C-4a), 66.9 (t, C-6), 40.9 (d, C-6a), 119.4 (s, C-6b), 105.8 (d, C-7), 142.4 (s, C-8), 148.8 (s, C-9), 93.9 (d, C-10), 155.2 (s, C-10a), 79.3 (d, C-11a), 112.7 (s, C-11b), 102.1 (t, -OCH₂O-)。与文献报道^[3]对照, 确定化合物 I 为 (+)-3-羟基-8,9-亚甲基紫堇烷。

化合物 II: 橙红色粉末, EI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道^[4~6]对照, 确定化合物 II 为姜黄素。

化合物 III: 橙红色粉末, ESI-MS (*m/z*): 338 [M]⁺, ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献^[4~6]的 demethoxycurcumin 基本一致, 故鉴定为去甲基姜黄素 (demethoxycurcumin)。

化合物 IV: 橙红色粉末, ESI-MS (*m/z*): 308 [M]⁺, ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献^[4~6]的 bisdemethoxycurcumin 基本一致, 故鉴定为 bisdemethoxycurcumin。

化合物 V: 白色粉末, ESI-MS (*m/z*): 258 [M]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, Me₂CO-d₆) δ: 4.01 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-2eq), 3.73 (1H, m, H-2ax), 3.24 (1H, m, H-3ax), 2.74 (1H, dd, *J* = 15.5, 15.4 Hz, H-4ax), 2.58 (1H, dd, *J* = 15.5, 5.0 Hz, H-4eq), 6.67 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.13 (2H, m, H-6, 5'), 6.06 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-8), 6.24 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-3'), 6.73 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6'), 8.20

收稿日期: 2005-09-02

作者简介: 李琳 (1980—), 女, 云南昆明人, 中国科学院昆明植物研究所在读硕士研究生, 主要从事天然活性成分的分离鉴定。

Tel: (0871) 5223263 E-mail: aileenali@163.com

* 通讯作者 郝小江 Tel: (0871) 5219684 E-mail: haoxj@mail.kib.ac.cn

(1H, OH-7), 7.90 (2H, OH-2' and OH-4'); ¹³C-NMR (100 MHz, Me₂CO-d₆) δ: 70.5 (t, C-2), 32.5 (d, C-3), 31.0 (t, C-4), 130.9 (d, C-5), 108.6 (d, C-6), 157.3 (s, C-7), 103.6 (d, C-8), 114.3 (s, C-4a), 156.0 (s, C-8a), 119.5 (s, C-1'), 156.7 (s, C-2'), 103.4 (d, C-3'), 157.8 (s, C-4'), 107.6 (d, C-5'), 128.6 (d, C-6')。与文献报道^[7]对照, 确定化合物 V 为 2', 4', 7-三羟基异黄烷。

化合物 VI: 白色粉末, ESI-MS (*m/z*): 256 [M]⁺, 依据¹H-NMR、¹³C-NMR 数据分析, 确定化合物为甘草苷元^[8,11]。

化合物 VII: 黄色粉末, ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献 (α, R)-α, 3, 4, 2', 4'-pentahydroxydihydrochalcone^[9] 的基本一致, 故鉴定为 (α, R)-α, 3, 4, 2', 4'-五羟基二氢查耳酮。

化合物 VIII: 黄色粉末, 依据¹H-NMR、¹³C-NMR 数据分析确定化合物为 2', 3, 4, 4'-四羟基查耳酮^[10]。

化合物 IX: 3', 4', 6-三羟基橙酮, 橙色粉末, EI-MS (*m/z*, %): 270 ([M]⁺, 100), 269 ([M-H]⁺, 73), 253 (20), 213 (22), 137 (47), 112; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 7.58 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-4), 6.67 (3H, H-5, H-7, H-2'), 7.50 (1H, s, =CH), 6.82 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-5'), 7.21 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-6'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 149.4 (s, C-2), 184.4 (s, C=O), 126.8 (d, C-4), 114.1 (d, C-5), 168.4 (s, C-6), 99.4 (d, C-7), 114.8 (s, C-3a), 169.8 (s, C-7a), 114.6 (d, =CH), 125.5 (s, C-1'), 116.7 (d, C-2'), 146.7 (s, C-3'), 147.7 (s, C-4'), 118.9 (d, C-5'), 126.4 (d, C-6')。与文献对照^[11], 确定化合物为 3', 4', 6-三羟基橙酮。

化合物 X: 白色粉末, 依据¹H-NMR、¹³C-NMR 数据分析, 确定化合物为 3', 4'-二羟基-7-甲氧基二氢黄酮^[8,10]。

化合物 XI, XII: 与对照品 TLC 进行对照, 确认为 β-谷甾醇 (XI), 胡萝卜苷 (XII)。

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] Dzuraev K S, Anikina N B, Kazakova N M. Chemical characterization of *Indigofera tinctoria* L. grown under irrigation in Tadzhikistan [J]. *Izv Akad Nauk Tadzh SSR Otd Biol Nauk*, 1986, (3): 62-64.
- [3] Swapan K C, Li H, Fekadu F, *et al.* Isolation and structure identification of an active DNA strand-scission agent, (+)-3, 4-dihydroxy-8, 9-methylenedioxypterocarpan [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(12): 1966-1969.
- [4] Toshiya M, Junko I, Akiko J, *et al.* Antioxidative curcuminoids from rhizomes of *Curcuma xanthorrhiza* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(10): 3645-3647.
- [5] Vijayalakshmi R, Satyanayana M N. An unsymmetrical diarylheptanoid from *Curcuma longa* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19: 2031-2032.
- [6] Reiko N, Yoshiyuki T, Hiroyuki Y, *et al.* Two curcuminoid pigments from *Curcuma domestica* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(2): 501-502.
- [7] Herath H M T B, Dassanyake R S, Priyadarshani A M A, *et al.* Isoflavonoids and a pterocarpan from *Gliricidia sepium* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(1): 117-119.
- [8] Ramadan M A, Kamel M S, Ohtani K, *et al.* Minor phenolics from *Crinum bulbispermum* bulbs [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54: 891-896.
- [9] Laura A, Guillermo D. C- and O-Glycosyl-α-hydroxydihydrochalcones from *Eysenhardtia polystachya* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50: 681-687.
- [10] Cleofe A C, John K M. A diterpenoid sulphate and flavonoids from *Wedelia asperima* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47: 1093-1099.
- [11] Yu D Q, Yang J S. *Analytic Chemistry Handbook* (分析化学手册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.

欧亚旋覆花中三萜和甾体化合物的分离和结构鉴定

吴一兵, 王云志, 查建蓬, 杨双革, 石晓伟, 张婧群*

(河北医科大学 新药开发研究室, 河北 石家庄 050017)

菊科旋覆花属植物欧亚旋覆花 *Inula britannica* L. 分布很广, 中国、韩国和日本等国都有分布, 是一

种传统中草药。据报道, 欧亚旋覆花含的主要化学成分有黄酮类、倍半萜内酯类和萜类化合物, 具有抗

收稿日期: 2005-07-22

基金项目: 河北省自然科学基金项目 (303470)

作者简介: 吴一兵 (1981-), 女, 在读硕士。 Tel: (0311) 86266335 Fax: (0311) 86052053 E-mail: xykf@hebm. edu. cn

* 通讯作者 张婧群