

# 黄花香薷化学成分的研究

## II. 黄酮类成分的分离和鉴定

西北师范大学化学系(兰州 730070) 孙丽萍\* 王建华\*\* 李秀荣 郑尚珍 沈序维

**摘要** 从黄花香薷 *Elsholtzia eriostachya* 中分得 6 种黄酮化合物,用光谱和化学方法分别鉴定为:木犀草素-5-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(I),木犀草素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(II),槲皮素-3-O- $\beta$ -D-半乳糖甙(III),桑色素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(IV),异樱花素-7-O-新橙皮糖甙(V),刺槐素-7-O-芸香糖甙(VI)。

**关键词** 黄花香薷 黄酮 鉴定

黄花香薷 *Elsholtzia eriostachya* Benth. 是唇形科香薷属植物,主要产于西藏及甘肃南部,是常用的藏药之一,有防治伤口腐烂,治疔疮胃病,解暑等功效<sup>[1]</sup>,其精油成分曾有报道<sup>[2]</sup>,我们前文报道了从黄花香薷中分离出的一个新木脂素(isotracheloside)的结构鉴定<sup>[3]</sup>。现报道从黄花香薷根茎中分离得到 6 种黄酮成分:木犀草素-5-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(I);木犀草素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(II);槲皮素-3-O- $\beta$ -D-半乳糖甙(III);桑色素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙(IV);异樱花素-7-O-新橙皮糖甙(V);刺槐素-7-O-芸香糖甙(VI)。

### 1 仪器

熔点用 X-4 型熔点测定仪测定,比旋光度用 OPPTON 型旋光仪测定,紫外光谱用日本岛津 UV-300 型及 UV-3400 型紫外分光光度计测定,红外光谱用 Alpha Centauri FI-IR 型红外光谱仪测定,质谱用 MAT-44S, ZAB-HS 和 PDP11/24 质谱仪测定,核磁共振谱用 FI-80ANMR 和 AM400Hz 核磁共振仪测定,元素分析用 1106 型元素分析仪测定。

### 2 提取和分离

取粉碎阴干的黄花香薷根茎 2 kg,用 90%乙醇热提后,再用热水溶解,用石油醚脱

脂,再依次用乙醚、乙酸乙酯萃取。取乙酸乙酯萃取物 30 g 用聚酰胺柱层析,水、甲醇和丙酮梯度洗脱,多次精制得化合物 I ~ VI。

### 3 鉴定

化合物 I:黄色结晶,元素分析(%),C, 56.22, H, 4.41。FAB-MS  $m/z$ : 449(M+1), 287(M-162+1), 258.153。EI-MS  $m/z$ : 286(M<sup>+</sup>), 258, 257(3), 153, 152, 124, 134(10), 129(7)。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3450~3200, 1664, 1608, 1560, 1497, 1274, 1076, 1041, 884, 837。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 347, 312(sh), 266(sh), 254,  $\lambda$ (NaOMe+MeOH): 396, 313, 259, 265(sh);  $\lambda$ (NaOAc+MeOH): 403, 318, 260, 270(sh),  $\lambda$ (NaOAc+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+MeOH): 362, 303, 253, 218。<sup>1</sup>HNMR (DMSO-d<sub>6</sub>, TMS)  $\delta$ ppm: 10.98(1 H, s), 10.05(1 H, s, D<sub>2</sub>O 可交换), 9.40(1 H, s, D<sub>2</sub>O 可交换), 7.49(1 H, d, J=9 Hz, C<sub>6'</sub>-H), 7.46(1 H, d, J=9 Hz, C<sub>2'</sub>-H), 6.87(1 H, d, J=9 Hz, C<sub>5'</sub>-H), 6.53(1 H, d, J=1.2 Hz, C<sub>8</sub>-H), 6.50(1 H, d, J=1.2 Hz, C<sub>6</sub>-H), 5.10(1 H, d, J=7 Hz,  $\beta$ -葡萄糖端基质子), 3.55~3.75(10 H, m, 糖基质子)。以上数据与文献<sup>[4,5]</sup>对照鉴定化合物 I 为木犀草素-5-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙。

化合物 II:黄色晶体, FAB-MS  $m/z$ : 449

\* Address: Sun Liping, Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou

孙丽萍,女,1991年毕业于西北师范大学化学系,获硕士学位,现为西北师大化学系副教授,主要研究方向为天然有机和有机分析,在国内外刊物上发表论文 20 余篇。

\*\* 西北师范大学印刷厂

(M+1), 287(M+162+1), 258, 153. EI-MS m/z: 286(M<sup>+</sup>), 258(10), 257(3), 153(20), 152(5), 124(7), 134(10), IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3 450 ~ 3 200, 1 664, 1 608, 1 561, 1 497, 1 448, 1 274, 1 104, 1 043, 887, 837. UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 256, 267sh, 349;  $\lambda$ (NaOMe + MeOH): 263, 301(sh), 395;  $\lambda$ (AlCl<sub>3</sub> + MeOH): 274, 299, 330, 433;  $\lambda$ (AlCl<sub>3</sub> + HCl + MeOH): 276, 296, 357, 388. <sup>1</sup>HNMR(DMSO-d<sub>6</sub>, TMS)  $\delta$ ppm: 13.00(1 H, s, D<sub>2</sub>O 可交换), 10.00(1 H, s, D<sub>2</sub>O 可交换), 9.45(1 H, s, D<sub>2</sub>O 可交换), 7.48(1 H, d), 7.46(1 H, d), 6.80(1 H, d), 6.50(1 H, d), 5.10(1 H, m), 3.55 ~ 3.75(10 H, m)。以上数据与文献<sup>[67]</sup>对照鉴定化合物 II 为木犀草素 7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙。

化合物 III: 淡黄色结晶, FAB-MS m/z: 465(M+1), 303(M-162+1), EI-MS m/z: 302(M<sup>+</sup>, 100), 301(25), 274(10), 273(10), 257(10), 228(12), 153(11), 137(15), 124(5), 109(6)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3 450 ~ 3 260, 2 926, 2 854, 1 659, 1 607, 1 568, 1 362, 1 100 ~ 1 013, 890。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 358, 290 sh, 267 sh, 256;  $\lambda$ (NaOAc + MeOH): 398, 271;  $\lambda$ (AlCl<sub>3</sub> + HCl + MeOH): 399, 337, 300, 275;  $\lambda$ (NaOAc + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + MeOH): 371, 339 sh, 296, 261。 <sup>1</sup>HNMR(DMSO-d<sub>6</sub>, TMS)  $\delta$ ppm: 12.65(1 H, s, D<sub>2</sub>O 可交换), 10.90(1 H, s, D<sub>2</sub>O 可交换), 9.77(1 H, s, D<sub>2</sub>O 可交换), 9.26(1 H, s, D<sub>2</sub>O 可交换), 7.62(1 H, m), 7.50(1 H, d), 7.75(1 H, d), 6.40(1 H, d), 6.20(1 H, d), 5.45(1 H, d), 3.55 ~ 3.75(10 H, m)。以上数据与文献<sup>[77]</sup>对照鉴定化合物 III 为槲皮素-3-O- $\beta$ -D-半乳糖甙。

化合物 IV: 黄色结晶, FAB-MS m/z: 465(M+1), 303; EI-MS m/z: 302(65), 285(100), 274(5), 153(52), 124(10), 137(22), 109(5)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3 500 ~ 3 200, 2 938, 1 665, 1 607, 1 569, 1 517, 1 434, 1 385, 1 260, 1 190, 892, 830。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 363, 289, 265, 255,  $\lambda$ (NaOAc + MeOH): 404, 311, 267;  $\lambda$

(AlCl<sub>3</sub> + MeOH): 394, 365 sh, 293(sh), 270;  $\lambda$ (AlCl<sub>3</sub> + HCl + MeOH): 415, 363, 273, 260,  $\lambda$ (NaOAc + MeOH): 401, 315, 266。 <sup>1</sup>HNMR [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, TMS]  $\delta$ ppm: 13.04(1 H, s, D<sub>2</sub>O 可交换), 10.82(1 H, s, D<sub>2</sub>O 可交换), 10.63(1 H, s, D<sub>2</sub>O 可交换), 9.55(1 H, s, D<sub>2</sub>O 可交换), 7.40(1 H, d), 6.54(2 H, m), 7.05(1 H, d), 6.20(1 H, d), 5.15(1 H, m), 3.55 ~ 3.76(10 H, m)。以上数据与文献<sup>[33]</sup>对照鉴定 IV 为桑色素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖甙。

化合物 V: 黄色结晶, FAB-MS m/z: 595(M+1), 287(M-162-146+1), 157, 79; EI-MS (m/z): 286(M<sup>+</sup>, 42), 285(21), 179(14), 153(13), 152(18), 134(100), 133(14), 124(18), 121(58), 73(23)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3 531, 2 935, 2 910, 1 648, 1 607, 1 578, 1 518, 1 467, 1 445, 1 372, 1 185, 1 093, 1 052, 833。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 282, 327,  $\lambda$ (NaOAc + MeOH): 285, 359;  $\lambda$ (AlCl<sub>3</sub> + MeOH): 309, 382;  $\lambda$ (AlCl<sub>3</sub> + HCl + MeOH): 306, 382;  $\lambda$ (NaOAc + MeOH): 282, 328;  $\lambda$ (NaOAc + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + MeOH): 282, 328。 <sup>1</sup>HNMR(DMSO-d<sub>6</sub>, TMS)  $\delta$ ppm: 12.50(1 H, s), 7.47(2 H, d), 6.97(2 H, d), 6.12(2 H, s), 5.18(1 H, d), 4.95(1 H, d), 5.41(1 H, m), 3.15(2 H, d), 3.80(3 H, s), 3.50 ~ 3.70(10 H, m), 1.10(3 H, d)。 <sup>13</sup>CNMR(DMSO-d<sub>6</sub>, TMS)  $\delta$ ppm: 17.6, 41.6, 55.1, 65.9, 69.5, 70.2, 70.6, 72.0, 72.7, 75.5, 76.2, 78.2, 95.4, 96.4, 99.4, 100.5, 103.2, 113.6, 128.3, 130.3, 159.4, 162.5, 162.9, 165.1, 196.9。以上数据与文献<sup>[81]</sup>对照, 确定 V 为异樱花素-7-O-新橙皮甙。

化合物 VI: 淡黄色结晶, FAB-MS (m/z): 593, 285; EI-MS m/z: 284(M<sup>+</sup>, 100), 269(2), 256(5), 24(19), 213(3), 152(8), 128(11), 132(22), 117(6), 135(2), 89(7); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3 500 ~ 3 200, 1 669, 1 609, 1 583, 1 501, 1 448, 1 263, 1 070, 981, 844; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 269, 324;  $\lambda$ (NaOAc + MeOH): 268, 369;

$\lambda(\text{AlCl}_3 + \text{MeOH})$ : 275, 299, 342, 383;  $\lambda(\text{AlCl}_3 + \text{HCl} + \text{MeOH})$ : 275, 300, 343, 383,  $\lambda(\text{NaOAc} + \text{MeOH})$ : 269, 324;  $\lambda(\text{NaOAc} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{MeOH})$ : 269, 326。<sup>1</sup>HNMR(DMSO-d<sub>6</sub>, TMS)δppm: 12.92(1 H, s, D<sub>2</sub>O 可交换), 8.26(2 H, d), 7.25(2 H, d), 6.36(1 H, s), 6.80(1 H, d), 6.49(1 H, d), 3.87(3 H, s), 5.07(1 H, d), 4.54(1 H, d), 3.50~3.70(10 H, m), 1.15(3 H, d)。以上数据与文献<sup>[10]</sup>对照鉴定 VI 为刺槐素-7-O-芸香糖甙。

黄酮甙水解按常规方法进行。

#### 参 考 文 献

1 青海生物研究所编. 青藏高原药物图鉴. 西宁: 青海人民

- 出版社, 1976. 210  
 2 陈 宁, 等. 兰州大学学报(自然科学版), 1988, 24(4): 160  
 3 郑尚珍, 等. 植物学报, 1992, 34(9): 705  
 4 陈 杰, 等. 中草药, 1987, 18(7): 290  
 5 丛浦珠. 质谱学在天然有机化合物中的应用. 北京: 科学出版社, 1987. 818  
 6 口冲太七郎, 等. 药学杂志(日), 1970, 80: 1296  
 7 申凤玉, 等. 中草药, 1982, 13(10): 439  
 8 Kumamoto H. Agric Biol Chem, 1985, 49: 2613  
 9 中科院上海药物研究所植化室. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981. 399  
 10 徐礼焱, 等. 药理学学报, 1987, 22(4): 318

(1996-12-16 收稿)

## Studies on the Chemical Constituents of *Eriostachys Elsholtzia* (*Elsholtzia eriostachys*) II.

### Isolation and Identification of Flavonoids Constituents

Sun Liping, Li Xiurong, Zheng Shangzhen, et al

Six flavonoids have been isolated from *Elsholtzia eriostachys* Benth. Their structures were elucidated on the basis of spectral and chemical methods as: luteolin-5-O-β-D-glucoside (I), luteolin-7-O-β-D-glucoside (II), hyperoside (III), morin-7-O-β-D-glucoside (IV), isoskranetin-7-O-β-D-neohesperidoside (V) and acatetin-7-O-β-D-rutinoside (VI).

## 祁州漏芦化学成分的研究

山东省医科院药物研究所(济南 250062) 陈 莉\* 丁杏芭

**摘 要** 从祁州漏芦根中共分得 14 个化合物, 经光谱分析、理化性质与标准图谱及已知化合物对照, 鉴定了其中的 11 个化合物, 它们分别为 β-谷甾醇(I), 牛蒡子酸(arctic acid, II), 棕榈酸(palmitic acid, III), 牛蒡子醛(artinal, IV), 正二十四烷酸(n-tetracosanoic acid, V), 胡萝卜甙(VI), 蜕皮甾酮(ecdysterone, VII), 蔗糖(VIII), 漏芦甾酮(rhapontisterone, X), 土克甾酮(turkesterone, XI), 麦芽糖(XIII)。其中 II、V、VII、XI 和 XIII 为首次从该属植物中分得。

**关键词** 祁州漏芦 噻吩 蜕皮激素 长链脂肪酸

祁州漏芦 *Rhaponticum uniflorum* (L.) DC. 是一味常用中药, 为中国药典收载。具有清热、解毒、消肿、下乳汁的功效, 始载于《神农本草经》, 列为上品, 有“下乳汁……轻身益

气, 耳目聪明, 不老延年”的记载<sup>[1]</sup>; 蒙医用它的干燥花主治感冒、心热痢疾、血热及传染性热疾。我们从祁州漏芦根中分得 14 个化合物, 本文报道其中 11 个化合物的鉴定。它们

\* Address: Chen Li, Institute of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Sciences, Jinan  
 陈 莉, 1988 年毕业于中国药科大学化学制药专业, 获学士学位。1993 年考入山东省医学科学院药物所, 1996 年 7 月获硕士学位。分配至中国药科大学天然药化教研工作, 主要从事教学及科研工作, 目前的科研工作主要是“祁州漏芦活性成分的研究”及“丹参的综合开发利用”等。