

*lus turbinata* Bl. Two of them were identified by spectroscopic and chemical methods as escin Ia: 21 $\beta$ -tigloyl-22 $\alpha$ -acetyl-protoaescigenin-3 $\beta$ -O-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl (1-2)][ $\beta$ -D-glucopyranosyl (1-4)]- $\beta$ -D-glucopyranosiduronic acid, and escin Ib: 21 $\beta$ -angeloyl-22 $\alpha$ -acetylprotoaescigenin-3 $\beta$ -O-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl (1-2)][ $\beta$ -D-glucopyranosyl (1-4)]- $\beta$ -D-glucopyranosiduronic acid. Both were obtained from *A. turbinata* for the first time.

**Key words** *Aesculus turbinata* Bl. Hippocastanaceae triterpenes escins Ia and Ib

## 柳穿鱼黄酮成分的研究

沈阳药科大学天然药物研究室 (110015) 华会明\* 孙 军\*\* 李 铤

**摘 要** 从柳穿鱼 *Linaria vulgaris* Mill. 全草的乙醇提取物中分离到 7 个黄酮类化合物, 经理化性质及光谱分析, 分别鉴定为柳穿鱼苷元(I), 柳穿鱼苷(II), 粗毛豚草素(III), 刺槐素(IV), 乙酰蒙花苷(V), 木犀草素(VI)和 4'-甲氧基-5,7,3'-三羟基黄酮(VII)。其中 III, V, VI 和 VII 为首次从该属植物中得到。

**关键词** 柳穿鱼 黄酮

柳穿鱼 *Linaria vulgaris* Mill. 系玄参科柳穿鱼属多年生草本植物, 分布于我国东北, 内蒙古等地<sup>[1]</sup>。药用全草, 具有清热解毒, 散瘀消肿等功效, 用于止咳、利尿, 治头痛、头晕、黄疸、痔疮、便秘、皮肤病、烫火伤等。药理试验及临床应用表明其具有很强的镇咳、平喘、祛痰、消炎作用。同属植物的化学成分已发现 80 余种, 其中包括黄酮、萜、生物碱等<sup>[2~4]</sup>。

我们采用层析和重结晶方法从该植物全草的乙醇提取物中分到 7 种黄酮化合物, 根据它们的理化性质和多种光谱数据分析, 分别鉴定为柳穿鱼苷元(pectolarigenin, I), 柳穿鱼苷(pectolarin, II), 粗毛豚草素(hispidulin, III), 刺槐素(acacetin, IV), 乙酰蒙花苷(acetyl linarin, V), 木犀草素(luteolin, VI)和 4'-甲氧基-5,7,3'-三羟基黄酮(diosmetin, VII)。其中 III, V, VI 和 VII 为首次从该属植物中得到, III 和 VI 具有抗炎、镇咳、祛痰作用<sup>[5]</sup>。

### 1 仪器和材料

熔点用 Yanaco MP-53 熔点测定仪(未校正)。红外光谱用 Shimadzu IR-27G 型红外光谱仪。紫外光谱仪 UV-260 型紫外光谱仪。核磁共振谱用 Bruker-AC(E)-250 和 300 型核磁共振仪, TMS 为内标。质谱用 ZAB-2F 型质谱仪测定。柱层析用硅胶(200~300 目)及薄层层析用硅胶均系青岛海洋化工厂出品。实验用柳穿鱼全草采自黑龙江省哈尔滨市郊及泰康县, 原植物由沈阳药科大学苏世文教授鉴定。

### 2 提取和分离

柳穿鱼干燥全草 12 kg 粉碎后用 95% 乙醇回流提取, 提取液浓缩后调至醇浓度为 70%, 过滤, 滤液回收溶剂得流浸膏, 加适量水依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取。将各种萃取液回收溶剂得相应的 4 部分浸膏。氯仿部分得浸膏 76 g, 经硅胶柱层析, 以 CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH 梯度洗脱, 在 CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH (99:1) 洗脱部分得化合物 I 174 mg, (98:2) 洗脱部分得化合物 IV 15 mg, (85:15) 洗脱部分得化合物 II 72 mg, 再将

\* Address: Hua Huiming, Department of Natural Products, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang

\*\* 本校中药系 59 期本科生

CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH (99 : 2)洗脱部分的 90~98 份合并,经硅胶柱层析,CHCl<sub>3</sub>-Me<sub>2</sub>CO 梯度洗脱及制备薄层层析得化合物 III 8 mg 与 VI 5 mg。乙酸乙酯部分得浸膏 120 g,经硅胶柱层析,CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH 梯度洗脱,(99 : 5)洗脱得化合物 VI 11 mg,(9 : 1)洗脱部分得化合物 V 54 mg。

### 3 鉴定

化合物 I (柳穿鱼苷元):淡黄色针晶(CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH), mp 223 C~224 C。Mg-HCl 反应阳性。HREIMS m/z: 314.0779 (M<sup>+</sup>, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>, 分子量 314.0790), 299 (M - CH<sub>3</sub>), 296 (M - H<sub>2</sub>O), 271 (M - CH<sub>3</sub> - CO), 167, 133。UVλ<sub>max</sub><sup>CH<sub>3</sub>OH</sup> nm: 330.6, 275.8, 216.2。IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3 326, 2 942, 1 660, 1 603, 1 509, 1 475, 1 432, 1 358, 1 272, 1 184, 1 077, 1 018, 871, 831。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 3.74 (3 H, s, C<sub>6</sub>-OCH<sub>3</sub>), 3.84 (3H, s, C<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>), 6.60 (1 H, s, C<sub>8</sub>-H), 6.85 (1 H, s, C<sub>3</sub>-H), 7.09, 8.02 (各 2 H, d, J = 8.7 Hz, C<sub>3,5</sub>-H 和 C<sub>2,6</sub>-H), 10.75 (1 H, br s, C<sub>7</sub>-OH), 13.02 (1 H, s, C<sub>5</sub>-OH)。<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 55.2 (C<sub>4</sub>-OCH<sub>3</sub>), 59.6 (C<sub>6</sub>-OCH<sub>3</sub>), 94.0 (C<sub>8</sub>), 102.7 (C<sub>3</sub>), 103.8 (C<sub>10</sub>), 114.2 (C<sub>3,5</sub>), 122.5 (C<sub>1'</sub>), 128.0 (C<sub>2',6'</sub>), 131.1 (C<sub>6</sub>), 152.1 (C<sub>7</sub>), 152.4 (C<sub>5</sub>), 157.0 (C<sub>9</sub>), 162.0 (C<sub>4'</sub>), 163.0 (C<sub>2</sub>), 181.8 (C<sub>4</sub>)。Coloc 谱显示 δ 3.74 ppm (3 H, s, OCH<sub>3</sub>) 的氢与 δ 162.0 ppm (C<sub>4'</sub>) 的碳有远程相关表明 2 个 OCH<sub>3</sub> 分别在 C<sub>6</sub>, C<sub>4'</sub>。综上数据,鉴定 I 为 6,4',-二甲氧基-5,7-二羟基黄酮,与文献<sup>[6]</sup>报道的柳穿鱼苷元一致。

化合物 II (柳穿鱼苷):淡黄色粉末(CH<sub>3</sub>OH), mp 280 C~282 C, 分子式 C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>O<sub>15</sub>, Mg-HCl 反应和 Molish 反应阳性。MS, IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR 数据与文献<sup>[5,7,8]</sup>报道的柳穿鱼苷基本一致。酸水解薄层显示苷元与 I 一致,且检出葡萄糖和鼠李糖,故鉴定 II 为柳穿鱼苷。

化合物 III (粗毛豚草素):淡黄色粉末

(Me<sub>2</sub>CO), mp 275 C~276 C。MS, UV, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR 数据与文献<sup>[5,6]</sup>粗毛豚草素一致,故鉴定 III 为粗毛豚草素。

化合物 IV (刺槐素):黄色结晶(Me<sub>2</sub>CO), mp 285 C~286 C, Mg-HCl 反应阳性。分子式 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>。MS, UV, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR 数据与文献<sup>[5,9]</sup>报道的刺槐素一致,故鉴定 IV 为刺槐素。

化合物 V (乙酸蒙花苷):淡黄色柱晶(CH<sub>3</sub>OH), mp 212 C~214 C, 分子式 C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>15</sub>。LSIMS m/z: 635 (苷元-CH<sub>3</sub>CO), 152, 132。IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3 396, 2 937, 1 718, 1 658, 1 602, 1 500, 1 436, 1 349, 1 251, 1 182, 1 057, 906, 842。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 1.08 (3 H, d, J = 6.0 Hz, rha-CH<sub>3</sub>), 1.83 (3 H, s, CH<sub>3</sub>CO), 3.85 (3 H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.56 (1 H, brs, C<sub>1''</sub>-H), 4.69 (1 H, dd, J = 3.1, 6.6 Hz), 4.93 (1 H, d, J = 5.5 Hz), 5.01 (1 H, d, J = 6.1 Hz), 5.11 (1 H, d, J = 7.0 Hz, C<sub>1''</sub>-H), 5.19 (1 H, d, J = 4.5 Hz), 5.22 (1 H, d, J = 5.4 Hz), 5.44 (1 H, d, J = 4.6 Hz), 6.41 (1 H, d, J = 1.8 Hz, C<sub>6</sub>-H), 6.80 (1 H, d, J = 1.8 Hz, C<sub>8</sub>-H), 6.95 (1 H, s, C<sub>3</sub>-H), 7.10, 8.04 (各 2 H, d, J = 8.8 Hz, C<sub>3,5</sub>和 C<sub>2,6</sub>-H), 12.90 (s, C<sub>5</sub>-OH)。<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm: 20.6 (CH<sub>3</sub>CO), 55.3 (OCH<sub>3</sub>), 94.2 (C<sub>8</sub>), 99.3 (C<sub>6</sub>), 103.4 (C<sub>3</sub>), 105.2 (C<sub>10</sub>), 114.3 (C<sub>3',5'</sub>), 122.3 (C<sub>1'</sub>), 128.1 (C<sub>2',6'</sub>), 156.8 (C<sub>5</sub>), 160.8 (C<sub>9</sub>), 162.1 (C<sub>4'</sub>), 165.2 (C<sub>2</sub>), 163.6 (C<sub>7</sub>), 169.5 (CH<sub>3</sub>CO), 181.7 (C<sub>4</sub>), glc: 99.4 (C<sub>1''</sub>), 72.7 (C<sub>2''</sub>), 75.9 (C<sub>3''</sub>), 69.3 (C<sub>4''</sub>), 25.4 (C<sub>5''</sub>), 65.6 (C<sub>6''</sub>)。rha: 99.9 (C<sub>1''</sub>), 68.6 (C<sub>2''</sub>), 68.1 (C<sub>3''</sub>), 74.0 (C<sub>4''</sub>), 67.4 (C<sub>5''</sub>), 17.4 (C<sub>6''</sub>)。综上数据,鉴定 V 为 4'-甲氧基-5,7-二羟基黄酮-7-O-(4''-乙酰基)-α-L-鼠李糖(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 VI (木犀草素):黄色粉末(CH<sub>3</sub>OH), mp > 300 C, UV, <sup>1</sup>H NMR 数据与文献<sup>[11]</sup>报道的木犀草素一致,故鉴定 VI 为木犀草素。

化合物 VI (4'-甲氧基-5,7,3'-三羟基黄酮): 黄色粉末 (Me<sub>2</sub>CO), mp 252 C ~ 253 C, HREIMS m/z: 300.0629 (M<sup>+</sup>, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, Calc. 300.0634), 257 (M - CO - CH<sub>3</sub>), 229 (M - 2 × COCH<sub>3</sub>), 153, 148, 133。UVλ<sub>max</sub><sup>CH<sub>3</sub>OH</sup> nm: 343.4, 268.0, 251.0; + CH<sub>3</sub>ONa: 380.6, 269.8, 232.6; + NaOAc: 366.8, 274.8; + NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 346.8, 268.2, 251.0。<sup>1</sup>HNMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δppm: 3.87 (3 H, s, OCH<sub>3</sub>), 6.21 (1 H, d, J = 18 Hz, C<sub>6</sub>-H), 6.48 (1 H, d, J = 1.8 Hz, C<sub>8</sub>-H), 6.74 (1 H, s, C<sub>3</sub>-H), 7.11 (1 H, d, J = 8.7 Hz, C<sub>5</sub>-H), 7.42 (1 H, d, J = 2.0 Hz, C<sub>2'</sub>-H), 7.55 (1 H, d, J = 2.0, 8.7 Hz, C<sub>6'</sub>-H), 9.46 (s, -OH), 10.85 (s, -OH), 12.94 (s, C<sub>5</sub>-OH)。<sup>13</sup>CNMR 数据与文献<sup>[12]</sup>报道的 4'-甲氧基-5,7,3'-三

羟基黄酮一致。

#### 参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1977: 1526
- 2 Smirnova L. P., et al. Khim Priir Soedin, 1974, 10(1): 96
- 3 Handjieva N. V., et al. Tetrahedron, 1993, 49(41): 9261
- 4 John S., et al. Pharmazie, 1968, 23: 35
- 5 国家医药管理局中草药情报中心站编. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 2, 566, 806
- 6 Becchi M., et al. Planta Med, 1980, 38(3): 267
- 7 Lin Chun-Nan, et al. Chem Pharm Bull, 1978, 26(7): 203
- 8 Otsuka H. J Nat Prod, 1992, 55(9): 1252
- 9 Wagner H., et al. Tetrahedron Lett, 1976, 21: 1799
- 10 Ina H. Phytochemistry, 1981, 20(5): 1176
- 11 李教社, 等. 药学报, 1996, 31(11): 849
- 12 龚运淮编. 天然有机化合物的<sup>13</sup>C核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1986: 164

(1998-04-08 收稿)

## 小花清风藤化学成分的研究<sup>△</sup>

贵阳中医学院中药系 (550002) 林佳\* 郝小江\*\* 梁光义\*\*\* 武孔云

小花清风藤 *Sabia parviflora* Wall. ex Roxb 为清风藤科清风藤属藤本植物, 主要分布于云南、广西、贵州等地<sup>[1]</sup>。贵州产小花清风藤在民间用其根茎入药, 治疗急性黄疸型肝炎和风湿劳伤, 因其有清热利湿、祛风止痛之功, 民间俗称为“小黄药”、“黄肿药”、“黄眼药”等<sup>[2]</sup>。为了进一步探讨其有效成分, 我们对该植物的地上部分进行了化学成分研究, 从中分得 4 个化合物, 其结构经各种光谱解析及文献对照, 分别鉴定为: 二十五烷酸 (pentacosane acid, I), β-谷甾醇 (β-sitosterol, II), 5-氧阿朴菲碱 (fuseine, III), 二十九烷醇 (nonacosanol, IV)。

5-氧阿朴菲碱为黄色针状结晶, mp 300 C ~ 301 C, HR-MS 测得分子式 C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (实测值 279.0880, 计算值 279.0895), 不饱和度为 12, IR 显示有酰胺存在 (3 180 cm<sup>-1</sup>, 1 670 cm<sup>-1</sup>), <sup>1</sup>HNMR 显示有 8 个 H 在低场, 应为苯环上和酰胺上以及环氧

的亚甲基上的 H, 与文献对照<sup>[3]</sup>化学位移一致。DEPT 谱显示在 114.8, 123.9, 124.5, 130.2, 133.7, 142.5, 147.3, 168.7 ppm 处有 8 个季碳吸收峰, 在 126.4, 127.2, 127.7, 128.3 ppm 处有 4 个叔碳吸收峰, 在 35.6, 36.1, 101.0 ppm 处有 3 个仲碳吸收峰, 其中 101.0 ppm 的吸收峰表明有亚甲二氧基存在, 与 5-氧阿朴菲碱的结构相符。从 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>HCOSY 谱上可知, C<sub>4</sub> 上的两个 H 除了同碳偶合外, 还与 H-3 及 H-6a 有远程偶合, 其它相关偶合为: H-6a → H-7; H-7 → H-7, 6a; H-11 → H-8, 9, 10。<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>HCOSY 谱进一步确定该化合物的化学结构为 5-氧阿朴菲碱 (fuseine)。

#### 1 仪器和材料

熔点用四川大学科仪厂的 WC-1 显微熔点仪测定, 温度计未校正。IR 用 Perkin-Elmer 577-450 型分光光度计测定。KBr 压片。<sup>1</sup>HNMR 和 <sup>13</sup>CNMR, DEPT, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>HCOSY, <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>HCOSY 用 Bruker AM-

\* 林佳 1998 年毕业于贵阳中医学院中药专业, 并获硕士学位, 现于中国医学科学院药用植物研究所从事植物化学的研究。

\*\* 中国科学院昆明植物研究所植化室 \*\*\* 通讯联系人

△ 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室课题