

羽叶千里光黄酮类成分的研究

上海医药工业研究院制剂室(200437) 程卫强*

沈阳药科大学中药系

沈阳康达药厂研究所

程卫强*

隋长惠 袁久志

张 红

摘 要 从羽叶千里光 *Senecio argunensis* Turcz. 地上部分首次分得 6 种黄酮类成分, 经理化反应和光谱数据鉴定为槲皮素(querctetin, I), 异鼠李素-3-O- β -D-半乳糖苷(isorhamnetin-3-O- β -D-galactoside, II), 山柰酚-3-O- β -D-半乳糖苷(kaempferol-3-O- β -D-galactoside, III), 槲皮素-3-O- β -D-半乳糖苷(querctetin-3-O- β -D-galactoside, IV), 槲皮素-5-O- β -D-葡萄糖苷(querctetin-5-O- β -D-glucoside, V), 异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(isorhamnetin-3-O- β -D-glucuronide, VI)。其中 V 为千里光属中首次分得的 5 位连糖的黄酮苷; VI 为该属中首次分得的糖醛酸类化合物。

关键词 羽叶千里光 黄酮类成分 槲皮素-5-O- β -D-葡萄糖苷 异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖醛酸苷

Studies on Flavonoids of Argun Groundsel (*Senecio argunensis*)

Cheng Weiqiang, Sui Changhui, Zhang Hong, et al. (Department of Pharmaceutics, Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai 200437)

Abstract From the aerial part of *Senecio argunensis* Turcz., 6 flavonoids were isolated by chromatography and identified by physico-chemical properties and spectral data, as quercetin (I), isorhamnetin-3-O- β -D-galactoside (II), kaempferol-3-O- β -D-galactoside (III), quercetin-3-O- β -D-galactoside (IV), quercetin-5-O- β -D-glucoside (V), and isorhamnetin-3-O- β -D-glucuronide (VI). Compound V was the first flavone glycoside with the sugar moiety at the C-5 position, and compound VI was the first flavone glucuronide isolated from *Senecio* L.

Key words *Senecio argunensis* Turcz. flavone glycoside flavone glucuronide

羽叶千里光 *Senecio argunensis* Turcz. 为菊科千里光属植物, 主要分布于我国东北、西北、华南等地, 资源非常丰富。许多地方药志记载其具有清热解毒之功效, 主治蛇咬伤、急性结膜炎、疮疥痈肿、骨髓造血功能障碍、脑炎、贫血等^[1], 有关其化学成分的研究目前仅限于生物碱方面^[2,3]。黄酮类化合物尚未见报道, 因此, 我们对其黄酮类化合物作了研究, 分离鉴定了 6 个化合物, 分别是槲皮素、异鼠李素-3-O- β -D-半乳糖苷、山柰酚-3-O- β -D-半乳糖苷、槲皮素-3-O- β -D-半乳糖苷、槲

皮素-5-O- β -D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖醛酸苷。

1 仪器及材料

羽叶千里光采自辽宁通远堡, 经沈阳药科大学许春泉高级工程师鉴定其学名为 *Senecio argunensis* Turcz.。Brunker ARX-300 型核磁共振仪; Sephadex LH-20 (日本产); 硅胶 G 为青岛海洋化工厂产品; 聚酰胺 (30~60 目) 为解放军 83305 部队 701 厂产品, 粉碎后过筛制得 120~200 目聚酰胺; 其它试剂均为分析纯。

* Address: Cheng Weiqiang, Department of Pharmaceutics, Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai
程卫强 男, 1995 年于新疆医学院药系本科毕业, 同年考入沈阳药科大学攻读生药学硕士学位, 1998 年毕业后, 就职于上海医药工业研究院制剂室, 从事中药制剂的研究。

2 提取和分离

取粉碎的羽叶千里光地上部分(干重 4.5 kg),用工业乙醇回流提取得浸膏 500 g,混溶于 1.5 L 水中,用石油醚和乙酸乙酯依次萃取,分别得石油醚、乙酸乙酯提取物 50 g 和 47 g。乙酸乙酯提取物经聚酰胺柱(30~60 目)梯度(H₂O-EtOH)洗脱;30%乙醇洗脱物反复用 120~200 目聚酰胺柱(系统 CH₃Cl-CH₃OH)和 Sephadex LH-20 柱(系统 CH₃OH)分离纯化,得化合物 I (500 mg)、II (30 mg)、IV (700 mg)、V (20 mg);40%乙醇洗脱物经制备硅胶薄层层析(CHCl₃-CH₃OH-HCOOH=5:1:0.5)得化合物 I (10 mg)、VI (30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:黄色粉末,HCl-Mg 粉反应阳性,AlCl₃ 显色呈黄绿色。其¹HNMR 与¹³CNMR 数据与槲皮素一致,鉴定化合物 I 为槲皮素。

化合物 II:黄色针晶,UV 呈暗黄色,AlCl₃ 喷雾显色呈亮黄色,HCl-Mg 粉反应、Molish 反应均呈阳性。其¹HNMR 和¹³CNMR (DMSO-d₆) 数据与异鼠李素-3-O-β-D-半乳糖苷一致。鉴定化合物 II 为异鼠李素-3-O-β-D-半乳糖苷。

化合物 III:黄色粉末,UV 呈暗黄色,AlCl₃ 喷雾显色呈亮黄色,HCl-Mg 粉反应、Molish 反应均呈阳性。其¹HNMR 与¹³CNMR 数据与山柰酚-3-O-β-D-半乳糖苷一致,鉴定化合物 III 为山柰酚-3-O-β-D-半乳糖苷。

化合物 IV:黄色粉末,UV 呈暗黄色,AlCl₃ 喷雾显色呈亮黄色,HCl-Mg 粉反应、Molish 反应均呈阳性。其¹HNMR 与¹³CNMR 数据与槲皮素-3-O-β-D-半乳糖苷一致,鉴定化合物 IV 为槲皮素-3-O-β-D-半乳糖苷。

化合物 V:黄色粉末,UV 呈亮黄色,AlCl₃ 喷雾显色呈黄绿色,HCl-Mg 粉反应、Molish 反应均呈阳性。水解后经纸层析鉴定糖为葡萄糖。UV λ_{max}^{CH₃OH}: 370, 313sh, 252; λ_{max}^{CH₃ONa} 412, 323sh, 268, 5 min 后吸收衰减;

λ_{max}^{AlCl₃}: 455, 270; λ_{max}^{AlCl₃/HCl}: 427, 263, λ_{max}^{NaAc}: 386, 321sh, 273; λ_{max}^{NaAc/H₃BO₃}: 375, 254, 300sh。其¹HNMR(DMSO-d₆)δ: 10.65(1H, bs, C₃-OH), 7.67(1H, s, C₂-H), 7.53(1H, d, J=8 Hz, C₆-H), 6.89(1H, d, J=8 Hz, C₅-H), 6.65(1H, s, C₆-H), 6.77(1H, s, C₈-H), 4.80(1H, d, J=7Hz, anomeric-H), 3.78~3.18(糖上 CH)。¹³CNMR (DMSO-d₆)δ: 143.6(C₂), 137.3(C₃), 171.8(C₄), 158.2(C₅), 103.2(C₆), 162.5(C₇), 97.3(C₈), 157.2(C₉), 106.3(C₁₀), 122.1(C_{1'}), 114.8(C_{2'}), 145.1(C_{3'}), 147.4(C_{4'}), 115.7(C_{5'}), 119.6(C_{6'}), 104.0(C_{1''}), 73.8(C_{2''}), 75.8(C_{3''}), 69.8(C_{4''}), 77.6(C_{5''}), 60.9(C_{6''}), 其中糖的数据与文献^[4]木犀草素-5-O-β-D-葡萄糖苷的基本一致,鉴定化合物 V 为槲皮素-5-O-β-D-葡萄糖苷,此化合物为千里光属中首次分得的 5 位连糖的黄酮苷类。

化合物 VI:黄色粉末,UV 呈暗黄色,AlCl₃ 喷雾显色呈亮黄色,HCl-Mg 粉反应、Molish 反应均呈阳性。UV λ_{max}^{CH₃OH}: 343, 256; λ_{max}^{CH₃ONa}: 408, 329sh, 272, 不衰减; λ_{max}^{AlCl₃}: 405, 333sh, 270; λ_{max}^{AlCl₃/HCl}: 402, 302sh, 267; λ_{max}^{NaAc}: 376, 321sh, 273; λ_{max}^{NaAc/H₃BO₃}: 356, 253。其¹HNMR(DMSO-d₆)δ: 12.54(1H, bs, C₅-OH), 8.00(1H, s, C₂-H), 7.43(1H, d, J=8 Hz, C₅-H), 6.89(1H, d=8 Hz, C₆-H), 6.37(1H, s, C₈-H), 6.16(1H, s, C₆-H), 3.85(3H, s, C₃-OCH₃), 3.73~3.31(糖上 CH)。通过 DEPT 谱和¹³CNMR COSY 谱可得端基氢信号 δ5.59(1H, bs)。¹³CNMR (DMSO-d₆)δ: 156.4(C₂), 132.8(C₃), 177.2(C₄), 161.2(C₅), 98.8(C₆), 164.4(C₇), 93.8(C₈), 156.4(C₉), 103.9(C₁₀), 120.9(C_{1'}), 113.6(C_{2'}), 149.5(C_{3'}), 146.9(C_{4'}), 115.2(C_{5'}), 121.9(C_{6'}), 101.0(C_{1''}), 74.2(C_{2''}), 76.0(C_{3''}), 72.0(C_{4''}), 75.6(C_{5''}), 172.7(C_{6''}), 55.7(C₃-OCH₃), 其中 δ172, 75.6, 72.0 为宽峰。其中糖的数据(见表 1)与文献^[5]报道的山柰酚-3-O-β-D-葡萄糖醛酸苷中的基本一致。Neg-

MS(负离子质谱)m/z(%) : 492(M⁺, 15),

表1 化合物 I ~ VI 的¹³CNMR 光谱数据(DMSO-d₆)

	I	II	III	IV	V	VI
2	146.8	155.8	156.5	156.3	143.6	156.4
3	135.7	133.0	133.7	133.4	137.3	132.8
4	175.8	177.1	177.7	177.4	171.8	177.2
5	160.7	161.1	161.2	161.2	158.2	161.2
6	98.2	99.2	99.2	98.8	103.2	98.8
7	163.9	166.2	165.7	164.5	162.5	164.4
8	93.4	93.9	94.0	93.5	97.3	93.8
9	156.1	156.5	156.6	156.2	157.2	156.4
10	103.0	103.5	103.5	103.8	106.3	103.9
1'	122.0	121.0	121.0	121.2	122.1	120.9
2'	115.1	113.5	133.3	115.2	114.8	113.6
3'	145.1	149.5	115.1	144.7	145.1	149.5
4'	147.7	147.0	160.0	148.3	147.4	146.9
5'	115.6	115.1	115.1	116.0	115.7	115.2
6'	120.0	121.7	133.3	122.0	119.6	121.9
1''		101.8	101.9	101.8	104.0	101.0
2''		71.3	71.3	71.2	73.8	74.2
3''		73.1	73.2	73.2	75.8	76.0
4''		67.8	68.0	68.0	69.8	72.0
5''		75.8	75.9	75.8	77.6	75.6
6''		60.2	66.3	60.1	60.9	172.7
3'-OCH ₃		55.9				55.7

491(M⁺-1, 100), 316(5), 315(75)。鉴定化合物 VI 为异鼠李素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸苷。此化合物为千里光属中首次分得的糖醛酸类化合物。

致谢: 本文所有图谱由沈阳药科大学测试中心代测, 质谱图在钟大放教授的指导下完成, 图谱解析得到了李统教授的指导。

参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海人民出版社, 1977: 549
- 2 程东亮, 等. 中草药, 1992, 23(6): 285
- 3 Liu K, et al. Phytochemistry, 1995, 30(4): 1303
- 4 Marklam K R. Tetrahedron, 1978, 34: 1389
- 5 Irmgard M. et al. Planta Med, 1988: 247

(1999-01-11 收稿)

藏药“洪连”黄酮成分的研究[△]

华西医科大学药学院(成都 610041)

张红玲* 杨培全**

西藏自治区藏医药研究所

刘卫健

藏药“洪连”是玄参科兔耳草属植物兔耳草 *Lagotis glauca* Gaertn. 的干燥全草, 洪连为藏语转译音, 又名藏黄连, 主要分布于我国西南、西北地区, 生长于海拔 3 500~4 800 m 的高山草甸的乱石堆、碎石地带。兔耳草属植物共有 30 种, 我国产 17 种, 分布于西藏、云南、四川、甘肃、青海、新疆、内蒙古、山西等地, 多产于西南高山。据藏药典籍《晶珠本草》记载: 藏药洪连苦寒, 能清热解毒, 行血调经, 平逆降压。用于五脏有热, 血分热毒, 急慢性肝炎, 月经不调^[1]。根据各地藏医用药习惯, 作为洪连使用的植物有 4~5 种, 兔耳草是常用品种之一, 并且是 1977 版《中国药典》记载的品种。

藏医用兔耳草治疗各种类型的肝炎, 有较好的疗效, 为进一步阐明兔耳草的用药机制以及寻找其治疗肝炎的有效成分, 笔者对兔耳草进行了化学成分的研究。从其干燥全草的醇浸膏的乙酸乙酯提取

物中分离得到 11 个结晶, 经理化常数和光谱分析等方法鉴定为: 木犀草素(luteolin, I)、柯伊利素(chryseriol, II)、芹菜素(apigenin, III)、柳穿鱼素(pectolinarigenin, IV)、粗毛豚草素(hispidulin, V)、泽兰叶黄素(eupafolin, VI)、苜蓿素(tricin, VII)、4', 5, 7-三羟基-3', 6-二甲氧基黄酮(jaceosidin, VIII)、桑色素(morin, IX)、槲皮素(quercetin, X)和芦丁(rutin, XI)。其中, 除 III 外, 其余均是首次从该属植物中获得。

1 仪器和试剂

兔耳草 *Lagotis glauca* Gaertn. 全草采自西藏自治区; 紫外光谱仪为日本岛津 UV-2201 型; 红外光谱仪 Perkin-Elmer 938 型(KBr 压片法测定); 质谱仪为 M-80A 型, VG7070F 型双聚焦有机质谱仪(英国)及 GC/MS4501 型质谱仪; 核磁共振波谱仪为 Bruker AC-E 200 MHz 及 Varian UNITY INOVA-

* 张红玲, 女, 1989 年 7 月毕业于华西医科大学药学院分配至新疆石河子医学院工作; 1998 年 6 月在华西医科大学获天然药物化学硕士学位, 现在中科院成都地奥制药公司工作。

** 通讯联系人

[△] 本课题获国家自然科学基金资助, 本文部分内容曾在海峡两岸暨香港第四届中药研讨会上交流。