

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,图谱解析得到了李锐教授的指导。

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。

400MHz;熔点仪为RD-1 熔点测定仪和1A 6304 型电热显微熔点测定仪,温度计未校正。薄层层析用硅胶G,H,GF₂₅₄(10~40 μ)由青岛海洋化工厂出品;硅胶H(160~200 目)由青岛海洋化工厂分厂出品;柱层析用聚酰胺(14~30 目)由中国人民解放军83305 部队701 厂出品;聚酰胺薄膜(8 cm×8 cm)由浙江黄岩化工厂出品;氘代试剂由四川泸州火炬化工厂出品;其他试剂均为分析纯。

2 提取和分离

取兔耳草干燥全草9.0 kg,粉碎成合适粒度后,用少量乙醇润湿,装入渗漉筒,用95%乙醇渗漉提取,提取液浓缩得浸膏,将浸膏用热水溶解,冷却后依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取。乙酸乙酯提取物先经聚酰胺柱层析,水-乙醇梯度洗脱,然后再经反复低压硅胶柱层析,不同比例的氯仿-甲醇-水洗脱,得化合物I~XI。

3 鉴定

化合物I:黄色针晶,mp 328 °C~330 °C,C₁₅H₁₀O₆,盐酸-镁粉反应阳性,AlCl₃ 荧光加强,推测该化合物为黄酮类化合物。其UV、IR、¹H、¹³CNMR 光谱数据与文献^[2]报道的木犀草素一致,故推断化合物I为木犀草素。

化合物II:黄色针晶,mp 320 °C~322 °C,C₁₆H₁₂O₆,盐酸-镁粉反应阳性,AlCl₃ 荧光加强,推测该化合物为黄酮类化合物。其UV、IR、¹H、¹³CNMR 光谱数据与文献^[3]报道的柯伊利素一致,故推断化合物II为柯伊利素。

化合物III:黄色针晶,mp>340 °C,C₁₅H₁₀O₅,盐酸-镁粉反应阳性,AlCl₃ 荧光加强,推测该化合物为黄酮类化合物。其¹H、¹³CNMR 数据与文献^[4]芹菜素一致,故推断化合物III为芹菜素。

化合物IV:黄色针晶,mp 215 °C~217 °C,C₁₇H₁₄O₆,盐酸-镁粉反应阳性,AlCl₃ 荧光加强,推测该化合物为黄酮类化合物,其¹H、¹³CNMR 光谱数据与文献^[5]报道的柳穿鱼素一致,故推断化合物IV为柳穿鱼素。

化合物V:黄色针晶,mp 281 °C~282 °C,C₁₆H₁₂O₆,盐酸-镁粉反应阳性,AlCl₃ 荧光加强,推测该化合物为黄酮类化合物,其¹H、¹³CNMR 数据与文献^[6]报道的粗毛豚草素一致,故推断化合物V为粗毛豚草素。

化合物VI:黄色针晶,mp 258 °C~260 °C,C₁₆H₁₂O₇,盐酸-镁粉反应阳性,AlCl₃ 荧光加强,推测该化合物为黄酮类化合物,其¹H、¹³CNMR 数据与文

献^[7]报道的泽兰叶黄素一致,故推断化合物VI为泽兰叶黄素。

化合物VII:黄色针晶,mp 290 °C~292 °C,C₁₇H₁₄O₇,盐酸-镁粉反应阳性,AlCl₃ 荧光加强,推测该化合物为黄酮类化合物,其¹H、¹³CNMR 数据与文献^[8]报道的苜蓿素一致,故推断化合物VII为苜蓿素。

化合物VIII:黄色针晶,mp 219 °C~221 °C,C₁₇H₁₄O₇,盐酸-镁粉反应阳性,AlCl₃ 荧光加强,推测该化合物为黄酮类化合物,其¹H、¹³CNMR 数据与文献^[9]报道4',5,7-三羟基-3',6-二甲氧基黄酮一致,故推断化合物VIII为4',5,7-三羟基-3',6-二甲氧基黄酮。

化合物IX:黄色针晶,mp 285 °C~286 °C,C₁₅H₁₀O₇,盐酸-镁粉反应阳性,AlCl₃ 荧光加强,二氯氧锆反应显黄色,加枸橼酸颜色不退,推测该化合物为黄酮醇类化合物。其¹H、¹³CNMR 数据与文献^[10]报道桑色素一致,故推测化合物IX为桑色素。

化合物X:黄色针晶,mp 314 °C~316 °C,C₁₅H₁₀O₇,盐酸-镁粉反应阳性,AlCl₃ 荧光加强,二氯氧锆反应显黄色,加枸橼酸颜色不退,推测该化合物为黄酮醇类化合物,其¹H、¹³CNMR 数据与文献^[11]报道的槲皮素一致,故推测化合物X为槲皮素。

化合物XI:黄色针晶,mp 190 °C~192 °C,C₂₇H₃₀O₁₆,盐酸-镁粉反应阳性,AlCl₃ 荧光加强,二氯氧锆反应显黄色,加枸橼酸后褪色,Molish 反应阳性,推测该化合物为黄酮苷类化合物,其¹H、¹³CNMR 数据与文献^[11]报道的芦丁一致,故推断化合物XI为芦丁。

致谢:原植物由华西医科大学药学院岳松健教授鉴定;MS、IR、¹H、¹³CNMR 谱由华西医科大学药学院中心测试室测定。

参考文献

- 1 中科院西北高原生物研究所编著. 藏药志. 西宁:青海人民出版社,1991:447
- 2 渠桂荣,等. 中草药,1995,26(5):233
- 3 陈耀祖,等. 高等学校化学学报,1989,10(3):260
- 4 李教社,等. 药学报,1996,31(11):849
- 5 Hitoshi I, *et al.* Chem Pharm Bull, 1987,35:861
- 6 Elsohly J, *et al.* J Nat Prod, 1979,42(4):450
- 7 Liu Yinglong, *et al.* Phytochemistry, 1981, 20(6):1389
- 8 李文魁,等. 中国药学杂志,1995,30(8):455
- 9 李 瑜,等. 中草药,1994,25(2):622
- 10 中科院上海药物研究所植化室编译. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京:科学出版社,1981:483,496,643,649
- 11 万振先,等. 中草药,1997,28(3):134

(1998-10-26 收稿)