

· 有效成分 ·

灯盏花黄酮苷化学成分的研究[△]

第二军医大学药学院(上海 200433) 张卫东* 陈万生 王永红 杨根金
上海医药工业研究院 孔德云 李惠庭

摘要 从菊科植物灯盏花 *Erigeron breviscapus* 中分得 4 个黄酮苷类化合物,通过理化常数、光谱数据分别鉴定为灯盏乙素 (scutellarin, I), 5, 6, 4'-三羟基黄酮-7-O β -D-半乳糖醛酸苷 (5, 6, 4'-trihydroxy flavone-7-O β -D-galactonic acid, II), 灯盏甲素 (4'-hydroxy baicalein-7-O β -D-pyrangluconate methyl ester, III) 和黄芩素-7-O β -D-吡喃葡萄糖苷 (baicalein-7-O β -D-pyranglucose, IV)。其中 II 为新化合物, IV 为首次从本植物中分得。

关键词 灯盏花 黄酮苷 5, 6, 4'-三羟基黄酮-7-O β -D-半乳糖醛酸苷

Studies on the Flavone Glycosides from the Extract of *Erigeron breviscapus*

College of Pharmacy, Second Military Medical University (Shanghai 200433) Zhang Weidong, Chen Wansheng, Wang Yonghong and Yang Genjin

Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry Kong Deyun and Li Huiting

Abstract Four flavone glycosides were isolated from the extract of *Erigeron breviscapus* (Vant.) Hand.-Mazz. and identified by spectral analyses as scutellarin (I), 5, 6, 4'-trihydroxy flavone-7-O β -D-galactopyranosiduronic acid (II), 4'-hydroxy baicalein-7-O β -D-glucopyranosiduronic acid methyl ester (III), baicalein-7-O β -D-glucopyranoside (IV). Compound II was new and compound IV was isolated from this plant for the first time.

Key words *Erigeron breviscapus* (Vant.) Hand.-Mazz. flavone glycoside 5, 6, 4'-trihydroxy flavone-7-O β -D-galactopyranosiduronic acid

灯盏花为菊科植物短葶飞莲 *Erigeron breviscapus* (Vant.) Hand.-Mazz. 的全草。临床用于治疗脑血栓形成、脑栓塞、多发性神经炎、慢性蛛网膜炎等脑血管意外所致的瘫痪症^[1,2]。以灯盏花总黄酮成分制成的片剂和注射液用于治疗脑血栓所致瘫痪,总有效率为 95.8%^[3]。目前在临床上使用的多为灯盏乙素的片剂和注射液,但最新研究报道咖啡酰类化合物 also 具有很强的活性^[4]。为了进一步阐明灯盏花的化学成分,我们对灯盏花进行了系统的化学成分研究,分离得到了 4 个化合物,经光谱鉴定为:灯盏乙素(I)、5, 6, 4'-三羟基黄酮-7-O β -D-半乳糖醛酸苷(II)、灯盏甲素(III)、黄芩素-7-O β -D-吡喃葡萄糖苷(IV)。化合物 II 为新化合物,化合物 IV 为首次从该植物中分得。

1 仪器与试剂

熔点用 ZMD83-1 型电热熔点测定仪(未校正);红外光谱用 Hitachi 275-50 型红外仪测定;质

谱用 Varian MAT 212 型质谱仪测定;核磁共振谱用 Bruker AC-300P 型核磁共振仪测定,以 TMS 为内标。色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品。

灯盏花采自云南省昆明市,由第二军医大学药学院生药教研室秦路平副教授鉴定为 *Erigeron breviscapus*。

2 提取与分离

灯盏花全草 50 kg 用 80% 乙醇渗漉提取后,减压回收乙醇液后用水分散,依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取。正丁醇部分用大孔吸附树脂层析,依次用水、20%、50%、80% EtOH 洗脱得到 5 个部位,20% 乙醇层用硅胶柱层析,CHCl₃-MeOH-H₂O 洗脱,再用 Sephadex LH-20 层析,MeOH-H₂O 洗脱,得化合物 I (120 mg), II (26 mg)。50% 乙醇层用 C₁₈ 反相硅胶柱层析,MeOH-H₂O 洗脱,然后用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为 CHCl₃-MeOH(4:1),得化合物 III (15 mg), IV (27 mg)。

* Address: Zhang Weidong, College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai

张卫东 男,副教授,1988 年毕业于第二军医大学药学院。1998 年于上海医药工业研究院获得博士学位。1998~1999 年法国图卢兹大学药学院访问学者,主要从事中药有效成分及新药研究开发。

[△]国家自然科学基金资助项目

3 结构鉴定

化合物I: 黄色粉末, mp > 300 °C。FAB-MS ^1H , ^{13}C NMR光谱数据与已知化合物灯盏乙素相对照^[5]二者完全一致, 故确定它为灯盏乙素, 为灯盏花的主要活性成分。

化合物II: 淡黄色粉末, 盐酸 镁粉反应橙红色。FAB-MS得分子量为 462 苷元分子量为 286, 通过 ^1H , ^{13}C NMR, DEPT得分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$ ^1H NMR (DMSO- d_6) δ 6.85 (1H, s, H-3), 6.98 (1H, s, H-8), 6.96 (2H, d, J = 7.9 Hz, H-3', 5'), 7.94 (2H, d, J = 7.9 Hz, H-2', 6'), 5.23 (1H, d, J = 8.9 Hz, 糖端基氢), 3.65 (1H, d, J = 2.8 Hz, 半乳糖醛酸 4位 H) ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ 164.16 (C-2), 102.56 (C-3), 182.34 (C-4), 149.04 (C-5), 146.89 (C-6), 161.15 (C-7), 93.69 (C-8), 150.97 (C-9), 105.92 (C-10), 121.35 (C-1'), 128.42 (C-2'), 115.98 (C-3'), 130.49 (C-4'), 115.98 (C-5'), 128.42 (C-6') 糖的信号: 100.12 (C-1''), 71.29 (C-2''), 75.21 (C-3''), 75.49 (C-4''), 72.81 (C-5''), 169.97 (C-6'')。比较 ^1H , ^{13}C NMR, 它与已知化合物灯盏乙素 (化合物I) 非常相似, 苷元是一样的均为黄芩素, 只是在糖的数据有些区别, 进一步比较发现它的 ^{13}C NMR显示糖的信号为 (169.9, 75.5, 75.2, 72.8, 71.3, 100.1), 而灯盏乙素中糖的信号为 (172.5, 75.8, 73.9, 72.9, 71.9, 100.6), 推测化合物II 所含的糖应为半乳糖醛酸。通过 ^1H NMR看出 δ 4.08 (1H, 宽峰) 为葡萄糖醛酸 5位 H特征信号, 而在化合物II 中出现了 3.65 (1H, d, J = 2.8 Hz) 的半乳糖醛酸 4位 H的特征信号。这也支持了半乳糖醛酸的结构推定。通过盐酸甲醇水解, 经纸层析鉴定, 与对照品半乳糖醛酸 Rf 值一致, 由端基氢偶合常数 J = 8.9 Hz 证明其为 β -D-半乳糖醛酸, 所以最终确定化合物II 为 5, 6, 4'-三羟基黄酮-7-O β -D-半乳糖醛酸苷, 为一新化合物。

化合物III: 黄色粉末, mp 250 °C (分解), 盐酸-镁粉反应橙红色。从 ^1H , ^{13}C NMR来看它与灯盏乙素比较多了一个甲氧基取代 (3.76, 3H, s), 与已知化合物灯盏甲素比较, 二者光谱数据一致^[6], 故确定化合物III为灯盏甲素。

化合物IV: 黄色粉末, mp 258 °C~ 259 °C, 盐酸 镁粉反应橙红色。FAB-MS得分子量为 448 ^1H ^{13}C NMR, DEPT 和 MS推测分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{14}$ ^1H NMR (DMSO- d_6) δ 6.52 (1H, s, H-3), 6.87 (1H, s, H-8), 7.03 (2H, d, J = 8.2 Hz, H-3', 5'), 7.88 (2H, d, J = 8.2 Hz, H-2', 6'), 5.23~ 5.48 (糖上质子), 5.32 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'')。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ 161.9 (C-2), 103.8 (C-3), 182.6 (C-4), 148.9 (C-5), 146.1 (C-6), 164.1 (C-7), 94.9 (C-8), 151.5 (C-9), 105.6 (C-10), 122.3 (C-1'), 128.3 (C-2'), 115.6 (C-3'), 132.9 (C-4'), 115.6 (C-5'), 128.3 (C-6'), 101.3 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 77.5 (C-5''), 62.3 (C-6'')。从 ^1H , ^{13}C NMR来看, 它由一个葡萄糖和一个黄酮组成的苷, 而黄酮分子中存在 4'单取代, 另外在 A环上有三个羟基取代, 葡萄糖与 7位成苷, 与已知化合物黄芩素-7-O β -D-吡喃葡萄糖苷比较二者光谱数据一致^[7], 故确定化合物IV为黄芩素-7-O β -D-吡喃葡萄糖苷。

致谢: 质谱由上海医药工业研究院王慧敏高级工程师测定, 核磁共振谱和红外光谱分别由第二军医大学测试中心杨根金讲师和王勇同志测定。

参考文献

- 1 云南省第一人民医院. 中草药通讯, 1973, (5): 39
- 2 张人伟, 杨生元, 杨永月, 等. 药学报, 1981, 16(1): 68
- 3 王锦平, 王永铭. 中成药研究, 1985, 7(12): 25
- 4 中华人民共和国专利, 公开号 CN 11364434A
- 5 张人伟, 张元玲, 王杰生, 等. 中草药, 1988, 19(5): 7
- 6 张德成, 金吉琴, 刘星檀, 等. 中草药, 1985, 16(9): 24
- 7 龚运淮. 天然有机化合物的 ^{13}C 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1985 182

(1999-09-28收稿)

关于《中草药》杂志加入《中国学术期刊 (光盘版)》和《中国期刊网》的声明

为适应我国信息化建设的需要, 扩大作者学术交流渠道, 本刊已加入《中国学术期刊 (光盘版)》和《中国期刊网》全文数据库, 其作者著作权使用费与本刊稿酬一次性付给, 免费提供作者文章引用统计分析资料。如作者不同意将文章编入该数据库, 请在来稿时声明, 本刊将做适当处理。