

- [7] Sano K, Sanada S, Ida Y, *et al.* Studies on the constituents of the bark of *Kalopanax pictus* Nakai [J]. Chem Pharm Bull, 1991, 39(4): 865-870.
- [8] Sawada H, Miyakoshi M, Isoda S, *et al.* Saponins from leaves of *Acanthopanax sieboldianus* [J]. Phytochemistry, 1993, 34(4): 1117-1121.
- [9] Dekanosidze G E, Dzhikiya O D, Vugal'ter M M, *et al.*

- Triterpene glycosides of *Hedera colchica*. structure of hederacolchisides E and F [J]. Khim Prirod, 1984(6): 747-750.
- [10] Skehan P, Storeng R, Scudiero D, *et al.* New colorimetric cytotoxicity assay for anticancer-drug screening [J]. J National Cancer Institute, 1990, 82(13): 1107-1112.
- [11] 周德庆. 微生物学实验手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.

## 金龙胆草黄酮类成分的研究

苏艳芳<sup>1</sup>, 刘建生<sup>2</sup>, 果德安<sup>1</sup>, 李菁<sup>1</sup>, 郭洪祝<sup>1</sup>, 郑俊华<sup>1\*</sup>

(1. 北京医科大学药学院, 北京 100083; 2. 四川格雷恩医药科技发展有限公司, 四川 成都 610037)

**摘要:** 目的 研究金龙胆草的化学成分。方法 采用硅胶柱层析反复分离, 光谱方法测定其结构。结果 从金龙胆草中分得 7 个黄酮类化合物。根据其理化性质和光谱数据分别鉴定为芦丁 (I)、槲皮素-3-O-葡萄糖苷 (II)、圣草素 (III)、槲皮素-3,4'-二甲醚 (IV)、槲皮素 (V)、5,8-二羟基-7,3',4'-三甲氧基黄酮 (VI) 和山柰酚 (VII)。结论 化合物 I ~ III 为首次从该植物中分得, IV 和 VII 为首次从白酒草属植物中分得。

**关键词:** 菊科; 金龙胆草; 黄酮

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)06-0496-02

### Seven flavonoids from aerial parts of *Conyza blinii*

SU Yan-fang<sup>1</sup>, LIU Jian-sheng<sup>2</sup>, GUO De-an<sup>1</sup>, LI Jing<sup>1</sup>, GUO Hong-zhu<sup>1</sup>, ZHENG Jun-hua<sup>1</sup>

(1. College of Pharmacy, Beijing University of Medical Sciences, Beijing 100083, China; 2. Sichuan GELEIEN Medicinal Science and Technology Development Co. Ltd. Chengdu Sichuan 610037, China)

**Key words** Compositae; *Conyza blinii* Lévl.; flavonoids

金龙胆草为菊科白酒草属植物苦蒿 *Conyza blinii* Lévl. 的干燥地上部分, 分布于我国西南地区。系 70 年代四川省发掘的民间草药, 具有清热解毒、消炎祛痰、止咳平喘之功效, 用于慢性气管炎、胃肠炎、肾炎、肝炎、痢疾、口腔炎、中耳炎、风火牙痛、湿疹、痔疮、外伤出血、烫火伤及牲畜创伤。金龙胆草及其制剂在《中国药典》1977 年版一部及《四川省药品标准》中收载<sup>[1]</sup>。我们前文报道了从金龙胆草中分离得到二萜类化合物 conyzalactone、咖啡酸、木栓醇等单体化合物<sup>[2-4]</sup>。我们又对其中的黄酮类化合物进行了较系统的化学研究, 从中分离得到 7 个黄酮类化合物, 通过理化常数、光谱数据分别鉴定为芦丁 (I)、槲皮素-3-O-葡萄糖苷 (II)、圣草素 (III)、槲皮素-3,4'-二甲醚 (IV)、槲皮素 (V)、5,8-二羟基-7,3',4'-三甲氧基黄酮 (VI)、山柰酚 (VII)。其中, 化合物 I、II、III 为首次从该植物中分离得到, IV 和 VII 为首次从白酒草属植物中分离得到。

#### 1 仪器与试剂

熔点用于 XT4A 型双目显微熔点测定仪测定, 温

度未校正, 红外光谱用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定, KBr 压片, MS 用 AEI-MS-50 型质谱仪测定, NMR 用 VXR300 和 VXR500 型核磁共振仪测定, TMS 内标。常规提取分离用甲醇、氯仿、丙酮、石油醚、乙酸乙酯等均为北京化工厂分析纯产品, 薄层层析用硅胶 G 柱层析用硅胶 H (200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品, 层析用聚酰胺粉为江苏无锡电化教具厂出品, 聚酰胺薄膜为浙江台州四于生化材料厂出品, 1% 三氯化铝乙醇溶液、10% 硫酸乙醇溶液为显色剂。

#### 2 提取与分离

金龙胆草 20 kg 用 95% 酒精热回流提取 2 次, 再用 60% 酒精回流提取 1 次。95% 酒精提取物与硅胶拌样, 晾干后经硅胶短柱层析, 分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、甲醇洗脱, 浓缩后得石油醚部分、氯仿部分、乙酸乙酯部分、甲醇部分。氯仿部分经硅胶柱层析, 得到化合物 VI, 乙酸乙酯部分经硅胶柱层析、聚酰胺柱层析, 得到化合物 III、IV、V、VII。60% 酒精提取物用正丁醇萃取, 浓缩后得正丁醇部分, 正丁醇

\* 收稿日期: 2000-07-18

作者简介: 苏艳芳, 女, 29 岁, 2000 年于北京大学药学院获得理学博士, 现在日本东邦大学做博士后, 主要从事天然产物的分离与鉴定研究, 已在国内外期刊发表学术论文 10 篇。

部分用丙酮超声提取,丙酮不溶部分与甲醇部分合并,水溶部分过大孔树脂柱,30%乙醇洗脱部分经硅胶柱层析,得到化合物 I, II。

### 3 鉴定

化合物 I: 黄色针晶(甲醇), mp 175 °C ~ 176 °C, Molish 反应和 HCl-Mg 粉反应阳性, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR 数据与文献<sup>[5]</sup>报道的芦丁的数据一致,故鉴定化合物 I 为芦丁。

化合物 II: 黄色细针状结晶(甲醇), mp 170 °C ~ 171 °C, Molish 和 HCl-Mg 反应阳性, <sup>1</sup>HNM R(DMSO-d<sub>6</sub>) δ 6.20(1H, d, J= 1.8 Hz, H-6), 6.40(1H, d, J= 1.8 Hz, H-8), 6.84(1H, d, J= 8.7 Hz, H-5), 7.57(1H, d, J= 2.4 Hz, H-2), 7.59(1H, dd, J= 8.7, 2.4 Hz, H-6), 5.47(1H, d, J= 6.9 Hz, Glc H-1), <sup>13</sup>CNMR(DMSO-d<sub>6</sub>) δ 156.7(C-2), 133.7(C-3), 177.7(C-4), 161.2(C-5), 98.9(C-6), 164.2(C-7), 93.9(C-8), 156.7(C-9), 104.3(C-10), 121.1(C-1'), 115.5(C-2'), 144.9(C-3'), 148.5(C-4'), 116.4(C-5'), 121.9(C-6'), 101.2(C-1''), 74.3(C-2''), 76.6(C-3''), 70.0(C-4''), 77.6(C-5''), 61.1(C-6''), 以上数据与文献<sup>[5]</sup>报道的槲皮素-3-O-葡萄糖苷的数据一致。

化合物 III: 白色粉末(氯仿-甲醇), mp 238 °C ~ 239 °C, 分子式 C<sub>15</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 5% AlCl<sub>3</sub> 乙醇溶液喷雾, 聚酰胺薄层上呈黄色, 365 nm 紫外灯下观察呈蓝色荧光, 提示该化合物为黄酮类化合物。EIMS, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR 数据与文献<sup>[6]</sup>圣草素的数据一致, 故鉴定 III 为圣草素。

化合物 IV: 淡黄色针晶(丙酮), mp 224 °C ~ 226 °C(分解)。IR, EIMS, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR 数据与文献<sup>[7]</sup>报道的槲皮素-3, 4'-二甲醚的数据一致, 故确定 IV 为槲皮素-3, 4'-二甲醚。

化合物 V: 黄色针晶(丙酮), mp > 300 °C, HCl-Mg 粉反应阳性。IR 和 <sup>1</sup>HNM R 数据与文献<sup>[8]</sup>的槲皮

素的数据一致, 且与槲皮素对照品在聚酰胺薄层上 3 种条件下共薄层, R<sub>f</sub> 值一致, 故确定 V 为槲皮素。

化合物 VI: 黄色不规则块状结晶(丙酮), 分子式: C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, mp 223 °C ~ 225 °C。 <sup>1</sup>HNM R(DMSO-d<sub>6</sub>) δ 3.88, 3.86, 3.76(each 3H, s, 3 OCH<sub>3</sub>), 6.64(1H, s, H-6), 6.97(1H, s, H-3), 7.12(1H, d, J= 8.7 Hz, H-5'), 7.56(1H, d, J= 2.1 Hz, H-2'), 7.68(1H, dd, J= 2.1, 8.7 Hz, H-6'), 10.71(1H, s, OH-8), 13.05(1H, s, OH-5)。 <sup>13</sup>CNMR(DMSO-d<sub>6</sub>) δ 163.28(C-2), 148.97(C-3), 182.09(C-4), 157.19(C-5), 94.25(C-6), 152.08(C-7), 131.30(C-8), 152.65(C-9), 104.09(C-10), 122.90(C-1'), 111.67(C-2'), 152.34(C-3'), 148.97(C-4'), 109.45(C-5'), 119.92(C-6')。以上数据与文献<sup>[3, 6]</sup>报道的 5, 8-二羟基-7, 3', 4'-三甲氧基黄酮基本一致。

化合物 VII: 黄色针晶(丙酮), 分子式: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, mp 272 °C ~ 273 °C。 <sup>1</sup>HNM R 数据与山柰酚吻合, 且与山柰酚对照品在聚酰胺薄层上 3 种条件下共薄层, R<sub>f</sub> 值一致, 故确定 VII 为山柰酚。

### 参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部, 1995.
- [2] 徐丽萍, 刘建生, 敏德, 等. 金龙胆草的化学成分研究(II) [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(9): 552-553.
- [3] Liping Xu, Dean Guo, Jiansheng Liu, et al. A new trans-clerodane diterpene lactone from *Conyza blinii* [J]. Heterocycles, 1999, 51(3): 605-609.
- [4] 徐丽萍, 刘建生, 敏德, 等. 金龙胆草的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(5): 293-295.
- [5] Markham K R, Ternal B, Stanley R. Carbon-13 NMR studies of flavonoids III naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. Tetrahedron, 1978, 34: 1389-1397.
- [6] Markham K R, Temal B. <sup>13</sup>CNMR of flavonoids III. Flavonoids other than flavone and flavonol aglycones [J]. Tetrahedron, 1976, 32: 2607-2612.
- [7] Harborne J.B. The flavonoids Advances in Research [M]. London: Chapman and Hall, 1982.
- [8] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [9] 于德泉, 杨峻山, 谢晶曦, 编. 分析化学手册第五分册-核磁共振波谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.

(上接第 483 页)

中借鉴国外天然药物发展模式, 方法, 可强化中药产业的持续创新能力, 为中药产业实现跨越式发展提供技术保障。

### 参考文献:

- [1] 陈建存. 植物药物在美国发展概况(I) [J]. 中国中医药信息杂志, 2000, 7(4): 90.
- [2] 张文康. 欧洲联盟药品管理与中医药 [M]. 北京: 国际文化出版公司, 1998.
- [3] 杨金延, 刘张林. 我国中药出口现状及加入 WTO 之后的形势展望 [A]. 加入 WTO 与 21 世纪中医药发展研讨会论文集

[C]. 北京: 2000, 11-14.

- [4] Helliwell K. Pharmacopoeial monographs for plant extracts [J]. Pharmeuropa, 1999, 11(4): 588.
- [5] Brand N, Gaedcke F, Kabelitz L, et al. Pharmacopoeial monographs for plant extracts [J]. Pharmeuropa, 2000, 12(2): 265-269.
- [6] 霍海如, 谭余庆, 马辰, 等. 美国植物药市场概述 [J]. 中国中医药信息杂志, 1997, 4(10): 39-43.
- [7] 陈建存. 植物药物在美国发展概况(II) [J]. 中国中医药信息杂志, 2000, 7(5): 85.
- [8] 强玉才. 美天然草药补品市场规模扩增 [N]. 中国中医药报, 2000-03-01.
- [9] 陈建存. 植物药物在美国发展概况 [J]. 中国中医药信息杂志, 2000, 7(7): 84.