

· 有效成分 ·

柳兰化学成分研究I . 柳兰中的黄酮类化合物

刘延泽¹, 王彩芳², 张振中², 韩全斌^{1*}, 丁冈^{1***}

(1. 河南中医学院 植化教研室, 河南 郑州 450008 2 郑州大学医学院 药理学系, 河南 郑州 450052)

摘要:目的 研究柳叶菜科植物柳兰 *Chamaenerion angustifolium* 全草的化学成分。方法 采用 Diaion HP-20 (Tsk), Toyoperari HW-40 (C), MCI gel CHP-20P (Mitsubishi) 柱层分离, 经理化和波谱分析确定化学结构。结果 从柳兰全草 70% 丙酮提取物中分得 3 个黄酮苷、1 个黄酮醇: 分别鉴定为金丝桃苷 (quercetin-3-O-β-D-galactoside, I), 扁蓄苷 (quercetin-3-O-α-L-arabinoside, II), 槲皮素-3-O-(6'-O-没食子酰基)-β-D-半乳糖苷 [quercetin-3-O-(6'-O-galloyl)-β-D-galactoside, III], 槲皮素 (quercetin, IV)。结论 化合物 I、II、III 为首次从该植物中分得。

关键词: 柳兰; 黄酮; 柳叶菜科

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)04-0289-03

Studies on chemical constituents of *Chamaenerion angustifolium*

I . Flavonoids from *Chamaenerion angustifolium*

LIU Yan-ze¹, WANG Cai-fang², ZHANG Zhen-zhong², HAN Quan-bin¹, DING Gang¹

(1. Department of Phytochemistry, Henan College of TCM, Zhengzhou Henan 450008, China;

2. Department of Materia Medica, Medical College of Zhengzhou University, Zhengzhou Henan 450052, China)

Abstract **Object** To study the chemical constituents of *Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop. .

Methods The compounds were isolated on Diaion HP-20 (Tsk), Toyoperari HW-40 (C), MCI gel CHP-20P (Mitsubishi) column and their structures were identified by physiochemical properties and spectral methods. **Results** Four flavonoids were isolated from the whole plant of *C. angustifolium* and they were identified as quercetin-3-O-β-D-galactoside (I), quercetin-3-O-α-L-arabinoside (II), quercetin-3-O-(6'-O-galloyl)-β-D-galactoside (III), quercetin (IV) respectively. **Conclusion** Compounds I, II, III were isolated from this plant for the first time.

Key words *Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop.; flavonoids; Onagraceae

柳叶菜科植物柳兰 *Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop. 作为中药柳兰使用。柳兰, 又名红筷子, 异名山麻条 (四川), 土秦艽, 大救驾 (湖北), 糯芋 (云南), 有消肿止痛、调经活血之功效。柳兰属植物全世界仅有 4 种, 中国仅有 1 种, 分布于华北、东北、西北及西南地区。主要含有黄酮、三萜酸、鞣质等, 花中含有柳兰聚酚 (chancrol), 为一种水溶性的毒性酚类聚合物, 相对分子质量约 100 000^[1]。柳兰提取物有抗炎作用, 抗炎物质为杨梅素-3-O-β-D-葡萄糖酸苷^[2], 其酚性成分能抑制小鼠移植瘤的生长^[3]。但至今还未见对柳兰中化学成分更深一步的报道, 为

此我们对柳兰进行了分离及结构测定, 从柳兰全草中分离得到 4 个黄酮类化合物。

利用 Diaion HP-20 (Tsk) Toyopearl HW-40 (C) (日本 Tosoh CO) MCI gel CHP-20P (Mitsubishi) 柱层析分离, 得到 4 个化合物, 分别鉴定为黄酮苷元槲皮素 (quercetin, IV), 金丝桃苷 (quercetin-3-O-β-D-galactoside, I), 扁蓄苷 (quercetin-3-O-α-L-arabinoside, II), 槲皮素-3-O-(6'-O-没食子酰基)-β-D-半乳糖苷 [quercetin-3-O-(6'-O-galloyl)-β-D-galactoside, III]。化合物 I、II、III 为首次从该植物中分得。

* 收稿日期: 2001-06-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29672009)

作者简介: 刘延泽 (1955-), 男, 1977 年毕业于河南中医学院, 1998 年获郑州大学有机化学专业博士学位, 河南中医学院中药系植化教研室主任, 1988-1989 和 1992-1993 年两度赴日本冈山大学, 进行中草药丹宁合作研究, 回国后两次主持国家自然科学基金中有关中草药丹宁的研究项目。

* 联系人 ** 中科院昆明植物所博士生 *** 中国药科大学博士后

1 仪器和材料

IR用 Shimadzu 408型红外分光光度计测定, KBr压片; UV用 Shimadzu 2100型紫外仪测定; NMR用 Bruker 400M核磁共振仪测定, 溶剂为 $\text{Me}_2\text{-d}_6$ D_2O ; MS用 Auto Spec-3000型质谱仪测定; Bsa-100A自动部分收集仪 (HL-2恒流泵 上海市沪西机器厂); 浓缩用 ZFQ旋转薄膜蒸发仪 (天津玻璃仪器厂); SHZ-D型循环式多用真空泵 (郑州英峪电子仪器厂)。

TLC用吸附剂为青岛海洋化工厂生产的 TLC用硅胶 G, 以 0.6% CMC-Na制板, 自然晾干, 乙酸乙酯-甲酸-水 (9:1:1~7:2:3) 作展开剂, 1% FeCl_3 -1% 铁氰化钾 (2:1用前混合) 作显色剂。

柳兰于 1996年 7月采自于湖北神农架地区, 并由河南中医学院中药系中药鉴定室王中会副教授鉴定为柳叶菜科植物柳兰 *Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop.

2 提取与分离

柳兰全草 4 kg 经碾碎, 70% 丙酮浸泡, 反复 4 次, 合并滤液, 减压浓缩至 2 000 mL, 分两次上 Diaion HP-20 柱, 依次用 H_2O , 20% MeOH , 40% MeOH , 60% MeOH , 70% Me_2CO 溶剂系统洗脱, 各个部位检测相同流分合并浓缩成干粉。将 Diaion HP-20 60% MeOH 部位用水溶解后, 上 Toyopearl HW-40 (C) 柱, 依次用 H_2O , 20% MeOH , 40% MeOH , 60% MeOH , 70% Me_2CO 溶剂系统洗脱, 40% MeOH 部分得到化合物 I、II、III。用硅胶柱层析对 Diaion HP-20 柱的 70% Me_2CO 洗脱部分进行分离, 以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 得到化合物 IV。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色无定型粉末, 溶于热水、甲醇、丙酮, FeCl_3 - Mg-HCl 反应阳性, 钼盐-橘橧酸反应阳性, 加水稀释后黄色渐褪至无色, 说明为黄酮类化合物, 并且无游离 3-OH, Molish 反应阳性, 说明为黄酮苷, 酸水解, 过滤出鲜黄色沉淀, 用甲醇溶解沉淀, TLC 检识, 同槲皮素 (quercetin) 对照, 3 种展开剂系统 R_f 值均一致, 酸水解的母液 PC 检识出水解液中糖的种类为半乳糖。FAB-MS m/z 463 [$\text{M}-\text{H}$]⁺。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 500~3 000 (br, OH); 1 650 ($\text{C}=\text{O}$), 1 595, 1 495, 1 355 (芳环骨架振动)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{nmr}}$ MeOH , 256.8 (1.359), 358.4 (1.120); + NaOMe 272.6 (1.605), 401.3 (1.377); + NaOAc 268.0 (1.303); + NaOAc/HBO_3 262.0 (1.528), 378.8 (1.193); + AlCl_3 274.6 (1.528); + AlCl_3/HCl

HCl 269.6 (1.391), 401.2 (0.988)。¹H NMR (400 M Hz, DM SO-d_6) δ 6.20 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.43 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 7.67 (1H, dd, $J=2.0, 8.4$ Hz, H-6'), 7.52 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 5.37 (1H, d, $J=8.0$ Hz) 为糖端基 H 的信号, 糖的端基构型为 β 型。同文献^[4]对照, 化合物 I 为 quercetin-3-O β -D-galactoside。

化合物 II: 黄色无定型粉末, 溶解性同 I, FeCl_3 - Mg-HCl 反应阳性, 钼盐-橘橧酸反应阳性, 加水稀释后黄色渐褪至无色, Molish 反应阳性, 酸水解, 过滤出鲜黄色沉淀, 用甲醇溶解沉淀, TLC 检识, 同槲皮素 (quercetin) 对照, 3 种展开剂系统 R_f 值均一致, 酸水解的母液 PC 检识出水解液中糖的种类为阿拉伯糖。FAB-MS m/z 433 [$\text{M}-\text{H}$]⁺。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 500~3 000 (br, OH); 1 650 ($\text{C}=\text{O}$), 1 598, 1 490, 1 350 (芳环骨架)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{nmr}}$ + MeOH 256.6 (1.357), 355.4 (1.094); + NaOMe 271.4 (1.626), 401.0 (1.388); + NaOAc 266.6 (1.256), 360.8 (0.950), + NaOAc/HBO_3 260.6 (1.567), 374.8 (1.182); + AlCl_3 275.0 (1.685), 435.4 (1.514), + AlCl_3/HCl 270.8 (1.374), 401.0 (0.947)。¹H NMR (400 M Hz, $\text{Me}_2\text{CO-d}_6$ + D_2O) 谱中芳香区域有: 7.66 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, $J=2.0, 8.4$ Hz, H-6'), 6.96 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.25 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.49 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 5.46 (1H, brs, glu-H-1) 为糖端基 H 的信号, 4.33~3.49 (5H, glu-H-2~5), 糖的端基构型为 α 型。¹³C NMR (400 M Hz, $\text{Me}_2\text{CO-d}_6$ + D_2O , δ) 苷元部分: 157.9 (C-2), 134.4 (C-3), 179.4 (C-4), 162.9 (C-5), 99.4 (C-6), 165.0 (C-7), 94.5 (C-8), 162.6 (C-9), 105.2 (C-10), 122.3 (C-1'), 116.2 (C-2'), 145.7 (C-3'), 149.1 (C-4'), 116.4 (C-5'), 122.6 (C-6'); 糖部分: 109.0 (C-1''), 82.1 (C-2''), 78.6 (C-3''), 89.2 (C-4''), 62.5 (C-5'')。同文献^[4,5]对照, 确定化合物 II 的结构确定为 quercetin-3-O α -L-arabinose。

化合物 III: 黄色无定型粉末, 溶解性同化合物 I, FeCl_3 - Mg-HCl 反应阳性, 钼盐-橘橧酸反应阳性, Molish 反应阳性, 酸水解鲜黄色沉淀。TLC 同槲皮素 (quercetin) 对照, 3 种展开剂系统 R_f 值均一致。FAB-MS m/z 615 [$\text{M}-\text{H}$]⁺。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 500~3 000 (br, OH); 1 650 ($\text{C}=\text{O}$), 1 598, 1 495, 1 440 (芳环骨架振动)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{nmr}}$ MeOH 259.6

(1.469), 360.8(0.987); + NaOMe 274.2(2.116), 327.8(0.841); + NaOAc 269.2(1.479), 364.4(0.870); + NaOAc/HBO₃ 262.4(1.402), 299.0(0.904), 377.4(0.988); + AlCl₃ 276.4(1.825), 435.2(1.289); + AlCl₃/HCl 271.0(1.659), 401.2(0.855). ¹H NMR (400 MHz, Me₂CO-d₆+ D₂O, δ)谱中芳香区域有 6.26(1H, d, J= 2.0 Hz, H-6), 6.51(1H, d, J= 2.0 Hz, H-8), 说明 A 环为 5, 7-二取代, 7.94(1H, d, J= 2.0 Hz, H-2'), 7.66(1H, dd, J= 2.0, 8.4 Hz, H-6'), 6.90(1H, d, J= 8.4 Hz, H-5'), 说明 B 环为 3', 4'-二取代, 另外在芳香区域 6.99 出现一尖锐的 2H 单峰, 为 galloyl 基的特征信号, 5.25(1H, d, J= 7.6 Hz) 为糖端基 H 的信号, 糖的构型为 β 型, 糖上 H 信号归属: 4.31(1H, dd, J= 10.8, 6.8 Hz, H-6), 4.21(1H, ddd, J= 10.8, 6.4, 6.0 Hz, H-6'), 3.98(1H, d, J= 2.8 Hz, H-4), 3.91~ 3.84(2H, m, H-5, 2), 3.70(1H, dd, J= 9.6, 3.2 Hz, H-3), 糖上 H-6, 6' 化学位移明显向低场移动, 说明糖上 C-6 连一个 galloyl 基 同文献^[6]对照, 确定该化合物为 quercetin-3-O-(6'-O-galloyl) β-D-galactoside

化合物IV: 黄色粉末, 不溶于冷水, 溶于甲醇 乙醇, HCl-Mg 反应阳性, Molish 反应阴性, 与 FeCl₃ 试剂反应显蓝黑色, 提示为黄酮类成分, 与槲皮素标准品(本实验室自制) TLC 对照, 3 种展开系统 R_f 值均一致, 同文献^[4] 确定该化合物为槲皮素(quercetin)

参考文献:

- [1] 余传隆, 黄泰康, 丁志遵, 等. 中药辞海(一) [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1993.
- [2] Hiermann A, Reidlinger M, Juan H, *et al.* Isolation of the anti-phlogistic principle from *Epilobium angustifolium* [J]. Planta Med, 1991, 57(4): 357-360.
- [3] Spiridonov N A, Arkhipov V V, Foigel A G, *et al.* Cytotoxicity of *Chamaenerium angustifolium* (L.) Scop. and *Hippophae rhamnoides* L. tannins and their effect on mitochondrial respiration [J]. Ksp Klin Farmakol, 1997, 60(4): 60-63.
- [4] Marita N, Arisawa M, Naggaes M, *et al.* Studies on the constituents of Formosan Leguminosae. III. Flavonoids from *Leucaena glauca* (L.) Benth, *Cassia fistula* L., and 8 other varieties [J]. Shoyakugaku Zasshi, 1977, 31(2): 172-174 (Japan).
- [5] Markham K R, Ternai B, Stanley R, *et al.* Carbon-13 NMR studies of flavonoids III, Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. Tetrahedron 1978, 34(9): 1389-1397.
- [6] Pichon-prum N, Raynaud J, Debouchie L, *et al.* Presence of an acylated glycoside of quercetin in the leaves of *Myrtus communis* L. (Myrtaceae) [J]. J Pharmazie, 1989, 44(7): 308-309.

药用蒙脱石粘土的矿物组成与化学成分分析

翟永功, 次向明, 邹星, 郭丽丽*

(北京师范大学生命科学学院生物医学研究所, 北京 100875)

摘要: 目的 对国产天然蒙脱石粘土的矿物组成和化学成分进行分析, 探讨蒙脱石粘土作为药用的物质基础。方法 应用 X 射线衍射和 X 射线荧光分析法对蒙脱石粘土样品中的矿物组成和化学成分进行定量分析。结果 得到了 6 个蒙脱石粘土样品的基本矿物组成和化学成分。结论 不同矿床的蒙脱石粘土的矿物组成有一定差异, 但主矿物蒙脱石的含量平均为 86%, 且化学组成基本相似。

关键词: 蒙脱石; 矿物组成; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)04-0291-03

Analysis of mineralogical and chemical composition of pharmaceutical montmorillonite clay

ZHAI Yong-gong, CI Xiang-ming, ZOU Xing, GUO Li-li

(Institute of Biomedicine Research, College of Life Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract **Object** The mineralogical and chemical compositions of the natural pharmaceutical montmorillonite clay were analysed with the aim of approaching the material base of its action. **Methods** The means of X-ray diffraction (SRD) and X-ray fluorescence (SRF) were used for the quantitative analysis of

* 收稿日期: 2001-10-31

基金项目: 国家新药基金资助项目 (96-901-05-220)

作者简介: 翟永功 (1961-), 男, 陕西省岐山县人, 副教授, 硕士生导师, 西安交通大学生物医学工程博士, 北京师范大学生物学博士后, 现在北京师范大学生物医学研究所主要从事分子生物医学和天然药物化学方面的研究, 主持国家新药基金、国家星火计划和省级科研基金项目 6 项, 参加国家“八五”、“九五”攻关项目 3 项, 发表论著 33 篇, 参编著作 2 部。

Tel (010) 62206656

Fax: (010) 62206656

E-mail: ygzhai 369@ yahoo.com