北刘寄奴中黄酮类化学成分的研究

张 达,姜宏梁,杨学东,徐丽珍*,杨世林,邹忠梅*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所,北京 100094)

摘要:目的 对北刘寄奴 *Siphonostegia chinensis* 的黄酮类活性成分进行研究。方法 采用 95% 乙醇提取及各种柱色谱法分离,光谱技术鉴定结构。结果 分离得到 6 个黄酮类化合物,分别鉴定为: 5, 3'-二羟基-6, 7, 4'-三甲氧基黄酮(I)、5, 7-二羟基-3', 4'-二甲氧基黄酮(II)、芹菜素(III)、木犀草素(IV)、芹菜苷(V)、木犀草苷(VI)。结论 化合物 I、II、V 和 VI 均为首次从本植物中分离得到。

关键词: 阴行草属;北刘寄奴;黄酮

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)11-0974-02

Studies on flavones of *Siphonostegia chinensis*

ZHANG Da, JIANG Hong-liang, YANG Xue-dong, XU Li-zhen, YANG Shi-lin, ZOU Zhong-mei

(Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and

Peking Union Medical College, Beijing 100094, China)

Abstract Object To study the flavone constituents of *Siphonostegia chinensis* Benth. **Methods** The compounds were extracted with 95% ethyl alcohol, isolated by various column chromatography and identified by spectroscopic methods. **Results** Six compounds were isolated and identified as 5, 3'-dihydroxy-6, 7, 4'-trimethoxyflavone (I), 5, 7-dihydroxy-3', 4'-dimethoxyflavone (II), apigenin (III), luteolin (IV), apigenin (V), and galuteolin (VI). **Conclusion** The compounds I, II, V and VI were isolated from *S. chinensis* for the first time.

Key words *Siphonostegia* Benth.; *Siphonostegia chinensis* Benth.; flavones

中药北刘寄奴为玄参科植物阴行草 *Siphonostegia chinensis* Benth. 的全草。传统文献记载,刘寄奴有破血、下胀、敛疮、消肿功能,临床主治金疮出血、经闭症瘕、胸腹胀痛、产后血瘀、跌打损伤、痈毒脓肿^[1]。刘寄奴从古至今药源不一,品种甚为混乱。据文献记载,全国范围内,以刘寄奴流通的植物多达 9 个科 32 种,其原植物主要来自菊科、玄参科、金丝桃科、败酱科、龙胆科、石竹科、豆科、和茜草科等。主流品种有菊科植物奇蒿 *Artemisia anomala*,在江苏、江西、福建等地使用,习称南刘寄奴;玄参科植物阴行草 *S. chinensis* Benth.,在北方地区使用,习称北刘寄奴^[2]。为了改变刘寄奴品种的混乱状况,为正确用药提供科学依据,我们对北刘寄奴的化学成分进行了系统研究。本文报道从北刘寄奴的 95% 乙醇提取物中分离得到的 6 个黄酮类化合物,通过理化常数及光谱数据的测定分别鉴定为: 5, 3'-二羟基-6, 7, 4'-三甲氧基黄酮(I)、5, 7-二羟基-3', 4'-二甲氧基黄酮(II)、芹菜素

(III)、木犀草素(IV)、芹菜苷(V)、木犀草苷(VI)。其中化合物 I、II、V 和 VI 均为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

Fisher-Johns 型熔点测定仪(温度计未校正), Perkin-Elmer 983G 型红外光谱仪(KBr 压片), Philips PYE Union PV 8800 型紫外光谱仪(MeOH 为溶液), VG ZAB-2f, AEI MS-50 SD90 型质谱仪, ARX 400 型核磁共振仪(TMS 为内标);柱色谱和薄层色谱硅胶为青岛海洋化工厂、烟台市芝罘黄务硅胶开发试验厂生产。柱色谱聚酰胺为浙江省台州市路桥四青生化材料厂生产, Sephadex LH-20 为瑞典 Pharmacia 公司生产。北刘寄奴全草从浙江省杭州药材市场购得,经北京大学医学部药学院屠鹏飞教授鉴定为玄参科植物阴行草 *S. chinensis*。

2 提取与分离

将北刘寄奴全草 20 kg,用 95% 乙醇加热回流提取 3 次,每次 2 h,合并提取液回收乙醇后,得浸膏

* 收稿日期: 2001-12-04

作者简介:徐丽珍,女,教授,博士生导师,现为中国医学科学院、中国协和医科大学药用植物研究所新药研究中心主任,从事天然药物化学研究和中药新药开发。Tel (010) 62899705 Fax (010) 62896313 E-mail xulizh@hotmail.com

2 kg 将浸膏分散于水中,依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取,回收溶剂后分别得到石油醚部分(A, 228 g)、二氯甲烷部分(B, 93 g)、乙酸乙酯部分(C, 195 g)和正丁醇部分(D, 443 g)。其中B部分经硅胶和聚酰胺柱层析分离,得化合物I (128 mg)、II (10 mg); C部分经多次硅胶和 Sephadex

LH-20柱层析得化合物III (60 mg)、IV (30 mg)、V (800 mg)、VI (900 mg)

3 结构鉴定

化合物I: 黄色方晶, mp 238 °C ~ 240 °C。

¹H NMR数据见表1 IR, UV, MS数据与文献报道5, 3'-二羟基-6, 7, 4'-三甲氧基黄酮一致^[3]。

表1 化合物I ~ IV的¹H NMR数据(400 MHz)*

H	I	II	III	IV
3	6.64 s	7.00 s	6.67 s	6.60 s
6		6.21 d (2.1)	6.27 d (2.1)	6.26 d (2.1)
8	6.96 s	6.54 d (2.1)	6.56 d (2.1)	6.54 d (2.1)
2'	7.56 s	7.58 d (2.1)	7.97 dd (8.8, 2.0)	7.52 d (2.2)
3'			7.04 dd (8.8, 2.0)	
5'	7.12 d (8.5)	7.14 d (8.6)	7.04 dd (8.8, 2.0)	7.02 d (8.3)
6'	7.67 d (8.5)	7.70 dd (8.6, 2.1)	7.97 dd (8.8, 2.0)	7.50 dd (8.3, 2.2)
OH	13.05 s	12.94 s	13.05 s	13.05 s
	10.07 s	10.86 s	9.76 s	9.68 s
CH ₃ O	3.89 s	3.89 s	9.26 s	8.87 s
	3.86 s	3.86 s		8.49 s
	3.77 s			

* 溶液I, III为 DMSO-d₆; II, IV为 CD₃CO CD₃ δ值在括号中(Hz)

化合物II: 黄色方晶, mp 296 °C ~ 298 °C。

¹H NMR数据见表1 IR, UV, MS数据与文献报道5, 7-二羟基-3', 4'-二甲氧基黄酮一致^[4]。

化合物III: 黄色针晶, mp大于 300 °C。 ¹H NMR数据见表1 IR, UV, MS数据与文献报道的芹菜素一致^[4]。

化合物IV: 黄色针晶, mp大于 300 °C。 ¹H NMR数据见表1 IR, UV, MS数据与文献报道的木犀草素一致^[4]。

化合物V: 乳白色粉末, mp 216 °C ~ 218 °C。

¹H NMR及¹³C NMR数据见表2 IR, UV, MS数据与文献报道的芹菜苷一致^[5]。

化合物VI: 乳白色粉末, mp 256 °C ~ 258 °C。

¹H NMR及¹³C NMR数据见表2 IR, UV, MS数据与文献报道的木犀草苷一致^[6]。

致谢: 北京大学分析中心核磁室代测核磁共振谱, 中国医学科学院药物研究所和军事医学科学院测试中心代测质谱, 红外光谱, 紫外光谱和旋光光谱由本所测定。

参考文献:

[1] 中国医学科学院药用植物研究所. 中药志 [M]. 第4册. 北京: 人民卫生出版社, 1988.
 [2] 楼之岑, 秦波. 常用中药材品种整理和质量研究 [M]. 北方组, 第1册. 北京: 北京医科大学中国协和医科大学联合出版社, 1995.
 [3] Voinin B. UV Spectral differentiation of 5-hydroxy-methoxyflavones and 5-hydroxy-3-methoxyflavones with mono-(4')-

表2 化合物V和VI的¹H NMR(400 MHz)和¹³C NMR数据(100 MHz)*

No.	V		VI	
	H	C	H	C
2		164.16		164.34
3	6.83 s	102.95	6.61 s	103.06
4		181.77		181.77
5		156.78		156.82
6	6.45 d (2.4)	99.87	6.50 d (2.2)	99.41
7		162.82		162.83
8	6.83 d (2.4)	94.77	6.80 d (2.2)	94.59
9		160.92		161.01
10		105.20		105.21
1'		120.35		119.05
2'	7.95 d (8.8)	128.38	7.40 d (2.2)	113.44
3'	6.95 d (8.8)	115.88		145.63
4'		161.23		149.05
5'	6.95 d (8.8)	115.88	6.90 d (8.3)	115.85
6'	7.95 d (8.8)	128.38	7.42 dd (8.3, 2.2)	121.28
OH	12.93 s; 10.28 s			
	5.06在(7.2)	99.43	5.06 d (7.4)	99.76
1''		72.97		72.99
2''		76.28		76.26
3''		69.49	3.34- 3.94 m	69.42
4''		77.00		77.03
5''	3.20- 3.70 m	60.49		90.49
6''				

* 溶剂: V为 DMSO-d₆; VI为 CD₃OD, δ值在括号中(Hz)

substituted, di-(3', 4')-substituted or tri-(3', 4', 5')-substituted B-rings [J]. Phytochemistry, 1983, 22(10): 2107-2145.
 [4] 中国科学院上海药物研究所植化室. 黄酮体化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
 [5] 陈金瑞, 王叶高, 邱林刚, 等. 藏药雪莲花的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1989, 11(3): 271-275.
 [6] 贾忠键, 费厚满, 李瑜, 等. 水母雪莲化学成分研究(I) [J]. 高等学校化学学报, 1986, 7(9): 789-792