

- rapaea* [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(4): 865-869.
- [8] Kuwajima H, Morita M, Takaishi K, *et al.* Secoiridoid, coumarin and secoiridoid-coumarin glucosides from *Fraxinus chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(4): 1277-1280.
- [9] Zhao T Z, Yin W P, Zhang H Y, *et al.* NMR study on oleuropein [J]. *Chin J Magn Resonance* (波谱学杂志), 2002, 19(1): 57-61.
- [10] Inoue K, Nishioka T, Tanahashi T, *et al.* Three secoiridoid glucosides from *Ligustrum japonicum* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(9): 2305-2311.
- [11] Hosny M. Secoiridoid glucosides from *Fraxinus oxycarpa* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(8): 1569-1576.
- [12] Damtoft S, Franzyk H, Rosendal S J. Excelsioside, a secoiridoid glucoside from *Fraxinus exelsior* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 4197-4201.
- [13] Shen Y C, Lin S L, Chen C C. Jaspolside, a secoiridoid glycoside from *Jasminum polyanthum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(6): 1629-1631.

藏药花锚中新化学成分的鉴定

张 德¹, 祝亚非², 林少琨^{2*}

(1. 青海师范大学 理化中心, 青海 西宁 810008; 2. 中山大学 测试中心, 广东 广州 510275)

摘要: 目的 分离并鉴定高原植物椭圆叶花锚 *Halenia elliptica* 全草中的化学成分。方法 采用元素分析 (EA)、核磁共振波谱 (NMR)、质谱 (MS)、红外光谱 (IR)、紫外光谱 (UV)、差示扫描量热 (DSC) 等分析方法, 测定其理化常数和波谱数据, 鉴定其化学结构。结果 确证从椭圆叶花锚中所得到的两种针状结晶化合物, 分别为 1-羟基-3, 7, 8-三甲氧基^①香酮 (1-hydroxy-3, 7, 8-trimethoxyxanthone) 和 1, 7-二羟基-3, 8-二甲氧基^②香酮 (1, 7-dihydroxy-3, 8-dimethoxyxanthone)。结论 上述两种^{①②}香酮衍生物为首次从藏药花锚中分离得到。

关键词: 藏药; 椭圆叶花锚; ^{①②}香酮; 化学结构鉴定

中图分类号: R282.13

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)01-0009-03

Identification of new chemical constituents of Tibetan medicinal herb *Halenia elliptica*

ZHANG De, ZHU Ya-fei², LIN Shao-kun²

(1. Center of Physics and Chemistry, Qinghai Normal University, Xining 810008, China;

2. Analysis & Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract **Object** To separate and characterize the chemical constituents of a plateau plant *Halenia elliptica* D. Don. **Methods** Elemental analysis (EA), ¹H NMR and ¹³C NMR, MS, FTIR and UV spectrometry, as well as DSC were employed. **Results** Two needle-shaped crystal chemical constituents obtained from *H. elliptica* were confirmed to be 1-hydroxy-3, 7, 8-trimethoxyxanthone and 1, 7-dihydroxy-3, 8-dimethoxyxanthone, respectively. **Conclusion** This is the first time for these two chemical constituents to be separated from this Tibetan medicinal plant.

Key words Tibetan medicinal herb; *Halenia elliptica* D. Don; xanthone; identification of chemical structure

龙胆科植物椭圆叶花锚 *Halenia elliptica* D. Don. 分布于青藏高原, 是一种常用藏药, 又称“藏茵陈”。民间全草入药, 甘苦、寒, 清热解毒、凉血止血, 治肝炎、脉管炎、外伤出血。对慢性胆囊炎和急性黄疸型肝炎有明显的疗效^[1]。20世纪 80年代初, 对花锚化学成分分离和鉴定工作已有报道, 并已从中分离和确定 6 种^{①②}香酮衍生物^[2]。近几年来, 我们在对该植物所含化学成分的研究中, 又提取和分离得到两种结晶物质。应用元素分析、核磁共振波谱、质谱、

傅里叶变换红外光谱、紫外光谱、熔点测定等方法, 确定它们分别为具有图 1(a) 和 (b) 所示结构的^{①②}香酮衍生物。经文献检索, 以前尚未见过有关从藏药花锚中分离出上述两种^{①②}香酮衍生物的报道。

1 实验部分

1.1 实验仪器: NETZSCH DSC 204 差示扫描量热仪 (升温速率 10℃/min, 检测气氛: N₂); Elementar Vario EL CHN S-O 元素分析仪; VG ZAB-HS 双聚焦磁质谱仪, FAB 快原子轰击源, 基体: 间硝基苯甲

* 收稿日期: 2002-06-21

基金项目: 教育部“西部地区高级访问学者计划”专项基金资助 (教技厅函 [2001]3号)

作者简介: 张 德 (1952-), 男, 甘肃武威人, 副教授, 理化中心主任, 从事仪器分析教学和分析测试。

* 通讯作者 Fax: (020) 84038784 E-mail: puslsk@zsu.edu.cn

醇; Shimadzu UV-2501 PC紫外-可见光谱仪(溶剂: CH₃OH); BRUKER EQUINOX 55傅里叶变换红外光谱仪(KBr压片); VARIAN^{UNITY} INOVA 500 MHz超导核磁共振波谱仪(溶剂: CDCl₃,以TMS为内标)。

1.2 材料来源: 本实验所用的椭圆叶花锚采自青海省大通县境内大阪山下宝库峡地区,由青海师范大学生物系李有忠副教授鉴定。新鲜全草经清洗、阴干、粉碎,取干样 1.5 kg,用甲醇回流提取 5次,每次 3 h,回收甲醇反复使用。将提取液合并,加适量的水溶解后再用氯仿萃取,萃取液的氯仿层通过硅胶柱,石油醚-乙酸乙酯(8:2~3:7)展开,洗脱,分段收集。收集液用硅胶 G板检查,以石油醚-乙酸乙酯(7:3)展开;合并相同部分,回收溶剂,重结晶,得到两种针状结晶。其中浅黄色结晶I 36 mg,黄色结晶II 52 mg。

2 结构鉴定

2.1 化合物I: 浅黄色结晶, mp 148.2℃,能溶于甲醇和热乙醇,易溶于氯仿; FeCl₃反应呈阳性,说明在其分子结构上含有酚羟基。元素分析: 样品中 C、H 元素含量的测定结果为 C 63.81%, H 4.75%。理论计算值为 C 63.58%; H 4.64%。

相对分子质量测定: 从质谱分析结果 m/z : 303 [M+1]⁺, 推断出该化合物的分子式为 C₁₆H₁₄O₆。

UV 分析: $\lambda_{\max}$ (nm) 240.5 260.0 312.0 374.5 显示黄酮类化合物的特征吸收^[2,3]。IR 分析 (cm⁻¹): 3433.5(螯合 ν_{O-H}); 1663.5(二芳环共轭 $\nu_{C=O}$); 1601.7, 1571.4, 1484.7(芳环骨架 ν_{C-C}); 2847.0, 1484.7(-OCH₃ ν_{C-H} δ_{C-H})。

¹H NMR 谱分析: 对从该化合物所得到的¹H NMR 谱的归属表明, δ 13.24(1H, s)为黄酮 1 位碳上取代 OH 质子峰; 7.33(1H, d, $J=9.0$ Hz), 7.16(1H, d, $J=9.0$ Hz)分别为其 6 位、5 位质子峰; 6.35(1H, d, $J=2.0$ Hz), 6.31(1H, d, $J=2.0$ Hz)分别为其 4 位、2 位质子峰; 4.00(3H, s), 3.93(3H, s), 3.88(3H, s)分别为 8 位、7 位、3 位取代 OCH₃ 质子峰。

¹³C NMR 谱分析: DEPT 谱和二维谱辅助碳谱的分析结果表明: 该化合物共有 16 个有效峰, 其中 3 个是 OCH₃ 伯碳峰, 4 个芳环叔碳峰, 8 个芳环季碳峰, 1 个羰基碳峰。 δ 96.85, 92.07, 112.74, 120.55 分别为黄酮 2 位、4 位、5 位、6 位叔碳峰; δ 163.90, 166.43, 149.30, 149.00, 104.08, 157.16, 151.08, 115.81 分别为 1 位、3 位、7 位、8 位、10 位、11 位、12

位、13 位季碳峰; δ 55.75 57.22 61.78 分别为其 8 位、7 位、3 位取代 OCH₃ 伯碳峰; 181.18 为羰基碳峰。其结构见图 1。

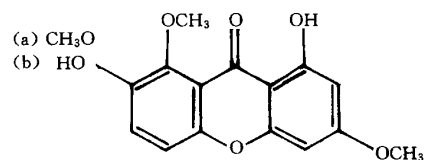
2.2 化合物II: 黄色结晶, mp 187.6℃,能溶于甲醇和热乙醇,易溶于氯仿; FeCl₃反应呈阳性,说明在其分子结构上含有酚羟基。元素分析: 样品中 C、H 元素含量的测定结果为 C 62.55%, H 4.37%。理论计算值为 C 62.50%; H 4.17%。

相对分子质量测定: 从质谱分析结果 m/z : 289 [M+1]⁺ 推断出该化合物的分子式为 C₁₅H₁₂O₆。

UV 分析: $\lambda_{\max}$ (nm) 239.0 261.5 311.5 377.5 显示黄酮类化合物的特征吸收。IR 分析 (cm⁻¹): 3372.7(螯合 ν_{O-H}); 1655.5(二芳环共轭 $\nu_{C=O}$); 1613.5, 1574.8, 1510.1(芳环骨架 ν_{C-C}); 2845.0, 1475.4(-OCH₃ ν_{C-H} δ_{C-H})。

¹H NMR 谱分析: δ 13.11(1H, s)为黄酮 1 位碳上取代 OH 质子峰; 7.30(1H, d, $J=9.0$ Hz), 7.14(1H, d, $J=9.0$ Hz)分别为其 6 位、5 位质子峰; 6.35(1H, d, 2.5 Hz), 6.31(1H, d, 2.5 Hz)分别为其 4 位、2 位质子峰; 5.87(1H, b)为 7 位上取代 OH 质子峰; 4.03(3H, s), 3.88(3H, s)分别为 8 位、3 位取代 OCH₃ 质子峰。

¹³C NMR 谱分析: DEPT 谱和二维谱辅助碳谱的分析结果表明: 该化合物共有 15 个有效峰, 其中 2 个是 OCH₃ 伯碳峰, 4 个芳环叔碳峰, 8 个芳环季碳峰, 1 个羰基碳峰。 δ 96.98 92.08 113.84 122.48 分别为黄酮 2 位、4 位、5 位、6 位叔碳峰; δ 163.66 166.52 145.54 144.34 104.07 157.24 150.71 114.73 分别为 1 位、3 位、7 位、8 位、10 位、11 位、12 位、13 位季碳峰; δ 62.79 57.66 分别为其 8 位、3 位取代 OCH₃ 伯碳峰; δ 180.57 为羰基碳峰。其结构见图 1。



a-结晶I: 1-羟基-3,7,8-三甲氧基黄酮

b-结晶II: 1,7-二羟基-3,8-二甲氧基黄酮

a-Crystal I: 1-hydroxy-3,7,8-trimethoxyxanthone

b-Crystal II: 1,7-dihydroxy-3,8-dimethoxyxanthone

图 1 从花锚中分离得到的两种黄酮衍生物的结构

Fig. 1 Structures of two xanthone derivatives extracted from *H. elliptica*

3 结果与讨论

对上述结晶I 和结晶II 样品的熔点测定结果表明,该两种化合物的熔限都很窄。元素分析结果与理论计算值都非常接近,说明两者的纯度都很高。质谱分析结果表明,该两种化合物的相对分子质量分别与图 1(a)和(b)所示结构式的相对分子质量相符合。由 FTIR和 UV分析结构所提供的信息,也与图 1(a)和(b)所示的对应结构式中所含的基团相符合。最后,也是最重要的实验结果,即通过对样品的¹H NMR 和¹³C NMR 谱、异核多量子相关谱(HMQC)^[3,4,5]和异核多键相关谱(HMBC)的解析,确证上述结晶I 和结晶II 两种化合物的结构,分别如图 1(a)和(b)所示。

国内文献曾报道过从其他的藏药中分离出具有图 1(a)和(b)所示结构的结晶物质^[6,7]。然而,其对该同名化合物结构和性质的测定结果,与对本实验对上述结晶I 和II 的测定结果有明显的差异。其中,对于 1-羟基-3,7,8-三甲氧基 酮,文献^[6]的熔点测定结果(195℃)与本实验的测定结果相差达 47℃,其红外光谱与本实验的测定结果也有较明显的差异;文献^[7]对该同名化合物的熔点测定结果(159℃)与本文的测定结果相差也达 10.8℃。对于 1,7-二羟

基-3,8-二甲氧基 酮,文献^[7]报道其熔点的测定结果(192℃~193℃)与本报道的测定结果相差 5℃。

References

- [1] Song L R, Hong X, Ding X L, *et al.* *Dictionary of Modern Chinese Materia Medica* (现代中药大辞典) [M]. Vol I. Beijing: People's Medical Publishing House, 2001.
- [2] Sun H F, Hu B L, Fan S F, *et al.* Three new xanthone of *Halenia elliptica* D. Don. [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1983, 25(5): 460-470.
- [3] Sun H F, Hu B L, Ding J Y, *et al.* Three kinds of new xanthone of *Halenia elliptica* D. Don. [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1987, 29(4): 422-428.
- [4] Gong Y H. ¹³C NMR Chemical Shift of Natural Organic Compounds (天然有机化合物的¹³C核磁共振化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Publishing House, 1986.
- [5] Wang J Z, Qu H S. *Synthetic Analysis of Complex Samples—Introduction of Analysis Technology* (复杂样品的综合分析——剖析技术概论) [M]. Beijing: Chemical Engineering Press, 2000.
- [6] Ding J Y, Fan S F, Hu B L. Separation and identification of the constituents of *Swertia franchetiana* H. Smith Xanthone [J]. *Acta Boil Plateau Sin* (高原生物学集刊), 1982(1): 267-269.
- [7] Zhang X F, Ding J Y. Chemical constituents of *Gewtianopsis paludosa* (Munro) Ma var. *avatodeltoidea* (Burk.) Ma [J]. *Acta Boil Plateau Sin* (高原生物学集刊), 1988(8): 97-99.

胡柚皮中的黄酮类化合物

赵雪梅¹, 叶兴乾¹, 席屿芳¹, 朱大元², 蒋山好^{2*}

(1. 浙江大学农业工程与食品科学学院 食品科学与营养系, 浙江 杭州 310029; 2. 中国科学院上海药物研究所 植物化学研究室, 上海 200031)

摘要: 目的 为了进一步揭示常山胡柚 *Citrus changshan-huyou* Y. B. Chang 活性成分的化学物质基础, 对胡柚皮进行综合开发利用, 我们对其进行了较为系统的化学成分研究。方法 反复硅胶柱层析, 并通过波谱分析鉴定结构。结果 分离并鉴定了 6 个黄酮类化合物, 分别为: 橙皮苷 (hesperetin-7-O-rutinoside, I); 4', 5, 7-三羟基二氢黄酮 (naringenin, II); 川陈皮素 (3', 4', 5, 6, 7, 8-hexamethoxyflavone, III); 柑橘黄酮 (4', 5, 6, 7, 8-pentamethoxyflavone, IV); 5-羟基-3', 4', 6, 7, 8-五甲氧基黄酮 (5-hydroxy-3', 4', 6, 7, 8-pentamethoxyflavone, V); 5-羟基-3', 4', 6, 7, 8-六甲氧基黄酮 (5-hydroxy-3', 4', 6, 7, 8-hexamethoxyflavone, VI)。结论 这 6 个黄酮类化合物均为首次从该植物中分得。

关键词: 常山胡柚; 黄酮; 双氢黄酮; 黄酮苷

中图分类号: R282.13

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)01-0011-03

Flavonoids in peels of *Citrus changshan-huyou*

ZHAO Xue-mei¹, YE Xing-qian¹, XI Yu-fang¹, ZHU Da-yuan², JIANG Shan-hao²

(1. Department of Food Science and Nutrition, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Department of Phytochemistry, Shanghai Institute of Materia Medica, CAS, Shanghai 200031, China)

* 收稿日期: 2002-07-31

作者简介: 赵雪梅 (1970-), 女, 山东潍坊人, 讲师, 博士生, 研究方向为食品科学——天然产物及其活性成分。

E-mail: Zhaoxuem@eyou.com Tel: 0571(86022932)