

- [8] Shiozawa T, Urata S, Kinoshita T, *et al.* Revised structures of glycyrol and isoglycyrol, constituents of the root of *Glycyrrhiza uralensis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(8): 2239-2240.
- [9] Saitoh T, Kinoshita T, Shibata S. Flavonols of licorice root [J]. *Chem Pharm Bull*, 1976, 24(6): 1242-1245.
- [10] Chang X R, Xu Q H, Zhu D Y, *et al.* The isolation and structural elucidation of licoeolignan from *G. uralensis* [J]. *Acta Pharm Si*, 1983, 18(1): 45-50.
- [11] Zapesochneya G G, Zvonkova EN, Kurkin V A, *et al.* Some properties of glycyrrhizic acid [J]. *Chem Nat Comp*, 1994, 30(6): 720-726.

木芙蓉叶化学成分研究

姚莉韵, 陆 阳, 陈泽乃*

(上海第二医科大学 化学教研室, 上海 200025)

摘要:目的 研究木芙蓉叶 *Hibiscus mutabilis* 的化学成分。方法 采用硅胶柱、 C_{18} 反相柱、聚酰胺柱色谱分离纯化, 通过理化常数测定和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从木芙蓉叶中分离得到 10 个化合物。根据波谱分析和理化数据, 鉴定出其中 9 个化合物分别为: 二十四烷酸 (tetracosanoic acid, I)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, II)、胡萝卜苷 (daucosterol, III)、水杨酸 (salicylic acid, IV)、大黄素 (emodin, V)、芸香苷 (rutin, VI)、山奈酚-3- O - β -芸香糖苷 (kaempferol-3- O - β -rutinoside, VII)、山奈酚-3- O - β -刺槐双糖苷 (kaempferol-3- O - β -robinobinoside, VIII) 及山奈酚-3- O - D -(6-*E* 对羟基桂皮酰基)-葡萄糖苷 [kaempferol-3- O - D -(6-*E*-*p*-hydroxycinnamoyl)-glucopyranoside, IX]。结论 除 II 和 VI 外, 其他化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 木芙蓉叶; 黄酮苷; 甾醇

中图分类号: R283.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)03-0201-03

Studies on chemical constituents of *Hibiscus mutabilis*

YAO Li-yun, LU Yang, CHEN Ze-nai

(Department of Chemistry, Shanghai Second Medical University, Shanghai 200025, China)

Abstract **Object** To study the chemical constituents of *Hibiscus mutabilis* L. **Methods** Isolation and purification were carried out on silica gel, or polyamide column chromatography *etc.* Constituents were identified and structurally elucidated by physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Ten compounds were obtained, nine of them were determined as tetracosanoic acid (I), β -sitosterol (II), daucosterol (III), salicylic acid (IV), emodin (V), rutin (VI), kaempferol-3- O - β -rutinoside (VII), kaempferol-3- O - β -robinobinoside (VIII) and kaempferol-3- O - D -(6-*E*-*p*-hydroxycinnamoyl)-glucopyranoside (IX). **Conclusion** All compounds are isolated from the plant for the first time except II and VI.

Key words *Hibiscus mutabilis* L.; flavonoid glycosides; sterol

木芙蓉 *Hibiscus mutabilis* L. 属锦葵科木槿属植物, 其花、叶和根均可入药。具有清热解毒、消肿排脓、凉血止血之功用, 在民间广泛用于治疗痈肿疮疖。文献记载该药外用和口服有很好的抗炎、消肿作用, 可以治疗阑尾炎、腮腺炎, 也可以治疗痛风性关节炎、丹毒和灼伤^[1]。我校附属瑞金医院魏指薪老中医的经验方“消肿散”应用于临床 40 多年, 对丹毒、急性软组织损伤、痛风、滑膜炎等引起的红肿热

痛有非常好的疗效, 其中主要药物就是木芙蓉叶。药理实验已证实, 木芙蓉叶水提取物有较强的抗炎、镇痛作用, 且无明显胃肠道刺激作用^[2]。已报道木芙蓉叶的化学成分只有芦丁 (芸香苷)^[3]和 β -谷甾醇^[4]。我们对木芙蓉叶的化学成分进行了系统分离, 从中分离到 10 个化合物 (I ~ X), 鉴定了其中 9 个化合物, 分别为 4 个黄酮苷化合物: 芸香苷 (rutin, VI)、山奈酚-3- O - β -芸香糖苷 (kaempferol-3- O - β -ruti-

* 收稿日期: 2002-09-18

基金项目: 上海市高等学校科学技术发展基金项目 (98ZD33)

作者简介: 姚莉韵 (1966-), 女, 上海第二医科大学化学教研室副教授, 硕士, 主要从事中草药的化学成分研究及含量测定。

Tel (021) 63846590-776464

noside, VII)。山奈酚-3- $O\beta$ -刺槐双糖苷(kaempferol-3- $O\beta$ -robinobioside, VIII)及山奈酚-3- $O\beta$ - D -(6- E -对羟基桂皮酰基)-葡萄糖苷[kaempferol-3- O - β - D -(6- E - p -hydroxycinnamoyl)-glucopyranoside, IX]; 2个甾体化合物: β -谷甾醇(β -sitosterol, II)、胡萝卜苷(daucosterol, III)和其他化合物: 二十四烷酸(tetracosanoic acid, I)、水杨酸(salicylic acid, IV)、大黄素(emodin, V)。除II和VI外,均为首次从该植物中分离得到。

1 材料和仪器

熔点用Kofler熔点仪测定,温度未校正。紫外光谱用岛津UV-2100型仪测定。质谱用HP-5989A型仪测定。核磁共振谱用Bruker AM-400型测定。柱色谱所用硅胶H为Art. 7736 Kieselgel 60H(Merck);反相 C_{18} 柱为美国Waters公司生产的Sep-Pak Cartridges。薄层色谱板购自烟台化工研究所。聚酰胺为中国化学试剂集团公司进口分装的聚己内酰胺(14~30目,36~60目,60~90目)。

药材购自温州市药材公司,经复旦大学药学院生药教研室王志伟教授鉴定为木芙蓉 *H. mutabilis* L. 的叶,实验用其细粉。实验所用溶剂、试剂均为分析纯或化学纯。

2 提取和分离

木芙蓉叶的粗粉10 kg以70%乙醇12倍10倍量先后各回流3 h,合并滤液,减压浓缩,浓缩液分为两部分。第一部分蒸干乙醇得浸膏1.25 kg,加水500 mL混悬,分别用等量石油醚、乙酸乙酯萃取3次,得乙酸乙酯部位138 g。该部位经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20柱色谱,以石油醚-丙酮、氯仿-甲醇等梯度洗脱,分离得到化合物I(45 mg),II(97 mg),III(270 mg),IV(30 mg),V(7 mg),X(18 mg)。第二部分浓缩液(除尽乙醇),加2倍量水搅拌,放置冰箱3 d,滤液浓缩后(提取物浓度约25%)经聚酰胺柱色谱,分别以5%、95%乙醇洗脱。95%乙醇部位再经聚酰胺柱色谱,分别以10%、30%、50%、95%乙醇洗脱。所得30%乙醇部位经硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇梯度洗脱)、 C_{18} 反相柱色谱(水-甲醇梯度洗脱)得到化合物VI(30 mg),VII(18 mg),VIII(7 mg);所得50%乙醇部位经硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇梯度洗脱)得化合物IX(30 mg);而所得95%乙醇部位经硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇梯度洗脱)得化合物II(18 mg)。

3 鉴定

化合物I: 白色无定形粉末(丙酮), mp 73℃~

75℃; EI-MS分子离子峰为368,并呈现一系列相差 CH_2 的碎片峰,显示典型长链脂肪酸的特征; 1H NMR数据与二十四烷酸对照品数据一致。

化合物II: 白色柱状晶体($CHCl_3$), mp 137℃~138℃; Liebermann-Burchard反应阳性;其EI-MS, 1H NMR数据、TLC的 R_f 值均与 β -谷甾醇对照品一致,混合熔点不下降。

化合物III: 白色无定形粉末($CHCl_3$ -MeOH), mp 286℃~287℃; Liebermann-Burchard反应阳性; EI-MS, 1H NMR, ^{13}C NMR数据与文献报道的胡萝卜苷数据一致^[5]。

化合物IV: 无色长针晶, mp 134℃~135℃; $FeCl_3$ 反应显色; EI-MS, 1H NMR, ^{13}C NMR数据与水杨酸对照品数据一致。

化合物V: 橘红色针状晶体(CH_2Cl_2), mp 253℃~255℃; EI-MS, 1H NMR, ^{13}C NMR数据与文献报道的大黄素数据一致^[6]。

化合物VI: 淡黄色晶体(MeOH), mp 189℃~191℃; 盐酸镁粉试验阳性, Molish试验显紫红色; UV, 1H NMR数据与文献报道的芸香苷(芦丁)数据一致^[3]。

化合物VII: 淡黄色粉末(MeOH), mp 185℃~187℃; 盐酸镁粉实验阳性, Molish实验显紫红色; UV λ_{max} (MeOH)(nm)(log ϵ): 266(4.09), 348(3.88); 1H NMR($DMSO-d_6$) δ 0.98(3H, d, J =6 Hz, -CH₃), 4.38(1H, br. s, H-1 of rha.), 5.31(1H, d, J =7.2 Hz, H-1 of glu.), 6.37(1H, d, J =2 Hz, H-6), 6.42(1H, d, J =2 Hz, H-8), 6.88(2H, dd, J =8.8 Hz, H-3', H-5'), 7.99(2H, dd, J =8.8 Hz, H-2', H-6'), 10.11(1H, s, 4'-OH), 10.83(1H, s, 7-OH), 12.57(1H, s, 5-OH); ^{13}C NMR($DMSO-d_6$) δ 156.4(C-2), 133.1(C-3), 177.2(C-4), 161.1(C-5), 98.6(C-6), 164.0(C-7), 93.6(C-8), 156.7(C-9), 103.9(C-10), 120.8(C-1'), 130.8(C-2', 6'), 115.0(C-3', 5'), 159.8(C-4'), Glc 101.2(C-1), 74.1(C-2), 76.3(C-3), 69.8(C-4), 75.7(C-5), 66.8(C-6), Rha 100.7(C-1), 70.2(C-2), 70.5(C-3), 71.7(C-4), 68.1(C-5), 17.6(C-6)。以上数据与文献报道的山奈酚-3- $O\beta$ - D - α - L -吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)吡喃葡萄糖苷(即山奈酚-3- $O\beta$ -芸香糖苷)数据一致^[7]。

化合物VIII: 亮黄色针晶(MeOH), mp 207℃~210℃; 盐酸镁粉试验阳性, Molish试验显紫红色; ESI-MS m/z 617(M^+ + Na, 100), 633(M^+ + K,

36. 5); UV $\lambda_{\max}$ (MeOH) (nm) ($\log \epsilon$): 268(3. 94), 346(3. 95); $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) δ 1. 05(3H, d, J = 6. 1 Hz, -CH₃), 4. 4(1H, br. s, H-1 of rha.), 5. 27(1H, d, J = 7 Hz, H-1 of glu.), 6. 09(1H, H-6), 6. 29(1H, H-8), 6. 86(2H, dd, J = 8. 8 Hz, H-5', H-3'), 8. 0(2H, dd, J = 8. 8 Hz, H-2', H-6'); $^{13}\text{CNMR}$ (DMSO- d_6) δ 156. 0(C-2), 133. 2(C-3), 177. 0(C-4), 161. 0(C-5), 99. 4(C-6), 163. 8(C-7), 94. 1(C-8), 156. 6(C-9), 103. 0(C-10), 120. 8(C-1'), 130. 8(C-2', 6'), 115. 0(C-3', 5'), 160. 0(C-4'), Gal 102. 3(C-1), 71. 0(C-2), 73. 4(C-3), 68. 2(C-4), 73. 0(C-5), 65. 3(C-6), Rha 100. 0(C-1), 70. 4(C-2), 70. 6(C-3), 71. 9(C-4), 68. 0(C-5), 17. 9(C-6) 以上数据与文献报道的山奈酚-3-O β -D-[α -L 吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)]吡喃半乳糖苷(即山奈酚-3-O β 刺槐双糖苷)数据一致^[7]。

化合物IX: 黄色针状晶体(MeOH), mp 225 $^{\circ}\text{C}$ ~227 $^{\circ}\text{C}$; 盐酸镁粉试验阳性, Molish试验显紫红色; UV $\lambda_{\max}$ (MeOH) (nm) ($\log \epsilon$): 268(4. 01), 317(4. 11); $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) δ 5. 46(1H, d, J = 7 Hz, glc H-1), 6. 12(1H, d, J = 16 Hz, p -OH-Cin H-2), 6. 16(1H, d, J = 1. 8 Hz, H-6), 6. 39(1H, d, J = 1. 8 Hz, H-8), 6. 80(2H, d, J = 8. 4 Hz, p -OH-Cin H-5, 9), 6. 87(2H, br. d, J = 8. 8 Hz, H-3', H-5'), 7. 35(2H, d, J = 16 Hz, p -OH-Cin H-3), 7. 38(2H, d, J = 8. 4 Hz, p -OH-Cin H-6, 8), 8. 00(2H, br. d, J = 8. 8 Hz, H-2', 6'); $^{13}\text{CNMR}$ (DMSO- d_6) δ 156. 4

(C-2), 133. 1(C-3), 177. 4(C-4), 161. 2(C-5), 98. 7(C-6), 164. 2(C-7), 93. 7(C-8), 156. 4(C-9), 103. 9(C-10), 120. 8(C-1'), 130. 8(C-2', 6'), 115. 6(C-3', 5'), 159. 9(C-4'), Glc 101. 0(C-1), 74. 2(C-2), 76. 2(C-3), 60. 0(C-4), 74. 1(C-5), 63. 0(C-6), p -OH-Cin 166. 1(C-1), 113. 6(C-2), 144. 6(C-3), 125. 0(C-4), 130. 1(C-5, 9), 115. 1(C-6, 8), 159. 7(C-7) 以上数据与文献报道的山奈酚-3-O β -D-(6-E对羟基桂皮酰基)-葡萄糖苷数据一致^[8]。

References

- [1] Institute of Medicine of Fujian Province. *Materia Medica of Fujian Provincæ* (福建药物志) [M]. 1st ed. Fuzhou: Fujian People's Publishing House, 1979.
- [2] Xu Y, Zheng Y L, Lin J F. Studies on anti-inflammatory and toxicity effect of *Hibiscus mutabilis* [J]. *Fujian Med J* (福建医药杂志), 1989, 11(3): 24-26.
- [3] Xue S R, Liu J Q. Studies on chemical constituents of *Hibiscus mutabilis* [J]. *Primary J Chin Mater Med* (基层中药杂志), 1991, 5(4): 37.
- [4] Lin H R, Zheng Y L, Chen R T. Experimental and clinical research on treating trichomonas vaginitis and colpitis mycotica by *Hibiscus mutabilis* [J]. *Med Res Bull* (医学研究通讯), 1990, 19(10): 22-25.
- [5] Kojima H, Sato N, Hatano A, et al. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 29(7): 2351-2355.
- [6] Yang X W, Gu Z M. A new indole derivative isolated from the root of *Tuber Fleeceflower* (*Polygonum multiflorum*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(1): 5-11.
- [7] Gong Y H. $^{13}\text{C NMR}$ Chemical Shift of Natural Organic Compounds (天然有机化合物的 ^{13}C 核磁共振化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Publishing House, 1986.
- [8] Kaouadji M. Acylated and non-acylated kaempferol monoglycosides from *Platanus* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2295-2297.

拳参的 DNA裂解活性成分研究

肖 凯, 宣利江, 徐亚明, 白东鲁*

(中国科学院上海生命科学研究院上海药物研究所, 上海 200433)

摘要: 目的 研究蓼科植物拳参的水溶性成分, 并测试其DNA裂解活性。方法 利用反相层析的方法进行分离纯化, 根据化合物的化学性质与光谱数据鉴定其结构。结果 自拳参根茎的60%丙酮提取物中分得10个化合物, 确定其结构分别为没食子酸(I), 色氨酸(II), 2,6-二羟基苯甲酸(III), (+)-儿茶素(IV), 绿原酸(V), (-)-表儿茶素-5-O β -D-吡喃葡萄糖苷(VI), (+)-儿茶素-7-O β -D-吡喃葡萄糖苷(VII), 1-(3-O β -D-吡喃葡萄糖基-4,5-二羟基苯基)-乙酮(VIII), (+)-儿茶素-5-O β -D-吡喃葡萄糖苷(IX)和(-)-表儿茶素(X)。结论 化合物II, III, V~X为首次从该植物中分得, 化合物I, IV, VI, VII, IX, X具有很强的DNA裂解活性。

关键词: 拳参; 水溶性成分; DNA裂解活性

中图分类号: R283.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)03-0203-04