

据与小檗碱的一致,故鉴定化合物IV为小檗碱。

化合物V:无色针晶(石油醚-丙酮),mp 120 ~ 122 ;薄层与对羟基苯甲酸甲酯标准品的Rf值一致。其光谱数据与该化合物的文献值一致<sup>[5]</sup>,故为同一化合物。

化合物VI:白色粉末(丙酮-石油醚),mp 72 ~ 74 ,分子式C<sub>29</sub>H<sub>60</sub>O。其光谱数据与化合物10-二十九碳醇的文献值相符,应为同一化合物<sup>[6]</sup>。

致谢:核磁共振谱数据由贵州省中国科学院天然产物重点实验室张建副研究员测定,质谱数据由周欣副教授测定。

References

[1] Tong Y Y, Chen B H, Xiao P G, et al. Botanical and pharmacognostical studies of the Chinese medicinal drug "Ma Wei-lian" [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1980, 15(9):

563-570.

[2] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.  
 [3] Baser K H C. Isolation and identification of anisaldehyde and three alkaloids from leaves of *Thalictrum minus* var. *microphyllum* [J]. *J Nat Prod*, 1982, 45: 704-706.  
 [4] Mdloy N M, Dutschew ska K B. Thalactamine, 1-oxo-2-methyl-5, 6, 7-trimethoxy-1, 2-dihydro-isoquinoline in *Thalictrum minus* variety [J]. *Tetrahedron Lett*, 1969: 1951-1953.  
 [5] Scott K N. NMR parameters of biologically important aromatic acids I. Benzoic acid and derivative [J]. *J Magn Reson*, 1970, 2: 361-376.  
 [6] Langer F, Schw ink L, Devasagayaraj A, et al. Preparation of functionalized dialkylzincs via a Boron-Zinc exchange. Reactivity and catalytic asymmetric addition to aldehydes [J]. *J Org Chem*, 1996, 61: 8229-8243.

## 毛泡桐花中黄酮类成分的分离与结构确定

杜 欣<sup>1,2</sup>, 师彦平<sup>1\*</sup>, 李志刚<sup>2</sup>, 李 瑜<sup>2\*</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 甘肃省天然药物重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州大学 应用有机化学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要:目的 对泡桐属植物抗菌中草药毛泡桐花 *Paulownia tomentosa* 中酚性类活性成分进行分离纯化和结构确定。方法 利用普通硅胶柱色谱和制备薄层色谱等方法进行分离、纯化,并经超导核磁共振(NMR)等现代波谱技术确定其结构。结果 从毛泡桐花的乙醇(95%)室温提取物中获得5个黄酮类的化合物,其结构被确定为:5,4-二羟基-7,3-二甲氧基双氢黄酮(I),5-羟基-7,3,4-三甲氧基双氢黄酮(II),dip lacone(III),m in ulone(IV)和洋芹素(V)。结论 黄酮类I~V为首次从该属植物中获得,大量黄酮类成分很可能为毛泡桐花的主要活性成分。

关键词:玄参科;泡桐属;毛泡桐花;黄酮类

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2004)03-0245-03

### Isolation and structural elucidation of flavones from flower of *Paulownia tomentosa*

DU Xin<sup>1,2</sup>, SH I Yan-ping<sup>1</sup>, L I Zhi-gang<sup>2</sup>, L I Yu<sup>2</sup>

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. National Key

Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract Object** To isolate and identify the flavones from the flower of *Paulownia tomentosa* (Thunb.) Steud, which has been used as traditional herb medicine in the treatment of some diseases.

**Methods** The flavones were isolated by column chromatography and their structures were elucidated through spectroscopic analysis (NMR). **Results** Five flavones were isolated and identified as 5, 4-dihydroxy-7, 3-dimethoxyflavanone (I), 5-hydroxy-7, 3, 4-trimethoxyflavanone (II), dip lacone (III), m in ulone (IV) and apigenin (V). **Conclusion** All these compounds are obtained from the flower for the first time and the flavones should be as bioactive constituents.

\* 收稿日期:2003-06-21

基金项目:中国科学院“百人计划”基金项目;甘肃省自然科学基金项目(ZS021-A 25-011-Z)

作者简介:杜 欣(1972-),男,兰州大学化学化工学院硕士研究生,在中国科学院兰州化学物理研究所主要从事天然产物化学方面的研究工作。

\* 通讯作者 Tel: (0931) 8277591 E-mail: shiy@ns.lzb.ac.cn

**Key words:** Scrophulariaceae; *Paulownia* Sieb. et Zucc.; flower of *Paulownia tomentosa* (Thunb.) Steud.; flavones

玄参科泡桐属是我国独有属,该属植物早已被用来治疗和预防各种疾病<sup>[1]</sup>。毛泡桐 *Paulownia tomentosa* (Thunb.) Steud. 系玄参科泡桐属 *Paulownia* Sieb. et Zucc. 落叶乔木,分布于甘肃、陕西、辽宁、河北等地,是常用的中草药,其花、叶、果、木、皮和根均可入药,临床上用毛泡桐花治疗炎症感染,民间用来治疗脚气<sup>[2]</sup>。本文对采自于甘肃兰州的毛泡桐花进行了化学成分的首次研究,获得 5 个黄酮类化合物,主要运用超导核磁共振(NMR)技术,结合文献中已报道的波谱数据等,确定了它们的结构分别为: 5,4-二羟基-7,3-二甲氧基双氢黄酮(I), 5-羟基-7,3,4-三甲氧基双氢黄酮(II), diploacone(III), mimulone(IV) 和洋芹素(V)(图 1)。

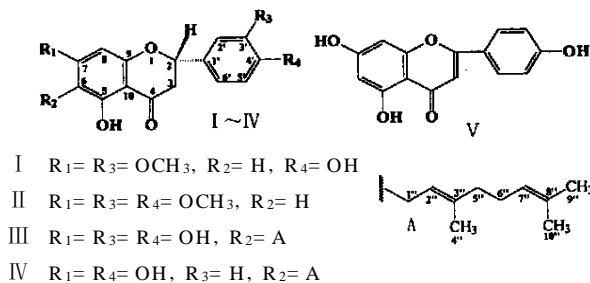


图 1 黄酮类化合物 I~V 的结构式

Fig. 1 Structures of flavones I - V

## 1 材料和仪器

JASCO-20C 自动记录旋光光谱仪; Nicolet 170SX FT-IR 红外光谱仪; VG ZAB- HS 质谱仪(EIMS, FAB-MS); Bruker AM-400 FT-NMR 超导核磁共振仪(TMS); 硅胶柱(200~300目)和薄层色谱(GF<sub>254</sub>)用青岛海洋化工厂产品;毛泡桐花采自甘肃兰州(2001年),植物标本由马骥教授鉴定。

## 2 提取和分离

阴干毛泡桐花 3.5 kg,用医用酒精(95%)室温浸提 3 次(每次 5 d),减压浓缩至无醇味,得到浸膏 250 g,加蒸馏水搅拌溶解稀释至约 1 000 mL,分别用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取。减压回收溶剂后得到石油醚部分 114 g,醋酸乙酯部分 63 g,正丁醇萃取部分 60 g。石油醚部分通过湿法硅胶柱层色谱(200~300目,1 000 g),石油醚(60~90)-醋酸乙酯(50:1,30:1,20:1,8:1,1:1,1:1,5:1,10:1)梯度洗脱,等份接样,薄层检测,合并相同部分,得到多个部分,其中石油醚-醋酸乙酯(8:1)洗脱部分有 DA, DB, DC 和 DD 4 个部分。通过两

次柱色谱,从 DA 部分中获得无色针状晶体形化合物 I 纯品 9 mg,硅胶 100 g,氯仿-丙酮(50:1)为洗脱剂;硅胶 10 g,环己烷-丙酮(10:1)为洗脱剂洗脱分离。通过两次的柱色谱,从 DA 部分中获得无色针晶形化合物 II 纯品 10 mg,硅胶 100 g,氯仿-丙酮(50:1)为洗脱剂;硅胶 9 g,环己烷-丙酮(15:1)为洗脱剂洗脱分离。通过多次重复的硅胶柱色谱,从 DB 部分中获得无色针晶形化合物 IV 5 mg,硅胶 20 g,石油醚-丙酮(5:1)为洗脱剂纯化。通过多次重复的硅胶柱色谱 20 g,从 DD 部分中获得白色固体物 III 20 mg,环己烷-丙酮(10:1)为洗脱剂纯化。石油醚(60~90)-醋酸乙酯(1:1)洗脱部分有 EA, EB 和 EC 3 个部分。通过硅胶柱色谱 80 g,氯仿-甲醇(30:1)为洗脱剂。从 EA 部分中分得黄色粉末状化合物 V 15 mg。

## 3 结构鉴定

化合物 I: 无色针状晶体,分子式 C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>,不饱和度为 10, FeCl<sub>3</sub> 反应阳性, <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 表明化合物 I 分子中存在 2 个连接在芳环上的甲氧基和 2 个酚羟基。除上述取代基外, <sup>13</sup>C-NMR 中 12 个不饱和碳和 1 个羰基碳与 2 个脂肪族碳信号的特征(C: 6-3-6)表明 I 为双氢黄酮类。 <sup>1</sup>H-NMR 中的特征 ABX 偶合体系信号: δ. 3.5dd (13.1, 2.9 Hz), 3.10dd (17.2, 13.1 Hz), 2.78dd (17.2, 2.9 Hz) 进一步确证化合物 I 为双氢黄酮类。典型的低场信号 δ1.05(s) 是 5 位羟基,其低场是由于该羟基与 4 位羰基形成分子内氢键所致。化合物 I 结构确定中的难点在于双氢黄酮碳骨架中 B-环上 1 个羟基和 1 个甲氧基的连接位置,即哪一个在 3 位,哪一个在 4 位。经详细的文献检索<sup>[3,4]</sup>发现, B-环 3-OH, 4-OCH<sub>3</sub> 时 3,4 位碳的化学位移分别为 δ145.9 和 147.0<sup>[3]</sup>; B-环 3-OCH<sub>3</sub>, 4-OH 时 3,4 位碳的化学位移分别为 δ146.8, 146.2<sup>[3]</sup>; B-环 3-OCH<sub>3</sub>, 4-OCH<sub>3</sub> 时 3,4 位碳的化学位移分别为 δ149.5 和 149.2<sup>[4]</sup>。详细比较得知化合物 I 的结构与 5,4-二羟基-7,3-二甲氧基双氢黄酮<sup>[3]</sup>一致,故化合物 I 的结构被确定为 5,4-二羟基-7,3-二甲氧基双氢黄酮,化合物 I 也称为北美圣草素-7,3-二甲醚。

化合物 II: 无色针状晶体,分子式 C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>,不饱和度为 10, FeCl<sub>3</sub> 反应阳性, <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 表明化合物 II 分子中存在 3 个连接在芳环上的甲氧

基和 1 个酚羟基。化合物 II 与化合物 I 的  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  非常相似, 其差别在于一个甲氧基取代了一个羟基, 所以化合物 II 也是一个双氢黄酮类, 其结构被确定为 5-羟基-7, 3, 4-三甲氧基双氢黄酮, 文献报道的该化合物的波谱数据<sup>[4]</sup>确证了上述推论, 化合物 II 也称为北美圣草素-7, 3, 4-三甲醚。

化合物 III: 白色固体, 分子式  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_6$ , 不饱和度为 12,  $\text{FeCl}_3$  反应阳性,  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  表明化合物 III 分子中存在 4 个酚羟基和 1 个连接在芳环上的香叶烷基(图 1,  $\text{A} = -\text{C}_{10}\text{H}_{17}$ )。另外,  $^1\text{H-NMR}$  中的特征的 ABX 偶合体系:  $\delta$ . 33dd (12. 8, 2. 8 Hz), 3. 13dd (17. 2, 13. 1 Hz), 2. 78dd (17. 2, 2. 8 Hz) 表明化合物 III 为双氢黄酮类。经详细的文献检索, 发现化合物 III 的波谱数据 ( $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$ ) 与文献报道的 dip lacone<sup>[5, 6]</sup> 基本一致, 为此化合物 III 被确定为 dip lacone。

化合物 IV: 无色针状晶体, 分子式  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_5$ , 不饱和度为 12,  $\text{FeCl}_3$  反应阳性,  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  表明化合物 III 分子中存在 3 个酚羟基和 1 个连接在芳环上的香叶烷基(图 1,  $\text{A} = -\text{C}_{10}\text{H}_{17}$ )。化合物 IV 与化合物 III 的  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  非常相似, 其差别仅在化合物 IV 少了一个羟基, 所以化合物 IV 也是一个双氢黄酮类, 其结构被确定为 mimulone, 文献报道的该化合物波谱数据<sup>[6]</sup>进一步确证了上述推论。

化合物 V: 黄色粉末, 分子式  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$ , 不饱和

度 11,  $\text{FeCl}_3$  反应阳性。化合物 V 的氢谱和碳谱表明它是一个典型的黄酮类, 尤其是  $\delta$ . 70 的单峰是黄酮类 3 位的质子典型峰。文献调查发现, 化合物 V 的波谱数据与文献报道<sup>[7]</sup> 的洋芹素一致, 故化合物 V 被鉴定为洋芹素。

致谢: 兰州大学应用有机国家重点实验室给予样品测试方面的极大帮助; 广州第一军医大学中医系马骥教授鉴定植物标本; 中国科学院“百人计划”基金项目和甘肃省自然科学基金项目资助。

References:

[1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agenda Academiae Sinicae Editio Flora Reipublicae Popularis Sinicae (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1979.  
 [2] Jiangsu New Medical College. Dictionary of Chinese Materia Medica (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977.  
 [3] Vasconcelos J M J, Silva A M S, Cavaleiro J A S. Chromones and flavanones from *Artemisia campestris* subsp. *maritima* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1421-1424.  
 [4] Miles C O, Main L. Kinetics and mechanism of the cyclization of 2, 6-dihydroxychalcone and derivatives [J]. *J Chem Soc Perkin 2*, 1989: 1623-1632.  
 [5] Gong Y H.  $^{13}\text{C-NMR}$  Chemical Shifts of Natural Products (天然有机化合物的  $^{13}\text{C-NMR}$  核磁共振化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Publisher, 1986.  
 [6] Phillips W R, Baj N J, Kingston D G I, et al. C-geranyl compounds from *Mimulus cleverlandii* [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(5): 495-497.  
 [7] Phytochemistry Lab in Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences. *Handbooks of Flavonoids as the Structural Identification* (黄酮体化合物鉴定手册) [M]. Beijing: Science Press, 1981.

## 红花中核黄素及其降解产物

李 锋, 何直<sup>\*</sup>, 叶 阳<sup>\*</sup>

(中国科学院上海生命科学研究院上海药物研究所 新药研究国家重点实验室, 上海 201203)

摘要: 目的 为进一步揭示红花生理活性的化学物质基础, 开发其活性成分。方法 对其水溶性部分进行了系统的研究。经过大孔树脂、硅胶、聚酰胺和 Sephadex LH-20 反复柱色谱分得了 3 个化合物。结果 通过 1D, 2D NMR, ESMS 等波谱测定结合文献调查, 确定了结构。结论 核苜、核黄素及其降解产物首次从该植物中分得, 核黄素是人体内黄酶的一种辅酶, 在人体内有着重要的生理功能; 化合物 I 具有很好的降压活性。

关键词: 红花; 菊科; 核黄素; 核苜

中图分类号: R 284. 1

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 2670(2004)03 - 0247 - 03

## Riboflavin and its degradation product from *Carthamus tinctorius*

L I Feng, HE Zhi-sheng, YE Yang

(State Key Laboratory of Drug Research, Institute of Materia Medica, Shanghai Institute for Life Science, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China)

\* 收稿日期: 2003-06-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29632050)

\* 通讯作者 E-mail: zshe@mail.shnc.ac.cn