

化合物 XV: 白色粉末, mp 307 °C~ 309 °C (MeOH), EIMS: 576 (M⁺), 其 R_f、IR、显色行为 (10% H₂SO₄) 和 ¹H-NMR 及与文献报道的胡萝卜苷图谱一致; 该化合物酸水解后, 醋酸乙酯萃取部分与 β-谷甾醇对照品经 TLC 检查, 二者 R_f (0.7) 一致; 水解母液与葡萄糖对照品经 PC 检查, 二者 R_f 值一致。故鉴定此化合物为胡萝卜苷。

化合物 XVI: 白色粉末, mp 281 °C~ 285 °C (MeOH), EIMS: 574 (M⁺), 其 R_f、IR、显色行为 (10% H₂SO₄) 和 ¹H-NMR 与文献报道的维太菊苷图谱一致; 该化合物酸水解后, 醋酸乙酯萃取部分与豆甾醇对照品经 TLC 检查, 二者 R_f (0.7) 一致; 水解液与葡萄糖对照品经 PC 检查, 二者 R_f 值一致故鉴定此化合物为维太菊苷。

References

- [1] Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Science. *Record of Chinese Materia Medica I* (中药志 I) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1993.
- [2] Ji W L, Qin M J, Wang Z T. Studies on the constituents of *Belamcanda chinensis* (I) [J]. *J Chin Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2001, 32(3): 197-199.
- [3] Ji W L, Qin M J, Wang Z T. Study on the extraction of isoflavones in *Rhizoma Belamcdae* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2000, 23(8): 486-487.
- [4] Harborne J B. *The Flavonoids: Advanced in Research* [M]. New York: Chapman and Hall, 1982.
- [5] Jiang Y, Luo S Q, Zheng M S. Studies on active principles of *Salvia plebeia* [J]. *Chin J Pharm* (医药工业), 1987, 18(8): 349-350.
- [6] Li Y Q, Lu Y L, Wei L X. Study on flavonoids of *Iris dichotoma* Pall. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1986, 21(11): 836.
- [7] Xu Y L, Ma Y B, Xiong J. Isoflavonoids of *Iris tectorum* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1999, 21(1): 125-130.

尖萼耧斗菜化学成分的研究

陈四保, 陈士林, 王立为, 肖培根*

(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 研究尖萼耧斗菜 *Aquilegia oxysepala* 的化学成分。方法 尖萼耧斗菜全草乙醇浸膏, 以石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、丙酮提取, 用硅胶柱色谱分离。结果 从尖萼耧斗菜全草分离得到 9 个化合物。根据波谱分析和理化数据, 鉴定 9 个化合物分别为: α-棕榈精 (α-十六碳酸甘油酯) (α-monopalmitin, hexadecanoic acid 2, 3-dihydroxypropyl ester, I), 5-羟基-2-吲哚酮 (5-hydroxy-2-indolinone, II), 原儿茶酸丁酯 (butyl protocatechuate, III), 原儿茶酸甲酯 (methyl protocatechuate, IV), α, 3, 4, -三羟基苯丙酸 (α, 3, 4-trihydroxy-benzenepropanoic acid, V), 琥珀酸 (succinic acid, VI), 以及黄酮类化合物木犀草素-3'-葡萄糖苷 (luteolin 3'-O-β-D-glucoside, VII), 异金雀花素 (isoscoparin, VIII), 异荭草素 (isoorientin, IX)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 尖萼耧斗菜; 酚酸酯; 脂肪酸酯; 黄酮

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)05-0489-03

Study on chemical constituents of *Aquilegia oxysepala*

CHEN Si-bao, CHEN Shi-lin, WANG Li-wei, XIAO Pei-gen

(Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Science and Peking Union Medical College, Beijing 100094, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents in the herb of *Aquilegia oxysepala* Trautv. et Mey. **Methods** Isolation and purification were carried out on silica gel column. The structures of the constituents were elucidated by physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Nine compounds were obtained and determined as α-monopalmitin (hexadecanoic acid 2, 3-dihydroxypropyl ester) (I), 5-hydroxy-2-indolinone (II), butyl protocatechuate (III), methyl protocatechuate (IV), α, 3, 4-trihydroxy-benzenepropanoic acid (V), succinic acid (VI), luteolin 3'-O-β-D-glucoside (VII), isoscoparin (VIII), isoorientin (IX). **Conclusion** All the compounds are isolated from the plant for the first time.

Key words: *Aquilegia oxysepala* Trautv. et Mey.; phenolic acid ethers; fatty acid ethers; flavonoids

尖萼楼斗菜 *Aquilegia oxysepala* Trautv. et Mey. 系毛茛科楼斗菜属植物, 全草入药。具有通经、活血的功效, 民间用于治疗月经不调、妇女血分病等症^[1]。楼斗菜属植物全世界约 70 种, 我国有 13 种, 资源丰富^[2]。国内外对该属植物的研究表明, 该属植物主要化学成分有酚酸类、有机酸类、黄酮类、皂苷类和生物碱类。药理学研究表明, 这些化学成分具有保肝、抗菌、免疫抑制、细胞毒作用^[3~5]。表明该属植物具有潜在的药用价值。笔者曾对该植物进行过化学成分研究, 分离得到 11 个化合物^[6, 7]。为了充分发掘该植物的有效成分, 继续对该植物的化学成分进行了系统研究, 分离得到 9 个化合物。经过鉴定分别为 3 个黄酮类化合物: 木樨草素-3'-葡萄糖苷 (luteolin 3'-O- β D-glucoside, VII), 异金雀花素 (isoscoparin, VIII), 异荭草素 (isorientin, IX); 2 个酚酸酯化合物: 原儿茶酸甲酯 (methyl protocatechuate, IV), 原儿茶酸丁酯 (butyl protocatechuate, III), 一个脂肪酸酯化合物: α -棕榈精 (α -十六碳酸甘油酯) (α -monopalmitin, hexadecanoic acid 2, 3-dihydroxypropyl ester, I), 以及其他化合物 5-羟基-2-吲哚酮 (5-hydroxy-2-indolinone, II), α , 3, 4-三羟基苯丙酸 (α , 3, 4-trihydroxy-benzenepropanoic acid, V) 和琥珀酸 (succinic acid, VI)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 材料和仪器

Fisher-Johns 熔点测定仪, Philips PYE Unicam Pu8800 紫外光谱仪, KYKY-2SP-50 型和 ZAB-HS 型质谱仪, Bruker AM-500 型核磁共振仪 (TMS 内标)。柱色谱硅胶及薄层色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产, 聚酰胺为湖南澧县一中试剂厂生产, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。

材料采于吉林省图们县, 由中国医学科学院药用植物研究所郭宝林教授鉴定为尖萼楼斗菜 *A. oxysepala* Trautv. et Mey.。

2 提取和分离

尖萼楼斗菜全草 9.0 kg, 切碎, 用 95% 和 70% 乙醇各加热回流提取 2 次, 每次 1.5 h, 合并提取液, 减压浓缩回收乙醇得浸膏 2.7 kg。浸膏拌入 3 kg 粗硅胶中, 干燥后置于索氏提取器中, 分别用石油醚 (60 °C~90 °C)、二氯甲烷、醋酸乙酯、丙酮提取, 得到二氯甲烷、醋酸乙酯、丙酮部分分别为 48, 95 和 310 g。二氯甲烷部分进行硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 得 10 个部分, 从第 2 部分得到 I (15 mg); 醋酸乙酯部分进行硅胶柱层色谱分离,

氯仿-甲醇梯度洗脱, 得到 8 个部分, 第 2 部分硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (94:6) 洗脱, 得 II (50 mg); 第 4 部分硅胶 H 柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (90:10) 洗脱, 得到 III (23 mg), IV (19 mg)。丙酮部分进行聚酰胺柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 分为 7 个部位, 第 1 部分硅胶 H 柱色谱洗脱, 得 V (15 mg), VI (19 mg); 第 3, 4 部位合并, 进行聚酰胺柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 分得 A, B 两部分, 分别过 Sephadex LH₂₀ 柱, 甲醇洗脱, 从 A 中得到 VII (7 mg), VIII (12 mg), 从 B 中得到 IX (15 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 白色结晶, mp 67 °C~68 °C; 其光谱数据与 α -棕榈精 (α -十六碳酸甘油酯) 文献数据一致^[8], 故鉴定化合物 I 为 α -棕榈精。

化合物 II: 白色结晶, mp 150 °C~151 °C; 其光谱数据与文献报道数据对照^[9], 鉴定化合物 II 为 5-羟基-2-吲哚酮。

化合物 III: 白色结晶, mp 110 °C~111 °C; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 480, 3 320, 2 960, 2 880, 1 680, 1 610, 1 520, 1 440, 1 300; MS m/z : 210 (M^+), 154, 137, 109, 81, 53, 55, 41; $^1\text{H-NMR}$ ((CD_3)₂CO) δ 7.48 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 7.41 (1H, dd, J = 8.4, 1.9 Hz, H-6), 6.87 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 4.22 (1H, t, J = 6.5 Hz, H-8), 1.69 (2H, tt, J = 6.5, 6.7 Hz, H-9), 1.45 (1H, q, J = 7.4, 6.7 Hz, H-10), 0.94 (3H, t, J = 7.4 Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ ((CD_3)₂CO) δ 166.8 (C-7), 150.7 (C-4), 145.6 (C-3), 123.1 (C-2), 123.1 (C-6), 117.1 (C-2), 115.6 (C-5), 64.7 (C-8), 31.6 (C-9), 19.9 (C-10), 13.9 (C-11)。根据以上光谱数据, 鉴定化合物 III 为原儿茶酸丁酯。

化合物 IV: 白色结晶, mp 98 °C~99 °C; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 480, 1 680, 1 610, 1 530, 1 490, 1 405; MS m/z : 168 (M^+), 137, 109, 81, 53; $^1\text{H-NMR}$ ((CD_3)₂CO) δ 7.47 (1H, d, J = 2.5 Hz), 7.42 (1H, dd, J = 2.5, 8.3 Hz), 6.87 (1H, d, J = 8.3 Hz), 3.79 (3H, s), 2.99 (2H, br s, -OH)。根据以上光谱数据, 鉴定化合物 IV 为原儿茶酸甲酯。

化合物 V: 白色不定型粉末, mp 85 °C~87 °C, 根据 IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据, 鉴定化合物 V 为 α , 3, 4,-三羟基苯丙酸。

化合物 VI: 白色结晶, mp 179 °C~180 °C。根据 IR, MS 光谱数据鉴定 VI 为琥珀酸。

化合物 VII: 黄色粉末, mp 180 °C~182 °C。IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献报道的木樨草

素-3'-葡萄糖苷的数据一致^[10], 鉴定化合物Ⅶ为木犀草素-3'-葡萄糖苷。

化合物Ⅷ: 黄色粉末, mp 230 °C~231 °C, 光谱数据与文献报道的异金雀花素的数据一致^[11], 鉴定化合物Ⅶ为异金雀花素。

化合物Ⅸ: 黄色粉末, mp 225 °C~227 °C。光谱数据与文献报道的异荛素的数据一致^[12], 鉴定化合物Ⅸ为异荛素。

References

- [1] Wu Z Y. *Compendium of New China (Xinhua) Herbal* (新华本草纲要) [M]. Vol 1. Shanghai: Shanghai Scientific and Technic Publishers, 1998.
- [2] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 27. Beijing: Science Press, 1979.
- [3] Adam ska T, Mlynarczyk W, Jodynis-Liebert J, et al. Hepatoprotective effect of the extract and isocytiside from *Aquilegia vulgaris* [J]. *Phytother Res*, 2003, 17(6): 691-696.
- [4] Nishida M, Yoshimitsu H, Okawa M, et al. Four new cycloartane glycosides from *Aquilegia vulgaris* and their immunosuppressive activities in mouse allogeneic mixed lymphocyte reaction [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(6): 683-687.
- [5] Chen S B, Gao G Y, Li Y S, et al. Cytotoxic constituents from *Aquilegia calcarrata* [J]. *Planta Med*, 2002, 68(6): 554-556.
- [6] Chen S B, Wang L W, Gao G Y, et al. Chemical studies on flavonoids from *Aquilegia oxysepala* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1999, 24(3): 158-160.
- [7] Chen S B, Gao G Y, Wang L W, et al. Chemical studies on alkaloids from *Aquilegia oxysepala* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30(1): 8-10.
- [8] Li F Y, Deng S Z, Rao Z G, et al. A study on the chemical constituents of the South China Sea hard coral *Montipora ramose* Bernard [J]. *Chin J Mar Drugs* (中国海洋药物杂志), 1997, (1): 4-6.
- [9] Yang G J, Dong T Y, Chen Z Q. Studies on the chemical constituents of dyerswood (*Isatis tinctoria*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(7): 389-391.
- [10] Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences. *Handbook of Identification of Flavonoids* (黄酮体化合物鉴定手册) [M]. Beijing: Science Press, 1981.
- [11] Abou-Zaid M M, Lombardo D A, Kite G C, et al. Acylated flavone C-glycosides from *Cucumis sativus* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 58(1): 167-172.
- [12] Zhang Y J, Yang C R. Chemical studies on *Gentianaella azurea*, a Tibetan medicinal plant [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1994, 16(4): 401-406.

百蕊草的化学成分研究

鲁云霞¹, 汪俊松^{2*}

(1. 安徽医科大学 生化教研室, 安徽 合肥 230032; 2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学室, 云南 昆明 650204)

摘要: 目的 研究百蕊草 *Thesium chinense* 的化学成分。方法 采用反复柱色谱和制备性 HPLC 百蕊草的醋酸乙酯萃取物中分离得到 5 种化合物, 通过理化和光谱分析鉴定其化学结构, 并研究其抗氧化活性。结果 自百蕊草的醋酸乙酯萃取物中分离得到 5 种黄酮苷类化合物, 分别鉴定为: 山柰素-3-O-葡萄糖苷 (kaempferol-3-O-glucoside, I), 柚皮素-4-O-葡萄糖苷 (naringenin-4-O-glucoside, II), 芹菜素-7-O-葡萄糖苷 (apigenin-7-O-glucoside, III), 木犀草素-7-O-葡萄糖苷 (luteolin-7-O-glucoside, IV), 芸香苷 (rutinoside, V)。抗氧化实验结果表明, 化合物 I 的抗氧化作用最强, 3 个浓度中以 1×10^{-4} mol/L 作用最明显。结论 化合物 I 具有较强的抗氧化作用。

关键词: 百蕊草; 黄酮苷; 抗氧化

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)05-0491-03

Study on chemical constituents of *Thesium chinensis*

LU Yun-xia¹, WANG Jun-song²

(1. Department of Biochemistry, Anhui Medical University, Hefei 230032, China; 2. Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents of *Thesium chinensis* Turcz. and their antioxidant effects. **Methods** Isolation and purification were repeatedly carried out on gel column chromatography and preparative HPLC. The structures were identified and elucidated by physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Five compounds were elucidated as: kaempferol-3-O-glucoside (I),