

References

- [1] Finney R S H, Tarknoy A L. The pharmacological properties of glycyrrhetic acid hydrogen succinate [J]. *J Pharm*, 1996, 12: 49-58.
- [2] Farina C, Pinza M, Pifferi G. Synthesis and anti-ulcer activity of new derivatives of glycyrrhetic oleanic and ursolic acid [J]. *IL Farmaco*, 1998, 53: 22-32.
- [3] Hu Z H. The development and application of the derivatives of glycyrrhetic acid [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1988, 23: 553-560.
- [4] Shibata S, Takahashi K, Yano S, *et al.* Chemical modification of glycyrrhetic acid in relation to the biological activities [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(5): 1910-1918.
- [5] Maruzen Pharmaceutical Co. Ltd. 11-deoxyglycyrrhetic acid [P]. JP58180455, 1983-10-21.
- [6] Chen S T, Wu S H, Wang K T. A simple method for the formation from protected amino acid and peptides [J]. *Synth Commun*, 1989, 1: 33-38.

藏药川西小黄菊中黄酮类成分的分离与结构鉴定

杨爱梅¹, 刘霞¹, 鲁润华², 师彦平^{1,*}

(1. 中国科学院研究生院, 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. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 目的 对匹菊属藏药川西小黄菊 *Pyrethrum tatsienense* 中黄酮类活性成分进行分离纯化和结构鉴定。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)、高分辨质谱(HR-ESI-MS)等现代波谱技术鉴定其结构。结果 从川西小黄菊的 95% 乙醇提取物中获得 7 个黄酮类的化合物, 其结构被确定为: 洋芹素(I)、芫花素(II)、木犀草素(III)、苜蓿素(IV)、4'-甲氧基-苜蓿素(V)、木犀草素-7-O- β D-葡萄糖苷(VI)、苜蓿素-4'-O-(β -愈创木基甘油基)-7-O- β D-葡萄糖苷(VII)。结论 化合物 I~VII 为首次从该植物中获得, 大量黄酮类成分很可能为川西小黄菊的主要活性成分。

关键词: 菊科; 匹菊属; 川西小黄菊; 黄酮类

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)01-0025-03

Isolation and structural elucidation of flavonoid from *Pyrethrum tatsienense*YANG Aimei¹, LIU Xia¹, LU Run-hua², SHI Yan-ping¹

(1. Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese

Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Chengdu Institute of Biology,

Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: **Objective** To isolate and identify the flavonoids from the whole plant of *Pyrethrum tatsienense* which has been used as traditional herbal medicine in the treatment of some diseases. **Methods** The flavonoids were isolated by column chromatography and their structures were elucidated through spectroscopic analysis (NMR). **Results** Seven flavonoids were isolated and identified as apigenin (I), genkwanin (II), luteolin (III), tricetin (IV), 4'-methoxytricetin (V), luteolin-7-O- β D-glucosides (VI), and tricetin-4'-O-(β -guaiacylglycerol)-7-O- β D-glucosides (VII). **Conclusion** All these compounds are obtained from *P. tatsienense* for the first time and the flavonoids should be the important bioactive constituents in *P. tatsienense*.

Key words: Compositae; *Pyrethrum Zinn*; *Pyrethrum tatsienense*; flavonoid

藏药川西小黄菊 *Pyrethrum tatsienense* (Bur et Franch.) Ling ex Shih 系菊科匹菊属植物, 生长于海拔 3 500~5 200 m 的高山草甸、灌丛、杜鹃灌丛或山坡砾石地, 在我国分布于青海西南部、四川西南

部及西北部、云南西北部及西藏东部。川西小黄菊在藏药中作为上品的阿恰塞俊入药, 性味苦、寒, 治头痛、头伤、跌打损伤、湿热、疮疡、伤口流黄水、黄水疮、肝炎等症^[1,2]。有关川西小黄菊化学成分的研究,

* 收稿日期: 2005-03-28

基金项目: 中国科学院“知识创新工程”重要方向性项目——藏药资源标准化研究

作者简介: 杨爱梅(1976-), 女, 中国科学院兰州化学物理研究所博士研究生, 主要从事天然药物化学方面的研究工作。

* 通讯作者: 师彦平 Tel: (0931) 4968208 E-mail: shiyp@lzb.ac.cn

国内外尚未见报道, 笔者对该植物进行了化学成分的首次研究, 获得 7 个黄酮类化合物, 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, 确定其结构分别为: 洋芹素(I)、芫花素(II)、木犀草素(III)、苜蓿素(IV)、4'-甲氧基-苜蓿素(V)、木犀草素-7-O- β D-葡萄糖苷(VI)、苜蓿素-4'-O-(β -愈创木基甘油基)-7-O- β D-葡萄糖苷(VII)。

1 仪器与材料

XT-4 数显微熔点仪; Nicolet Avatar 360 FT-IR 型红外光谱仪; Varian NOVA-400 MHz 核磁共振仪; Bruker APEX 型质谱仪; 柱色谱硅胶(200~300 目)、薄层色谱硅胶(GF254)均为青岛海洋化工厂产品。藏药川西小黄菊购自青海湟中藏医院, 植物标本由兰州大学生命科学院张国梁教授鉴定。

2 提取与分离

取阴干川西小黄菊粉碎(3.6 kg), 用 95% 乙醇室温浸提 3 次(每次 7 d), 减压浓缩至无醇味, 得到浸膏 350 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 65 g, 醋酸乙酯部分 30 g, 正丁醇萃取部分 60 g。醋酸乙酯部分通过硅胶(200~300 目, 600 g)湿法柱色谱分离, 氯仿-甲醇(50:1, 30:1, 20:1, 10:1, 7:1, 5:1, 3:1, 1:1 和 0:1)梯度洗脱, 等份接样, 薄层检测, 合并相同部分, 得到多个部分, 其中氯仿-甲醇(30:1)洗脱段有 3 个部分(Fr. 1~3)。Fr. 1 部分(2 g), 200~300 目硅胶(50 g)柱色谱, 氯仿-甲醇(20:1)洗脱, 重复两次, 得到黄色针状晶体 I (120 mg)和 IV (15 mg), 以及黄色粉末 II (15 mg); Fr. 2 部分(0.5 g), 硅胶(10 g), 醋酸乙酯-甲醇(15:1)洗脱, 得到黄色粉末 V (10 mg); 氯仿-甲醇(20:1)部分析出黄色针状晶体, 经甲醇反复重结晶得到纯品 III (80 mg); 氯仿-甲醇(10:1)洗脱部分(1 g), 硅胶(200~300 目, 25 g), 经氯仿-甲醇(8:1)及醋酸乙酯-甲醇(10:1)两次柱色谱, 得到黄色粉末状固体 VI (20 mg)。正丁醇萃取部分(60 g), 通过湿法硅胶柱色谱(200~300 目, 1 000 g), 氯仿-甲醇(30:1, 20:1, 10:1, 7:1, 5:1, 3:1, 1:1 和 0:1)梯度洗脱, 从氯仿-甲醇(20:1)洗脱部分中析出黄色粉末状固体, 经甲醇反复重结晶得到纯品 VII (85 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色粉末, 分子式 $C_{15}H_{10}O_5$, 不饱和度 11。文献调查发现化合物 I 的 1H -NMR 和

^{13}C -NMR 数据与文献的洋芹素一致^[3,4], 故确定化合物 I 为洋芹素。

化合物 II: 黄色针状结晶, 分子式 $C_{16}H_{12}O_5$, 不饱和度 11。化合物 II 的 1H -NMR 与化合物 I 非常相似, 其差别在于一个甲氧基(3.89, 7-OCH₃)取代了一个羟基, 与文献中波谱数据比较一致^[3], 确定化合物 II 为芫花素。

化合物 III: 黄色针状结晶, 分子式 $C_{15}H_{10}O_6$, 不饱和度 11。化合物 III 的 1H -NMR 与化合物 I 非常相似, 其差别仅在化合物 III 中多了一个羟基(3'-OH)。 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献一致^[5], 确定化合物 III 结构为木犀草素。

化合物 IV: 黄色针状结晶, 分子式 $C_{17}H_{14}O_7$, 不饱和度 11。化合物 IV 的 1H -NMR 光谱数据与文献报道的波谱数据一致^[6], 确定化合物 IV 结构为苜蓿素。

化合物 V: 黄色粉末, 分子式 $C_{18}H_{16}O_7$, 不饱和度 11。化合物 V 的 1H -NMR (400 MHz, DM SO-d₆) δ 12.84 (1H, s, 5-OH), 7.33 (2H, s, H-2', 6'), 7.06 (1H, s, H-3), 6.57 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.21 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 3.88 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.73 (3H, s, 4'-OCH₃) 和 ^{13}C -NMR (DM SO-d₆) δ 181.9 (C-4), 164.3 (C-2), 163.0 (C-7), 161.4 (C-9), 157.4 (C-5), 153.2 (C-3', 5'), 140.8 (C-4'), 125.9 (C-1'), 105.0 (C-10), 104.2 (C-2', 6'), 103.8 (C-3), 98.9 (C-6), 94.2 (C-8), 60.0 (4'-OCH₃), 56.0 (3', 5'-OCH₃) 与化合物 IV 非常相似, 其差别在于一个甲氧基 3.72 (3H, s, 4'-OCH₃) 取代了一个羟基, 与文献中波谱数据比较一致^[6], 确定化合物 V 为 4'-甲氧基苜蓿素。

化合物 VI: 黄色粉末, 分子式 $C_{21}H_{20}O_{11}$, 不饱和度 12。化合物 VI 的 1H -NMR (400 MHz, DM SO-d₆) δ 12.97 (1H, s, 5-OH), 10.02 (1H, s, 4'-OH), 9.43 (1H, s, 3'-OH), 7.44 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 7.41 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.74 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.07 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-1') 和 ^{13}C -NMR (DM SO-d₆) δ 181.9 (C-4), 164.5 (C-2), 162.9 (C-7), 161.5 (C-9), 157.0 (C-5), 150.0 (C-4'), 145.7 (C-3'), 121.3 (C-1'), 119.2 (C-6'), 115.9 (C-5'), 113.5 (C-2'), 105.3 (C-10), 103.2 (C-3), 99.5 (C-6), 94.7 (C-8) 与化合物 III 非常相似, 其差别在于一个葡萄糖基(-OGLU)取代了一个羟基(7-OH)。波谱数据(1H -NMR 和 ^{13}C -NMR)与文献报道数据一致^[7], 故

确定化合物Ⅵ为木犀草素-7-O-βD-葡萄糖苷。

化合物Ⅶ: 黄色粉末, 高分辨质谱给出准分子离子峰 (HR-ES/MS) m/z 689.206 1 $[M + 1]^+$, 671.200 3 $[M + H - H_2O]^+$, 从而确定分子式为 $C_{33}H_{36}O_{16}$, 不饱和度 16。 1H -NMR (400 MHz, $DM-SO-d_6$) 和 ^{13}C -NMR 表明化合物Ⅶ的分子中存在一个葡萄糖基(-OGlu); δ 100.1 (C-1'), 77.3 (C-3'), 76.4 (C-5'), 73.1 (C-2'), 69.6 (C-4'), 60.6 (C-6') 以及 δ_H 5.04 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1') 和一个愈创木基甘油基: δ 146.9 (C-3'), 145.3 (C-4'), 133.0 (C-1'), 119.1 (C-6'), 114.6 (C-5'), 111.0 (C-2'), 86.9 (C-8'), 71.6 (C-7'), 60.5 (C-9'), 以及 δ_H 6.94 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.68 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5')。除了这两个取代基外, 其余部分 δ_H 12.83 (1H, s, 5-OH), 7.35 (2H, s, H-2', 6'), 6.92 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 以及 δ 182.2 (C-4), 163.5 (C-2), 163.1 (C-7), 161.0 (C-5), 156.9 (C-9), 152.9 (C-3', 5'), 140.1 (C-4'), 105.4 (C-10), 105.0 (C-3), 104.4 (C-2', 6') 与化合物Ⅳ和Ⅴ非常相似。上述结果表明化合物Ⅶ是一个愈创木基甘油基苜蓿素苷。进一步做化合物Ⅶ的 HMBC 实验, 通过 H-1' 和 C-7, 以及 H-8 和 C-4 之间的相关峰, 确定葡萄糖和愈创木基甘油基的取代

位置。为此, 化合物Ⅶ的结构被确定为苜蓿素-4'-O-β愈创木基甘油基-7-O-βD-葡萄糖苷。结构确定后发现该化合物已被报道, 其 NMR 波谱数据与文献数据^[8]一致, 也进一步确定了化合物Ⅶ的结构推论。

References:

- [1] The Northwest Plateau Institute of Biology Edita. *Tebatan Medicine Records* (藏药志) [M]. Xining: Qinghai People's Publishing House, 1991.
- [2] *Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academicae Sinicae Edita Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 27. Beijing: Science Press, 1979.
- [3] Agrawal P K. *Carbon-13-NMR of Flavonoids* [M]. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1989.
- [4] Du X, Shi Y P, Li Y. Isolation and structural elucidation of flavones from flower of *Paulownia tomentosa* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35(3): 245-247.
- [5] He A M, Wang M S. Flavonoids from *Sedum sammentosum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1997, 28(9): 517-522.
- [6] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Fascicle 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [7] Yang X D, Zhao J F. Flavonoids from *Lagotis yunnanensis* W. W. Smith [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35(3): 257-259.
- [8] Mohamed B, Nigel C. Flavonolignans from *Hyparrhenia hirta* Vitchb [J]. *Phytochemistry*, 2002, 60: 515-520.

天葵子化学成分研究

苏艳芳^{1*}, 蓝华英¹, 张贞霞^{1,2}, 郭成云¹, 果德安^{3*}

(1. 天津大学药学院, 天津 300072; 2. 西安通信学院, 陕西 西安 710106; 3. 北京大学药学院, 北京 100083)

摘要: 目的 研究天葵子的化学成分。方法 运用溶剂萃取、正相和反相硅胶柱色谱、重结晶等方法分离纯化, 并根据波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从天葵子中分离并鉴定了 7 个化合物, 分别为唐松草酚定(I)、对羟基苯乙醇(II)、正丁基-αD-呋喃果糖苷(III)、正丁基-βD-吡喃果糖苷(IV)、果糖(V)、β谷甾醇(VI)、胡萝卜苷(VII)。结论 化合物 I~III 为首次从毛茛科楼斗菜族植物中分离得到, 化合物 V 为首次从天葵属植物中分离得到。

关键词: 毛茛科; 天葵子; 唐松草酚定

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)01-0027-03

Chemical constituents of *Sem iaquilegia adoxoides*

SU Yan-fang¹, LAN Hua-ying¹, ZHANG Zhen-xia^{1,2}, GUO Cheng-yun¹, GUO De-an³

(1. College of Pharmaceuticals and Biotechnology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Xi'an Communication College, Xi'an 710106, China; 3. School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100083, China)

Key words: Ranunculaceae; *Sem iaquilegia adoxoides* (DC.) Makino; thalifendine

* 收稿日期: 2005-04-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30200024)

* 通讯作者 苏艳芳 Tel: (022)27402885 Fax: (022)27892025 E-mail: yfsuphd@yahoo.com