

- A-C, novel antioxidants from the fruits of *Ardisia colorata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(12): 1664-1665.
- [10] Suzuki Y, Esumi Y, Hyakutake H, *et al.* Solution of 5-(8Z-heptadecenyl)-resorcinol from etiolated rice seedlings as an antifungal agent [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(6): 1485-1489.
- [11] Jiang Y Q, Zuo C X. Studies of chemical constituents from *Tamarix chinensis* Lour. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1988, 23(10): 749-755.
- [12] Chung M H, Lai M H, Yen M H. Phenolics from *Hypericum geniculatum* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(5): 943-947.
- [13] Otsuka H, Takeuchi M, Inoshiri S, *et al.* Phenolic compounds from *Coix lachryma-jobi. ma-yuen* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(3): 883-886.

芨芨草中的黄酮类化学成分的分离与鉴定

叶冠, 范明松, 黄成钢*

(中国科学院上海生命科学研究院 上海药物研究所, 上海 201203)

芨芨草系禾本科植物 *Achnatherum splendens* (Trin.) Nerski 的地上部分, 为高大的多年生密丛禾草, 广泛分布于我国东部的高寒草甸草原到西部的荒漠区。芨芨草不仅是一种重要的牧草, 而且在民间还有许多用途, 西北地区将麝香、蘑菇、芨芨草称为大草滩上的 3 件宝。除此之外, 芨芨草的茎、颖果、花序及根还可入药, 能清热利尿, 主治尿路感染、小便不利、尿闭, 花序还有止血的功效^[1]。迄今未有对其他化学成分进行研究的报道。本研究经过预试, 发现其主要成分为黄酮类化合物。本文报道从其乙醇提取物中分离得到的 10 个化合物, 分别是: 鼠李素 (rhamnetin, I)、商陆素 (ombuin, II)、柞柳素 (tamarixetin, III)、木犀草素 (luteolin, IV)、槲皮素 (quercetin, V)、山柞酚-3-O-β-D-葡萄糖苷 (kaempferol-3-O-β-D-glucoside, VI)、山柞酚-3-O-α-L-鼠李糖苷 (kaempferol-3-O-α-L-rhamnoside, VII)、木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷 (luteolin-7-O-β-D-glucoside, VIII)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷 (quercetin-3-O-β-D-glucoside, IX)、槲皮素-3-O-α-L-鼠李糖苷 (quercetin-3-O-α-L-rhamnoside, X)。

1 材料和仪器

XT_{4A} 数字显示双目显微熔点仪, 未校正; 核磁共振仪为 VXR-300 型; 质谱仪为 VG20-253 型; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 柱色谱和薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品。芨芨草于 2003 年 5 月采自新疆和田, 由南京中医药大学中药鉴定教研室王春根教授鉴定为禾本科芨芨草属植物 *A. splendens* (Trin.) Nerski。

2 提取和分离

芨芨草粗粉 5 kg, 95% 乙醇提取 3 次, 将减压回收得到的乙醇提取物 (500 g, 收率 10%) 悬浮于热水中, 用石油醚萃取脱脂, 减压回收乙醇得到的提取物 (270 g, 收率 5.4%) 用硅胶拌匀行硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇梯度洗脱, 将分别得到的不同组分再行硅胶柱色谱, 并结合 Sephadex LH-20 进行纯化, 分别得到化合物 I ~ X。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色针晶 (EtOH), mp 295~296 °C; EI-MS m/z : 316 [M]⁺; ¹H-NMR (300 MHz, DM-SO-d₆) δ: 3.87 (3H, s, OMe-7), 6.36 (1H, s, H-6), 6.71 (1H, s, H-8), 6.90 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 7.57 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6'), 7.73 (1H, s, H-2'); ¹³C-NMR 数据如表 1 所示。波谱数据与文献报道一致^[2], 鉴定该化合物为鼠李素。

化合物 II: 黄色针晶 (EtOH), mp 221~223 °C; EI-MS m/z : 330 [M]⁺; ¹H-NMR (300 MHz, DM-SO-d₆) δ: 3.86 (6H, s, OMe-7, 4'), 6.35 (1H, s, H-6), 6.72 (1H, s, H-8), 7.08 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5'), 7.67 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-6'), 7.71 (1H, s, H-2'); ¹³C-NMR 数据如表 1 所示。波谱数据与文献报道一致^[2], 鉴定该化合物为商陆素。

化合物 III: 黄色粉末, EI-MS m/z : 316 [M]⁺; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 3.87 (6H, s, OMe-4'), 6.25 (1H, s, H-6), 6.46 (1H, s, H-8), 7.08 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5'), 7.67 (1H, d, $J=8.6$ Hz, H-6'), 7.72 (1H, s, H-2'); ¹³C-NMR 数据如表 1 所示。波谱数据与文献报道一致^[2], 鉴定该化合物为柞柳素。

表1 化合物 I ~ X 的¹³C-NMR数据(75 MHz, DMSO-d₆)
Table 1 ¹³C-NMR Data of compounds I — X (75 MHz, DMSO-d₆)

碳位	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
2	147.3	146.7	146.2	164.2	146.8	156.4	157.2	164.3	156.2	157.4
3	136.0	136.4	135.8	102.7	135.8	133.3	134.2	102.8	133.3	134.2
4	175.9	176.1	175.8	182.1	175.8	177.5	177.7	182.3	177.4	177.6
5	160.4	160.4	160.7	161.5	160.7	161.3	161.3	161.4	161.3	161.3
6	97.4	97.5	98.2	98.8	98.3	98.8	98.7	99.6	98.7	98.7
7	164.9	165.0	163.9	163.9	163.9	164.3	164.2	163.1	164.1	164.2
8	91.9	91.9	93.5	93.8	93.3	93.7	93.7	94.8	93.5	93.7
9	156.1	156.1	156.1	157.3	156.2	156.3	156.5	157.2	156.3	156.5
10	103.9	104.0	103.0	103.7	103.1	104.1	104.2	105.3	104.0	104.1
1'	121.9	123.3	122.0	121.5	122.0	121.0	120.5	121.5	121.2	120.7
2'	115.2	114.7	115.5	113.4	115.1	131.0	130.6	113.6	115.2	115.5
3'	145.0	146.2	147.4	145.7	145.1	115.2	115.4	145.8	144.8	145.2
4'	147.8	149.4	148.8	150.1	147.7	160.0	160.0	149.9	148.5	148.4
5'	115.6	111.7	111.8	115.7	115.6	115.2	115.4	116.0	116.2	115.6
6'	120.0	119.8	121.7	118.7	120.0	131.0	119.2	121.6	121.6	121.2
OMe	56.0	55.6	55.7							
		56.0								
G-1						101.0		100.1	100.8	
G-2						74.3		73.2	74.1	
G-3						76.4		76.5	76.5	
G-4						70.0		69.6	69.9	
G-5						77.5		78.2	77.6	
G-6						60.9		60.7	61.0	
R-1							101.8			101.6
R-2							70.6			70.6
R-3							70.3			70.3
R-4							71.1			71.1
R-5							70.1			70.1
R-6							17.5			17.5

化合物 IV: 黄色针晶(EtOH), mp 328~330 °C;
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 6.18 (1H, s, H-6), 6.42 (1H, s, H-8), 6.62 (1H, s, H-3), 6.87 (1H, d, J=8.6 Hz, H-5'), 7.38 (1H, d, J=8.6 Hz, H-6'), 7.40 (1H, s, H-2'); ¹³C-NMR数据如表1所示。波谱数据与文献报道一致^[3], 鉴定该化合物为木犀草素。

化合物 V: 黄色针晶(EtOH), mp 310~312 °C;
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 6.17 (1H, s, H-6), 6.38 (1H, s, H-8), 6.87 (1H, d, J=8.4 Hz, H-5'), 7.54 (1H, d, J=8.4 Hz, H-6'), 7.66 (1H, s, H-2'); ¹³C-NMR数据如表1所示。波谱数据与文献报道一致^[3], 鉴定该化合物为槲皮素。

化合物 VI: 黄色粉末, mp 176~178 °C;
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 6.12 (1H, s, H-6), 6.34 (1H, s, H-8), 6.87 (2H, d, J=8.6 Hz, H-3', 5'), 8.02 (2H, d, J=8.2 Hz, H-2', 6'), 5.42 (1H, d, J=7.5 Hz, H-1''); ¹³C-NMR数据如表1所示。波谱数据与文献报道一致^[4], 鉴定该化合物为山奈酚-3-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 VII: 黄色粉末, EI-MS *m/z*: 432[M]⁺;
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 6.21 (1H, s, H-6), 6.41 (1H, s, H-8), 6.91 (2H, d, J=8.7 Hz, H-3', 5'), 7.76 (2H, d, J=8.7 Hz, H-2', 6'), 5.29 (1H, s, H-1''); ¹³C-NMR数据如表1所示。波谱数据与文献报道一致^[5], 鉴定该化合物为山奈酚-3-O-α-L-鼠李糖苷。

化合物 VIII: 黄色粉末, mp 257~259 °C;
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 6.45 (1H, s, H-6), 6.81 (1H, s, H-8), 6.77 (1H, s, H-3), 6.91 (1H, d, J=8.2 Hz, H-5'), 7.47 (1H, d, J=8.2 Hz, H-6'), 7.49 (1H, s, H-2'), 5.10 (1H, d, J=7.5 Hz, H-1''); ¹³C-NMR数据如表1所示。波谱数据与文献报道一致^[3], 鉴定该化合物为木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 IX: 黄色粉末, mp 284~285 °C;
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 6.18 (1H, s, H-6), 6.38 (1H, s, H-8), 6.84 (1H, d, J=8.4 Hz, H-5'), 7.54 (1H, d, J=8.4 Hz, H-6'), 7.56 (1H, s, H-2'), 5.46 (1H, d, J=7.5 Hz, H-1''); ¹³C-NMR数据

如表1所示。波谱数据与文献报道一致^[4], 鉴定该化合物为槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 X: 黄色粉末, mp 172 ~ 174 °C; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 6.18 (1H, s, H-6), 6.38 (1H, s, H-8), 6.88 (1H, d, J=8.4 Hz, H-5'), 7.25 (2H, d, J=8.4 Hz, H-6'), 7.30 (1H, s, H-2'), 5.25 (1H, s, H-1''); ¹³C-NMR 数据如表1所示。波谱数据与文献报道^[4]一致, 鉴定该化合物为槲皮素-3-O-α-鼠李糖苷。

References:

- [1] Xie X M. *Achnatherum splendens*-treasure of salina [J]. *J Bot* (植物杂志), 1995, 3: 19.
- [2] Yang X W, Jiang Y M, Li S H, et al. A new flavonol glucoside from aerial parts of *Manapant alhagi* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(12): 707-711.
- [3] Jia L Y, Sun Q S, Huang S W. Isolation and identification of flavonoids from *Chrysanthemum morifolium* Ramat [J]. *Chin J Med Chem* (中国药物化学杂志), 2003, 53(6): 159-161.
- [4] Yin F, Hu L H, Lou F C. Chemical studies on the herb of *Ocimum basilicum* L. [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2004, 2(1): 20-24.
- [5] Chi J D, Su L C. A flavonol glucoside from the leaves of *Ginkgo biloba* L. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(4): 233-234.

软骨凹顶藻中的甾醇化合物

徐石海, 杨晓燕, 郭书好, 廖小建

(暨南大学 化学系, 广东 广州 510632)

凹顶藻属于红藻中的松节藻科, 近年来从凹顶藻发现了许多具有较好生理活性且结构新颖的化合物, 部分具有极高的药理学研究价值。软骨凹顶藻 *Laurencia cartilaginea* 是凹顶藻家族中的一种, 国内外部分学者对其进行过研究, 发现了一些活性化合物^[1,2]。由于地理位置和气候差异, 会影响海洋生物代谢产物。因此, 本研究对2001年5月采自中国南海西沙群岛的软骨凹顶藻的化学成分进行了研究, 从中分离得到5α, 8α-环二氧麦角甾-6, 22-二烯-3β-醇(I)、胆甾-4-烯-3β, 6β-二醇(II)和豆甾-5, 22-二烯-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(III)等3种甾醇单体化合物, 3种甾醇均为首次从软骨凹顶藻中分离鉴定, 此研究进一步证实同种物质的代谢产物与地理位置有一定的关系。

1 仪器试剂

5-X 国产显微熔点仪(温度计未校正); A-VANCE-500 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司, 内标 TMS); ZAB-MS 质谱仪(英国 VG 公司); HP5989A 质谱仪(美国 HP 公司); 色谱用硅胶(160~200 目, 200~300 目)和 TLC 用 GF₂₅₄ 硅胶板均为青岛海洋化工有限公司生产; 反相硅胶(Cosmosil 75 C21820 PN)为 Nacalai Tesque 公司产品, 反相硅胶板 RP₂₁₈ F₂₅₄ 为 Merck 公司生产。所用试剂

均为广州化学试剂厂产品。

2 提取与分离

将 2.75 kg 湿样品用 95% 工业酒精室温浸泡提取(15 d×4), 合并浸提液, 减压浓缩, 得深褐色浸膏。将浸膏悬浮于 700 mL 蒸馏水中, 以等体积的醋酸乙酯多次萃取, 合并萃取液减压浓缩得醋酸乙酯相 14 g。然后进行硅胶柱色谱, 以醋酸乙酯-石油醚为洗脱剂, 进行梯度洗脱, 分别从 20% 的醋酸乙酯-石油醚洗脱得到固体 A, 35% 的醋酸乙酯-石油醚洗脱得到固体 B, 60% 的醋酸乙酯-石油醚洗脱得到固体 C。固体 A、B、C 再反复经正、反相硅胶柱色谱得到单体化合物 I ~ III。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针状固体, mp 166~169 °C, 分子式为 C₂₈H₄₄O₃。EI-MS (*m/z*): 428 (M⁺), 410, 396, 337, 303, 301, 285, 253; ¹H-NMR (CD₃COCD₃) δ: 6.50 (1H, d, J=8.5 Hz, H-7), 6.25 (1H, d, J=8.5 Hz, H-6), 5.26 (2H, m, H-22/23), 3.77 (1H, m, H-3), 1.04 (3H, d, J=7.0 Hz), 0.94 (3H, d, J=7.0 Hz), 0.91 (3H, d, J=7.0 Hz), 0.89 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.85 (3H, d, J=1.5 Hz); ¹³C-NMR (CD₃COCD₃) δ: 35.4 (C-1), 30.6 (C-2), 65.9 (C-3), 37.5 (C-4), 82.3 (C-5), 136.3 (C-6), 130.9 (C-7),

收稿日期: 2005-10-08

基金项目: 国家“863”基金(2004AA628030); 广东省自然科学基金(39120); 广东省科学计划项目(2004B30101011)

作者简介: 徐石海(1967-), 男, 湖南隆回人, 教授, 博士生导师, 一直从事海洋药物化学的研究工作, 发表论文 70 余篇。

Tel: (020)85228856 Fax: (020)85221346 E-mail: txush@jnu.edu.cn