

述理化性质和光谱数据与文献报道^[6]一致,所以鉴定此化合物为金合欢素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 V: 白色粉末, mp 273~275 °C (甲醇)。¹H-NMR (DMSO) δ : 12.92 (1H, s, OH-5), 9.57 (1H, s, OH-4') 为羟基氢的信号, 8.44 (1H, s) 为异黄酮 H-2 的特征峰, 7.40 (2H, dd, $J=8.5$ Hz) 与 6.83 (2H, dd, $J=8.5$ Hz) 为一对邻位偶合峰 (AA' BB' 偶合系统), 分别为 B 环上的 3', 5' 与 2', 6' 氢, 6.89 (1H, s) 为 A 环 H-8 的位移值, 3.77 (3H, s) 为甲氧基氢, 5.08 (1H, d, $J=7.4$ Hz) 是糖的端基氢信号。与鸢尾苷元相比, 少了 7 位的羟基氢, 多了糖的羟基峰, 同时 H-8 峰向低场位移了 0.21。¹³C-NMR (DMSO) δ : 153.1, 122.2, 180.9, 152.6, 132.6, 156.8, 94.2, 154.9, 106.6 (C-2~C-10), 121.2 (C-1'), 130.4 (C-2', 6') 与 115.5 (C-3', 5') 均为两个碳的位移值, 157.6 (C-4'), 55.9 为甲氧基的碳, 100.3, 736.3, 77.5, 69.8, 76.9, 60.8 (Glu-1~6)。与鸢尾苷元相比, C-6 向低场位移了 0.5, C-10 向低场位移了 1.0, 糖的端基碳向低场发生位移, 说明糖的 C-1 羟基与苷元的 OH-7 结合为苷。上述理化性质和光谱数据与文献报道^[4]一致, 所以鉴定此化合物为鸢尾苷元-7-*O*-葡萄糖苷, 即鸢尾苷。

化合物 VI: 黄色针晶, mp 226~227 °C (氯仿-甲醇)。¹H-NMR (DMSO) δ : 12.96 (1H, s, OH-5), 10.39 (1H, s, OH-4') 为羟基氢的信号, 6.87 (1H, s) 为黄酮 H-3 的特征峰, 7.96 (2H, dd, $J=8.8$ Hz) 与 6.94 (2H, dd, $J=8.8$ Hz) 为一对邻位偶合峰 (AA' BB' 偶合系统), 分别为 B 环上的 3', 5' 与 2', 6' 氢,

6.44 (1H, d, $J=2.0$ Hz) 与 6.83 (1H, d, $J=2.0$ Hz) 为一对 AX 系统峰, 为 A 环上 6 位和 8 位的间位偶合氢。5.07 (1H, d, $J=7.4$ Hz) 是糖的端基氢信号。¹³C-NMR (DMSO) δ : 164.2, 103.1, 181.9, 161.1, 99.9, 162.9, 94.8, 156.9, 105.3 (C-2~C-10), 121.0 (C-1'), 128.5 (C-2', 6') 与 115.9 (C-3', 5') 均为两个碳的位移值, 161.3 (C-4'), 99.5, 73.1, 76.4, 69.5, 77.1, 60.6 (Glu-1~6)。ESIMS (m/z): 431 [M-H], 269 [M-Glu]。上述理化性质和光谱数据与文献报道^[6]一致, 所以鉴定此化合物为芹菜素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 VII: 白色粉末, mp 307~309 °C (甲醇), 其 R_f 值、显色行为 (10% 硫酸乙醇) 均与胡萝卜苷标准品一致, 所以鉴定为胡萝卜苷。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 16. Beijing: Science Press, 1985.
- [2] Minami H, Okubo A, Kodama M, et al. Highly oxygenated isoflavones from *Iris japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41 (4): 1219-1221.
- [3] Abe F, Chen R F, Yamauchi T. Iridals from *Belamcanda Chinensis* and *Iris japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30 (10): 3379-3382.
- [4] Li Y Q, Lu Y R, Wei L X. Study on flavones of *Iris dichotoma* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1986, 21 (11): 836-841.
- [5] Liang L, Liu C Y, Li G Y, et al. Study on the chemical components from leaves of *Luffa cylindrical* Roem [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1996, 31 (2): 122-125.
- [6] Liu J Q, Shen Q Q, Liu J R, et al. Studies on the chemical constituents from *Chrysanthemum morifolium* Ramat [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26 (8): 547-548.

蓝萼香茶菜的黄酮类成分研究

张 健¹, 王 冰², 张 宁³

(1. 苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123; 2. 中国科学院上海药物研究所, 上海 201203;

3. 上海中医药大学 科学技术实验中心, 上海 201203)

蓝萼香茶菜 *Rabdosia japonica* var. *glaucocalyx* (Maxin.) Hara 为唇形科香茶菜属植物, 分布在我国东北、华北及朝鲜、日本、原苏联远东地区。蓝萼香茶菜为民间药, 性味苦、寒, 具有健胃、清热解暑、活血等功能, 用于治疗胃炎、脘腹胀痛、肝炎初

期、感冒发热等。蓝萼香茶菜茎叶中主要含有蓝萼甲素、蓝萼乙素、蓝萼丙素、蓝萼丁素、蓝萼戊素 (glaucocalyxin E)、木栓酮、乙酰熊果酸、齐墩果酸、熊果酸、2 α -羟基熊果酸、2 α , 3 α -羟基熊果酸、ent-7 β , 14 α , 15 β -三羟基-16-贝壳杉烯-3-酮、山香三萜二烯酸、阿

收稿日期: 2005-10-24

作者简介: 张 健 (1975-), 女, 辽宁省人, 苏州大学医学院药学院, 副教授, 博士, 长期从事中药学及天然药物化学的教学及科研工作。

Tel: (0512) 68161276 Fax: (0512) 65880031 E-mail: jianzhang@suda.edu.cn

江榄仁酸、毛花猕猴桃酸 B 等萜类化合物及槲皮素、芦丁、 β -谷甾醇、胡萝卜苷、果糖等黄酮和其他类化合物^[1~4]。药理研究表明,蓝萼甲素可抑制卡西霉素刺激的兔血小板生成血小板活化因子,能抑制花生四烯酸诱导的兔血栓素 A₂ 生成,并同时升高前列腺素 E₂,能显著抑制 ADP、AA、PAF 等诱导的兔血小板聚集,显著升高血小板内 cAMP 水平;蓝萼香茶菜的乙醇提取液能减轻心肌缺血-再灌注损伤,保护心肌^[5~7]。为了开发应用蓝萼香茶菜资源,本实验对黑龙江省地区的蓝萼香茶菜的黄酮类化学成分进行了研究,从其地上部分分离得到 6 个化合物,经光谱方法鉴定分别为槲皮素-3-甲醚(querctin-3-methyl ether, I)、木犀草素(luteolin, II)、槲皮素(querctin, III)、芹菜素 7-O- β -D-葡萄糖苷(api-genin-7-O- β -D-glucoside, IV)、异槲皮苷(iso-querctin, V)、芦丁(rutin, VI)。其中化合物 I、II、IV、V 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和试剂

熔点使用 X4 型显微熔点测定仪(温度计未校正);紫外光谱使用 2051 型紫外-可见分光光度仪测定;红外光谱使用 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪测定;EI-MS 用 HP5989A 质谱仪测定;核磁共振使用 Bruker ACF-400 型、Bruker ACF-300 型核磁共振仪测定。薄层色谱和柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品,高效薄层板为烟台市化学工业研究所烟台化工科技开发实验厂产品,所用试剂均为分析纯。药材采自于黑龙江省,经黑龙江中医药大学王振月副教授鉴定为蓝萼香茶菜 *R. japonica* var. *glaucoalyx* (Maxin.) Hara。

2 提取与分离

蓝萼香茶菜地上部分 5 kg 以 95% 乙醇提取 3 次,提取液浓缩,经石油醚萃取脱脂,再用氯仿、正丁醇依次萃取,氯仿、正丁醇部分经反复硅胶柱色谱,聚酰胺柱色谱,分别以氯仿-甲醇和水-乙醇系统梯度洗脱,得化合物 I~VI。

3 鉴定

化合物 I: C₉H₆O₃, 淡黄色粉末, mp 258.0~260.0 °C。易溶于氯仿等有机溶剂。盐酸-镁粉反应阳性, FeCl₃ 反应阳性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 284, 346 (MeOH), 299, 392 (AlCl₃); 297, 378 (AlCl₃/HCl); 提示为黄酮类化合物, 不含有 OH-3, 但含有 OH-5, B 环上连有邻二酚羟基。¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ : 12.65 (1H, s, OH-5), 9.87 (1H, s, OH), 8.63 (1H, s, OH), 7.44 (2H, m, H-2', 6'), 6.89 (1H, d,

$J=8.5$ Hz, H-5'), 6.85 (1H, s, H-8), 6.67 (1H, s, H-6), 3.93 (3H, s, OCH₃)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO) δ : 182.3 (C-4), 164.1 (C-7), 154.5 (C-5), 149.7 (C-9), 149.7 (C-2), 146.3 (C-4'), 145.9 (C-3'), 130.1 (C-3), 121.9 (C-6'), 121.7 (C-1'), 119.1 (C-5'), 113.5 (C-2'), 105.2 (C-10), 102.6 (C-6), 91.2 (C-8), 56.4 (OCH₃)。将该化合物碳氢谱数据准确归属, 鉴定此化合物为槲皮素-3-甲醚。该化合物首次从蓝萼香茶菜中分离得到。

化合物 II: C₁₅H₁₀O₆, 黄色粉末, mp 328.0~330.0 °C, 易溶于氯仿、醋酸乙酯等有机溶剂。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性。IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 419, 3 387, 1 656, 1 610, 1 502, 1 461, 1 365, 1 266, 1 163, 1 031, 840。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 268.349 (MeOH)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO) δ : 12.95 (1H, s, OH-5), 7.39 (2H, m, H-2', 6'), 6.87 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.65 (1H, s, H-3), 6.43 (1H, s, H-8), 6.18 (1H, s, H-6)。将该化合物氢谱数据准确归属, 鉴定此化合物为木犀草素。该化合物首次从蓝萼香茶菜中分离得到。

化合物 III: C₁₅H₁₀O₇, 黄色结晶(甲醇), mp > 300.0 °C; 盐酸-镁粉反应阳性, FeCl₃ 反应阳性。与槲皮素对照品薄层比较, R_f 值及显色行为一致, 鉴定此化合物为槲皮素。

化合物 IV: C₂₁H₂₀O₉, 黄色粉末, mp 227.0~229.0 °C。易溶于甲醇。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性。Molish 反应阳性, 薄层酸水解检测有葡萄糖。IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 432, 2 921, 1 658, 1 608, 1 589, 1 497, 1 177, 1 076。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 268, 332 (MeOH)。¹H-NMR (300 MHz, DMSO) δ : 12.96 (1H, s, OH-5), 6.45 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 6.84 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.86 (1H, s, H-3), 6.95 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 7.96 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 5.07 (1H, d, $J=7.2$ Hz, glu H-1), 3.16~3.72 (5H, m)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO) δ : 181.9 (C-4), 164.2 (C-2), 162.9 (C-7), 161.3 (C-5), 161.1 (C-4'), 156.8 (C-9), 128.5 (C-2', 6'), 121.0 (C-1'), 115.9 (C-3', 5'), 105.3 (C-10), 103.0 (C-3), 99.5 (C-6), 94.8 (C-8), 99.8 (glu-C-1), 77.1 (glu-C-3), 76.3 (glu-C-5), 73.0 (glu-C-2), 69.5 (glu-C-4), 60.5 (glu-C-6)。将该化合物碳氢谱数据准确归属, 鉴定此化合物为芹菜素 7-O- β -D-葡萄糖苷。该化合物首次从蓝萼香茶菜中分离得到。

化合物 V: C₂₁H₂₀O₁₂, 黄色粉末, 易溶于甲醇。

FeCl₃ 反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性, 薄层酸水解检测有葡萄糖, 提示为黄酮苷类化合物。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 256, 332 (MeOH)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ : 12.63 (1H, s, OH-5), 10.83 (1H, s, OH), 9.68 (1H, s, OH), 9.18 (1H, s, OH), 7.58 (2H, m, H-2', 6'), 6.85 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-8), 6.21 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-6), 5.46 (1H, d, $J=7.2$ Hz, glu H-1), ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO) δ : 177.4 (C-4), 164.1 (C-7), 161.2 (C-5), 156.3 (C-9), 156.2 (C-2), 148.4 (C-4'), 144.8 (C-3'), 133.3 (C-3), 121.6 (C-6'), 121.1 (C-1'), 116.2 (C-5'), 115.2 (C-2'), 104.0 (C-10), 98.6 (C-6), 93.5 (C-8), 100.9 (glu-C-1), 77.5 (glu-C-5), 76.5 (glu-C-3), 74.1 (glu-C-2), 69.9 (glu-C-4), 60.9 (glu-C-6)。将该化合物碳氢谱数据准确归属, 鉴定此化合物为异槲皮苷。该化合物首次从蓝萼香茶菜中分离得到。

化合物 VI: C₂₇H₃₆O₁₆, 黄色粉末, mp 190~192 °C。易溶于甲醇。FeCl₃ 反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳

性。Molish 反应阳性, 提示为黄酮类化合物。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 259, 359。经与芦丁对照品薄层比较, R_f 值及显色行为一致, 鉴定此化合物为芦丁。

References:

- [1] Kim D, Chang R, Shen X Y. Diterpenoids from *Rabdosia japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(2): 697.
- [2] Gui M Y, Ji Y R, Wang B Z. Chemical constituents of *Rabdosia japonica* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 1999, 34(8): 516-518.
- [3] Gui M Y, Ji Y R, Wang B Z, et al. Chemical constituents of *Rabdosia japonica* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2000, 35(6): 374-375.
- [4] Yang X W, Zhao J. Studies on the chemical constituents from *Rabdosia japonica* (Burm. f.) Hara var. *glaucocalyx* (Maxim) Hara [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2003, 15(6): 490-493.
- [5] Zhang B, Long K, Jiang Y Y. Effects of glaucocalyxin A on PAF biosynthesis and arachidonic acid metabolism in washed rabbit platelets [J]. *Chin J Pharmacol Toxicol* (中国药理学与毒理学杂志), 1992, 6(1): 52-55.
- [6] Zhang B, Long K. Effects of glaucocalyxin A on aggregation and cAMP levels of rabbit platelets *in vitro* [J]. *Acta Pharmacol Sin* (中国药理学报), 1993, 14(4): 347-350.
- [7] Liu L D, Zhang T Z, Yang H, et al. Effects of varglaucocalyx on c-fos gene expression during global myocardial ischemia-reperfusion in rat [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2003, 28(4): 358-361.

不同生长年限栽植黄芪中黄芪多糖的量、相对分子质量及对人外周血 T 细胞增殖的影响

张善玉, 康东周, 朴惠善

(吉林省延边大学医学院, 吉林 延吉 133000)

黄芪是一种常用中药, 具有补气升阳、固表止汗、托脓排毒和生肌的功效^[1]。近年来研究发现黄芪中除黄芪皂苷、黄酮类等小分子化学成分具有较强的生物活性外, 大分子化学成分如黄芪多糖 (*Astragalus Polysaccharide*, APS) 也具有增强免疫功能、抗肿瘤、降血糖等多种生物活性^[2,3], 已广泛用于保健和医学领域。本实验对不同生长年限的栽植黄芪中黄芪多糖进行量和相对分子质量的测定, 并观察对人外周血 T 细胞增殖的影响, 为黄芪的栽培、采集提供依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器: LC-10AT 高效液相色谱仪 (日本岛津); RID-10A 示差检测器 (日本岛津); GPCW 32.6.11 色谱数据处理工作站 (北京龙智达公司); SB-804 hQ 凝胶色谱柱 (日本岛津); RT-2100C 型酶标仪

(美国 Rayto 公司); TC-2323 型 CO₂ 培养箱 (美国 Sheldon Manufacturing 公司); LDZ5-2 型离心机 (北京医用离心机厂)。

1.2 材料: 不同生长年限栽植黄芪, 均在 2003 年 10 月末采集于吉林省和龙市, 由吉林省延边大学医学院生药学教研室吕惠子副教授鉴定为膜荚黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.); 葡聚糖 (Dextran) 系列对照品购于中国药品生物制品检定所; 四甲基偶氮唑盐 (MTT, 华美生物工程公司北京分公司); 植物血凝素 (PHA, 广州市医药工业研究所); 二甲基亚砜 (DMSO) 等其他试剂均为分析纯。

2 实验方法

2.1 黄芪多糖提取: 分别称取干燥粉碎的不同生长年限 (一年生、二年生、三年生) 黄芪药材 100 g, 加水