

蜀葵花的化学成分研究(Ⅱ)——黄酮类成分研究

冯育林^{1,2}, 李云秋², 徐丽珍², 杨世林^{3*}

(1. 广州中医药大学, 广东 广州 510006; 2. 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;

2. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330006)

摘要:目的 研究蜀葵 *Althaea rosea* 花中的黄酮类化学成分。方法 用各种柱色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱解析鉴定其化学结构。结果 分离得到 9 个黄酮类化合物, 分别鉴定为紫云英苷(astragalin, I)、山柰酚(kaempferol, II)、洋芹素(apigenin, III)、香橙素(aromadendrin, IV)、异甘草苷(isoliquiritin, V)、南酸枣苷(choerospondin, VI)、虎耳草苷(saxifragin, VII)、4',5,7,8-tetrahydroxy-3-methoxyflavone(VIII)、芦丁(rutin, IX)。结论 其中化合物 III~VII 为首次从蜀葵属中得到, 化合物 I 为首次从该植物中得到。

关键词: 蜀葵花; 黄酮类成分; 紫云英苷**中图分类号:** R284.1**文献标识码:** A**文章编号:** 0253-2670(2006)11-1622-03Flavonoids isolated from flowers of *Althaea rosea*FENG Yu-lin^{1,2}, LI Yun-qi², XU Li-zhen², YANG Shi-lin³

(1. Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine, Guangzhou, 510006, China; 2. Institute of Medicinal

Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing

100094, China; 3. National Pharmaceutical Engineering Center for Solid Preparation

in Chinese Materia Medica, Nanchang 330006, China)

Key words: the flowers of *Althaea rosea* (Linn.) Cavan. Diss; flavonoids; astragalin

蜀葵 *Althaea rosea* (Linn.) Cavan. 系锦葵科蜀葵属植物, 产于我国西南地区, 全国各地广泛栽培供园林观赏用。花型大, 色彩鲜艳。全草入药, 味甘甜, 性凉。有和血止血、解毒散结的功能, 主治吐血、衄血、月经过多、赤白带下、二便不通、小儿风疹等^[1]。为进一步揭示蜀葵花药理活性的物质基础, 本课题组对其进行了较为系统的化学成分研究。前文报道了从乙醇提取物的氯仿萃取部分和醋酸乙酯萃取部分共分离得到了 10 个化合物, 包括两个黄酮类化合物^[2]。本实验从醋酸乙酯萃取部分分得另外 9 个黄酮类单体化合物, 分别是紫云英苷(astragalin, I)、山柰酚(kaempferol, II)、洋芹素(apigenin, III)、香橙素(aromadendrin, IV)、异甘草苷(isoliquiritin, V)、南酸枣苷(choerospondin, VI)、虎耳草苷(saxifragin, VII)、4',5,7,8-tetrahydroxy-3-methoxyflavone(VIII)、芦丁(rutin, IX)。其中化合物 III~VII 为首次从蜀葵属中得到, 化合物 I 为首次从该植物中得到。

1 仪器, 试剂及材料

Fisher-Johns 熔点仪; 核磁共振谱仪: VARIAN INOVA 600、VARIAN INOVA 400; 质谱仪: Zab-spec E; 凝胶 Sephadex LH-20(Pharmacia); 聚酰胺为浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂产品。硅胶为青岛海洋化工厂产品。所用试剂均为分析纯。

蜀葵花于 2004 年 3 月购自新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市, 经本所李国强副教授鉴定为锦葵科蜀葵属植物蜀葵 *A. rosea* (Linn.) Cavan. 的干燥花。

2 提取与分离

取干燥蜀葵花 10 kg, 用 95% 乙醇回流提取 2 次, 每次 1.5 h, 然后用 60% 乙醇回流提取 2 次, 每次 1 h。提取液合并减压浓缩, 浸膏加适量水, 分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取。醋酸乙酯部分 200 g 经聚酰胺柱色谱分离, 氯仿-甲醇系统(99:1~1:1)梯度脱, 再反复用常压及减压聚酰胺柱、硅胶柱、凝胶 Sephadex LH-20 柱等方法进行分离纯化, 得到化合物 I~IX。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色针状结晶, mp 170~171 °C, 盐

收稿日期: 2006-02-23

作者简介: 冯育林(1977-), 男, 博士, 讲师。 Tel: (020)3935825 E-mail: fyl_2003@sohu.com

* 通讯作者 杨世林 E-mail: yangshilin9705@sohu.com

酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR和¹³C-NMR(CD₃OD)分别见表 1 和 2。根据以上数据并参照文献报道^[3]鉴定为紫云英苷(astragalin)。

化合物Ⅱ:黄色针状结晶,mp 275~276 °C,盐

酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR和¹³C-NMR(CD₃OD)分别见表 1 和 2。根据以上数据并参照文献报道^[4]鉴定为山柰酚(kaempferol)。

化合物Ⅲ:黄色粉末状结晶,mp 343~345 °C,

表 1 化合物 I ~ IV 和 VI ~ VII 的¹H-NMR数据

Table 1 ¹H-NMR Data of compounds I - IV and VI - VII

位置	I	II	III	IV	VI	VII	VIII
2				5.09(d,11.6)	5.43(dd,12.8,2)		
3			6.64(s)	4.66(d,11.6)	2.76(dd,17.2,2,cH)		
					3.12(dd,12.8,17.2,aH)		
6	6.20(d,2.4)	6.18(d,1.8)	6.26(d,2.0)	5.95(d,2.0)	5.91(d,2.0)	6.29(d,2.0)	6.34(s)
8	6.39(d,2.4)	6.39(d,1.8)	6.54(d,2.0)	6.00(d,2.0)	5.93(d,2.0)	6.52(d,2.0)	
2'	8.05(d,8.8)	8.08(d,9.0)	7.95(d,8.8)	7.42(d,8.4)	7.45(d,8.4)	8.02(d,2.4)	8.20(d,8.8)
3'	6.88(d,8.8)	6.90(d,9.0)	7.03(d,8.8)	7.00(d,8.4)	7.16(d,8.4)		7.05(d,8.8)
5'	6.88(d,8.8)	6.90(d,9.0)	7.03(d,8.8)	7.00(d,8.4)	7.16(d,8.4)	6.96(d,8.4)	7.05(d,8.8)
6'	8.05(d,8.8)	8.08(d,9.0)	7.95(d,8.8)	7.42(d,8.4)	7.45(d,8.4)	7.59(dd,8.4,2.1)	8.20(d,8.8)
glc					glc	glc	-OCH ₃
1"	5.24(d,7.2)				7.95(d,8)	5.25(d,7.6)	3.95(s)
2"~6"	3.18~3.69(m)				3.41~3.93(m)	3.32~3.92(6m)	

表 2 化合物 I ~ IV 和 VI ~ VII 的¹³C-NMR数据

Table 2 ¹³C-NMR Data of compound I - IV and VI - VII

位置	I	II	III	IV	VI	VII	VIII
2	159.1	148.1	165.1	84.4	78.7	149.3	147.2
3	135.5	137.1	104.2	73.1	12.6	135.7	136.2
4	179.6	177.4	183.1	198.3	196.0	176.2	176.8
5	163.1	162.6	158.8	165.0	164.1	163.0	154.8
6	99.9	99.3	99.7	97.1	95.8	99.8	99.1
7	166.1	165.6	164.9	168.0	167.2	165.4	157.6
8	94.8	94.5	94.7	96.1	94.8	94.7	129.1
9	158.6	158.3	161.9	164.2	163.3	158.9	156.8
10	105.7	104.6	105.4	101.5	101.9	105.5	104.0
1'	122.8	123.8	123.4	129.2	132.8	122.8	123.2
2'	132.3	130.7	129.3	130.3	127.4	115.9	130.4
3'	116.1	116.3	116.9	115.9	116.4	145.3	116.4
4'	161.6	160.6	163.4	158.9	157.9	158.0	160.4
5'	116.1	116.3	116.9	115.9	116.4	118.1	116.4
6'	132.3	130.7	129.3	130.3	127.4	122.8	130.4
glc					glc	glc	-OCH ₃
1"	101.1				100.8	105.2	61.7
2"	75.8				73.5	75.5	
3"	78.1				76.6	77.8	
4"	71.4				70.0	71.1	
5"	78.4				76.7	78.1	
6"	62.7				61.1	62.9	

盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR和¹³C-NMR(CD₃COCD₃)分别见表 1 和 2。根据以上数据并参照文献报道^[4]鉴定为洋芹素(apigenin)。

化合物Ⅳ:无色针状结晶,mp 231~233 °C,盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR和¹³C-NMR(CD₃COCD₃)分别见表 1 和 2。根据以上数据并参照文献报道^[5]鉴定为香橙素(aromadendrin)。

化合物Ⅴ:黄色针状结晶,mp 143~145 °C,盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR(CD₃COCD₃)δ: 8.14

(1H,d,J=8.8 Hz,H-2'),7.85(1H,d,J=16 Hz,βH),7.83(1H,d,J=16 Hz,αH),7.82(2H,d,J=8.8 Hz,H-2,6),7.17(2H,d,J=8.8 Hz,H-3,5),6.49(1H,dd,J=8.8,2.4 Hz,H-3'),6.39(1H,d,J=2.4 Hz,H-5'),5.07(1H,d,J=7.6 Hz,H-1''),3.32~3.92(6H,m,H-2''~6'');¹³C-NMR(CD₃COCD₃)δ:129.8(C-1),131.3(C-2,6),117.8(C-3,5),160.8(C-4),119.8(C-α),144.5(C-β),192.8(C=O),114.3(C-1'),166.0(C-2'),103.6(C-3'),167.2(C-4'),108.9(C-5'),133.4(C-6'),101.5(C-1''),74.4(C-2''),77.7(C-3''),71.1(C-4''),77.9(C-5''),62.4(C-6'')。根据以上数据并参照文献报道^[6]鉴定为查耳酮类化合物异甘草苷(isoliquiritin)。

化合物Ⅵ:白色粉末,mp 236~237 °C,盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR和¹³C-NMR(CD₃OD)分别见表 1 和 2。根据以上数据并参照文献报道^[7]鉴定为南酸枣苷(choerospondin)。

化合物Ⅶ:黄色粉末,mp 248~250 °C,盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR和¹³C-NMR(CD₃COCD₃)分别见表 1 和 2。根据以上数据并参照文献报道^[8]鉴定为虎耳草苷(saxifragin)。

化合物Ⅷ:黄色针状结晶,mp 301~302 °C,盐酸-镁粉反应阳性。EI-MS m/z(100%):316(M⁺,60),301(100),287(5),273(14),244(3),217(3),167(5),158(7),147(7),139(10),121(10),111(3),93(4),77(3),69(5)。¹H-NMR和¹³C-NMR(CD₃COCD₃)分别见表 1 和 2。根据以上数据并参照

文献报道^[9]鉴定为 4', 5, 7, 8-tetrahydroxy-3-methoxyflavone。

化合物Ⅹ: 黄色粉末, mp 180~181 °C, 盐酸-镁粉反应阳性。与芦丁对照品混合熔点不下降, 薄层色谱 R_f 值与芦丁一致。鉴定为芦丁。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Feng Y L, Xu L Z, Yang S L, et al. Chemical constituents isolated from the flowers of *Althaea rosea* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36(11): 1610-1612.
- [3] Wei F, Yan W M. Studies on the chemical constituents of *Vicia amoena* Fisch. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1997, 32(10): 765-768.
- [4] Gu H F, Chen R Y, Sun Y H, et al. Studies on chemical

constituents from herb of *Dracocephalum moldavica* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2004, 29(3): 232-234.

- [5] Pan Q, Yang P Q, Cheng G H, et al. Studies on the chemical constituents of traditional Tibetan medicinal herb Sheng-deng (*Rhamedia gilgitica*) (1) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(2): 76-79.
- [6] He A M, Wang M S. Flavonoids from stringy stonecrop (*Sedum sarmentosum*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1997, 28(9): 517-522.
- [7] Lu Y Z, Wang Y L, Lou Z X, et al. The isolation and structural determination of naringenin and choerospondin from the bark of *Choerospondias axillaries*. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1983, 18(3): 199-202.
- [8] Pan Y. Isolation and identification of saxifragin from *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1999, 24(5): 295.
- [9] Roitman J N, James L F. Chemistry of toxic range plants. highly oxygenated flavonol methyl ethers from *Gutierrezia microcephala*. [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(4): 835-848.

紫丁香树皮的化学成分研究

张树军*, 张军锋, 王金龙

(齐齐哈尔大学化学化工学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 目的 研究紫丁香树皮中的活性成分。方法 采用硅胶柱色谱和制备高效液相色谱等对紫丁香树皮的醋酸乙酯提取物进行分离, 根据理化性质及波谱分析确定结构。结果 分离得到 8 个化合物, 鉴定为: 羽扇豆酸(lupanic acid, I)、齐墩果酸(oleandric acid, II)、对羟基苯乙醇(*p*-hydroxy phenylethanol, III)、3,4-二羟基苯乙醇(3,4-dihydroxy phenylethanol, IV)、橄榄苦苷(eleuropein, V)、(8E)-gstroside(VI)、2-(3,4-二羟基)苯乙醇乙酸酯[2-(3,4-dihydroxy)phenyl ethyl acetate, VII]、七叶内酯(esculetin, VIII)。结论 化合物 I、II、VII 首次从该种植物中分离得到; III、IV、VI、VIII 首次从该植物的树皮中分离得到的。

关键词: 紫丁香; 羽扇豆酸; 羟基苯乙醇; 橄榄苦苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)11-1624-03

Chemical constituents in stem bark of *Syringa oblata*

ZHANG Shu-jun, ZHANG Jun-feng, WANG Jin-lan

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Key words: *Syringa oblata* Lindl.; lupanic acid; hydroxyphenylethol; eleuropein

紫丁香 *Syringa oblata* Lindl. 为木樨科丁香属落叶乔木。该植物资源丰富, 主要分布于我国东北、内蒙古、华东、华北、西北, 是常用温里药。性温, 味辛, 归脾、胃、肺, 具有抗菌消炎、抗病毒和保肝利胆作用, 用于治疗脾胃湿寒、呃逆吐泻、心腹冷痛等, 在临床上应用广泛^[1]。国内外对紫丁香的研究主要集中在花蕾以及树叶上, 对树皮的研究很少。本实验对紫丁香树皮的化学成分进行了研究, 从中分离并鉴

定出 8 个化合物, 分别为: 羽扇豆酸(lupanic acid, I)、齐墩果酸(oleandric acid, II)、对羟基苯乙醇(*p*-hydroxy phenylethanol, III)、3,4-二羟基苯乙醇(3,4-dihydroxy phenylethanol, IV)、橄榄苦苷(eleuropein, V)、(8E)-gstroside(VI)、2-(3,4-二羟基)苯乙醇乙酸酯[2-(3,4-dihydroxy)phenyl ethyl acetate, VII]、七叶内酯(esculetin, VIII)。

1 仪器和材料

收稿日期: 2006-02-17

基金项目: 国家自然科学基金委与日本学术振兴会联合资助合作项目(20175027)

* 通讯作者 张树军 E-mail: shjzhang2005@126.com