

- hydroandrographolide derivatives [J]. *J Jinan Univ; Nat Sci & Med Ed* (暨南大学学报: 自然科学与医学版), 1987(1): 91-.
- [15] Chen Q. *Methodology in Pharmacological Study on Chinese Materia Medica* (中药药理研究方法学) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1993.
- [16] Alan B, Joseph D C. Minor diterpenoid constituents of *Andrographis paniculata* Nees [J]. *Chem Soc Perking* 1, 1973, 1247.
- [17] Cava M P. Andrographolide further transformation and stereochemical evidence: the structure of isoandrographolide [J]. *Tetrahedron*, 1965, 21: 2617.
- [18] Chakravarti D, Chakravarti R N. Andrographolide Part 1 [J]. *J Chem Soc*, 1952, 1697.
- [19] Sun Y, Wang J M. The effect of *Epimedium pubescens* Maxim (EPM) on MPS phagocytosis and erythrocyte immune adherence in immunodepressant mice and correlation study [J]. *Chin J Immunol* (中国免疫学杂志), 2002, 18(2): 114.

花木蓝茎和叶化学成分研究

苏艳芳¹*, 杨媛¹, 范伟¹, 吕敏¹, 郭增军², 吕居娴²

(1. 天津大学药学院, 天津 300072; 2. 西安交通大学药学院, 陕西 西安 710061)

摘要:目的 研究花木蓝茎和叶的化学成分。方法 采用溶剂提取、重结晶、硅胶柱色谱等方法分离纯化, 根据化合物的氢谱、碳谱及与对照品共薄层鉴定结构。结果 从花木蓝地上部分的乙醇提取物中共分离得到 10 个化合物。从茎中分离鉴定了 7 个化合物: 2,3,4,6-四-氧-(3-硝基丙酰基)- α -D-吡喃葡萄糖(I)、木犀草素-7-氧-葡萄糖苷(II)、2,3,6-三-氧-(3-硝基丙酰基)- α -D-吡喃葡萄糖(III)、2,6-二-氧-(3-硝基丙酰基)- α -D-吡喃葡萄糖(IV)、胡萝卜苷(V)、羽扇豆醇(VI)、 β -谷甾醇(VII); 从叶中分离鉴定了 5 个化合物: 山柰酚-3-氧-芸香糖苷(VIII)、槲皮素-3-氧-葡萄糖苷(IX)、芦丁(X)以及化合物 III 和 V。结论 以上化合物均为首次从花木蓝中分离得到。

关键词: 木蓝属; 黄酮; 硝基丙酰基葡萄糖

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)12-1775-03

Chemical constituents of *Indigofera kirilowii* stems and leaves

SU Yan-fang¹, YANG Yuan¹, FAN Wei¹, LÜ Min¹, GUO Zeng-jun², LÜ Ju-xian²

(1. College of Pharmaceuticals and Biotechnology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. School of Pharmaceutical Sciences, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710061, China)

Key words: *Indigofera* Linn.; flavonoids; 3-nitropropanoyl-D-glycopyranose

木蓝属系豆科蝶形花亚科中一个大属, 全世界约有 700 种, 我国产 80 种 8 变种^[1]。木蓝属许多植物为野生牧草, 因此国外对木蓝属植物化学成分的研究, 集中在其地上部分如茎、叶、种子等的研究。木蓝属多种植物的根在中国不少地方作为中药山豆根的代用品或伪品(俗称“木蓝山豆根”), 用于清热解暑、消肿利咽、补虚等, 其中花木蓝 *Indigofera kirilowii* Maxim. ex Palibin 即为木蓝山豆根的主要来源植物之一^[2]。对花木蓝根化学成分进行的初步研究, 发现了两个 3-硝基丙酰基葡萄糖类化合物, 含有在天然产物中极为罕见的丙烯酰基^[3]。为了综合利用植物资源, 同时对花木蓝的地上部分包括茎和叶进行了化学研究: 从花木蓝茎的乙醇提取物中分离鉴定了 7 个化合物即 2,3,4,6-四-氧-(3-硝基丙

酰基)- α -D-吡喃葡萄糖(I)、木犀草素-7-氧-葡萄糖苷(II)、2,3,6-三-氧-(3-硝基丙酰基)- α -D-吡喃葡萄糖(III)、2,6-二-氧-(3-硝基丙酰基)- α -D-吡喃葡萄糖(IV)、胡萝卜苷(V)、羽扇豆醇(VI)、 β -谷甾醇(VII); 从叶中分离鉴定了 5 个化合物: 山柰酚-3-氧-芸香糖苷(VIII)、槲皮素-3-氧-葡萄糖苷(IX)、芦丁(X)以及化合物 III 和 V。由于 3-硝基丙酰基葡萄糖类化合物的 NMR 谱图数据大多以氘代丙酮为溶剂, 为了便于此类化合物的比较和鉴定, 亦运用 HMQC、HMBC 谱对化合物 I 在氘代丙酮中的碳谱数据进行了归属和报道。以上化合物均为首次从花木蓝中分离得到。

1 仪器与试剂

核磁共振谱用 INOVA 500 FT 核磁共振仪测

定;柱色谱、薄层色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品,薄层色谱用聚酰胺为浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂出品。所用试剂均为分析纯。花木蓝 *Indigofera kirilowii* Maxim. ex Palibin 茎和叶于 2004 年 9 月采自天津蓟县,并经天津中医学院黄石渠教授鉴定,植物标本保存于天津大学药学院。

2 提取与分离

花木蓝干燥茎 2.5 kg,用 95%乙醇回流提取 2 次,继用 60%乙醇回流提取 1 次。提取液滤过,合并,减压浓缩至无乙醇味,加适量水混悬,然后依次用石油醚、醋酸乙酯萃取。醋酸乙酯萃取物(25 g)经硅胶柱色谱,用氯仿-甲醇梯度洗脱,500 mL 为一流份,共收集 102 个流份:流份 15~21 经硅胶柱色谱,用石油醚-醋酸乙酯(93:7)洗脱,共收集 56 个流份,其中流份 18 用丙酮重结晶得到 VI,流份 33 用丙酮重结晶得到 VII;流份 22~31 经硅胶柱色谱,用氯仿-丙酮(18:7)洗脱,共收集 30 个流份,其中流份 8~15 再经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(19:1)洗脱,共收集 21 个流份,其中流份 5 用甲醇重结晶得到 I;流份 34 用甲醇重结晶得到 III;流份 49~65 经硅胶柱色谱,用氯仿-丙酮(13:7)洗脱,共收集 44 个流份,其中流份 34 用甲醇重结晶得到 IV、流份 36 用丙酮重结晶得到 V;流份 79 经甲醇重结晶得到 II。

花木蓝干燥叶 1.5 kg,用 95%乙醇回流提取 3 次,继用 60%乙醇回流提取 1 次。提取液滤过,合并,减压浓缩至无乙醇味,加适量水混悬,用石油醚萃取时,水层析出大量黄褐色结晶状固体,取 100 g,经硅胶柱色谱分离,用醋酸乙酯-甲醇-水(19:1:1)洗脱,每 500 mL 为一流份,共收集 106 个流份:流份 14 用甲醇重结晶,得到 V;流份 17~19 合并经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇-水(76:21:3)洗脱,流份 20~21 析出 IX;流份 38~44 用甲醇重结晶,得到 VIII;流份 75~83 经甲醇重结晶后合并,再经硅胶柱色谱分离,用醋酸乙酯-甲醇-水(95:10:8)洗脱,共收集 22 个流份,其中流份 11 析出 X。

3 结构鉴定

2,3,4,6-四-氧-(3-硝基丙酰基)- α -D-吡喃葡萄糖^[4]:白色针晶(丙酮),¹H-NMR(CD₃COCD₃) δ : 5.39(1H, d, $J=3.5$ Hz, H-1), 4.94(1H, dd, $J=10.0, 3.5$ Hz, H-2), 5.65(1H, dd, $J=10.0, 9.5$ Hz, H-3), 5.21(1H, dd, $J=10.0, 9.5$ Hz, H-4), 4.34(1H, m, H-5), 4.24(2H, 重叠), 3.06(8H, 重叠, $4 \times$ -COCH₂CH₂NO₂), 4.80(8H, 重叠, $4 \times$ -COCH₂CH₂NO₂);¹³C-NMR(CD₃COCD₃) δ : 90.5

(C-1), 72.5(C-2), 71.1(C-3), 69.9(C-4), 67.6(C-5), 63.5(C-6), 170.5, 170.4, 170.3, 170.1($4 \times$ -COCH₂CH₂NO₂), 31.6, 31.5, 31.5, 31.5($4 \times$ -COCH₂CH₂NO₂), 70.7, 70.6, 70.6, 70.6($4 \times$ -COCH₂CH₂NO₂)。

木犀草素-7-氧-葡萄糖苷^[5]:黄色固体,¹H-NMR(DMSO-d₆) δ : 6.76(1H, s, H-3), 6.47(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.82(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 7.43(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.93(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.47(1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 5.07(1H, d, $J=7.0$ Hz, H-1''), 3.18~3.51(5H, H-2''~6''), 3.73(1H, br d, $J=9.5$ Hz, H-6''a);¹³C-NMR(DMSO-d₆) δ : 165.1(C-2), 103.9(C-3), 182.5(C-4), 161.4(C-5), 100.2(C-6), 163.5(C-7), 95.6(C-8), 157.6(C-9), 106.0(C-10), 122.1(C-1'), 114.0(C-2'), 146.2(C-3'), 150.4(C-4'), 116.6(C-5'), 119.9(C-6'), 100.5(C-1''), 73.6(C-2''), 76.8(C-3''), 70.1(C-4''), 77.7(C-5''), 61.2(C-6'')。

2,3,6-三-氧-(3-硝基丙酰基)- α -D-吡喃葡萄糖^[2]:白色针晶(丙酮),与本实验室的对照品 3 种条件(氯仿-甲醇 9:1,氯仿-丙酮 6:4,石油醚-丙酮 5:5)共硅胶 TLC,磷钼酸显色,Rf 值与显色行为均相同。

2,6-二-氧-(3-硝基丙酰基)- α -D-吡喃葡萄糖^[2]:白色针晶(丙酮),¹H-NMR 谱数据,以及与本实验室的对照品 3 种条件(氯仿-甲醇 17:3,氯仿-丙酮 1:1,石油醚-丙酮 4:6)共硅胶 TLC,磷钼酸显色,Rf 值与显色行为均相同。

胡萝卜苷^[2]:白色颗粒状结晶(丙酮),¹H-NMR(C₅D₅N) δ : 5.35(br s, H-6), 5.05(d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 4.57(1H, dd, $J=12.0, 2.0$ Hz, H-6'a), 4.42(1H, dd, $J=12.0, 5.5$ Hz, H-6'b), 3.93~4.32(H-3 及葡萄糖上其他质子)。

羽扇豆醇^[2]:白色针晶(丙酮),与本实验室的对照品 3 种条件(石油醚-醋酸乙酯 8:2,石油醚-丙酮 8:2,正己烷-丙酮 8:2)共硅胶 TLC,硫酸和磷钼酸显色,Rf 值与显色行为均相同。

β -谷甾醇^[2]:白色针晶(丙酮),与本实验室的对照品 3 种条件(石油醚-醋酸乙酯 7:3,氯仿-丙酮 9:1,石油醚-丙酮 7:3)共硅胶 TLC,硫酸和磷钼酸显色,Rf 值与显色行为均相同。

山柰酚-3-氧-芸香糖苷^[5]:黄色固体,¹H-NMR(DMSO-d₆) δ : 6.20(1H, d, $J=2.5$ Hz, H-6), 6.41

(1H, d, $J=2.5$ Hz, H-8), 7.96(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.86(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 5.28(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1''), 3.00~3.39(9H, H-2''~6'', H-2'''~5'''), 3.65(1H, br d, $J=10.0$ Hz, H-6''a), 4.35(1H, d, $J=1.0$ Hz, H-1'''), 0.95(3H, d, $J=6.5$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 157.2 (C-2), 133.9(C-3), 178.0(C-4), 161.5(C-5), 99.3(C-6), 164.6(C-7), 94.5(C-8), 157.6(C-9), 104.6(C-10), 121.6(C-1'), 131.6(C-2'), 115.7(C-3'), 160.3(C-4'), 115.7(C-5'), 131.6(C-6'), 101.9(C-1''), 74.7(C-2''), 76.8(C-3''), 70.4(C-4''), 76.3(C-5''), 67.6(C-6''), 101.4(C-1'''), 70.9(C-2'''), 71.1(C-3'''), 72.3(C-4'''), 68.9(C-5'''), 18.3(C-6''').

槲皮素-3-氧-葡萄糖苷^[6]: 黄色固体, $^1\text{H-NMR}$ 谱数据, 以及与本实验室的对照品两种条件(氯仿-甲醇 4:1, 甲醇-水 4:1)共聚酰胺 TLC, 三氯化铝显色, Rf 值、荧光和显色行为均相同。

芦丁^[6]: 黄色固体, $^1\text{H-NMR}$ 谱数据, 以及与本实验室的对照品两种条件(氯仿-甲醇 3:1, 甲醇-水 3:1)共聚酰胺 TLC, 三氯化铝显色, Rf 值、荧光和显色行为均相同。

References:

[1] Fang Y Y, Zheng C Z. A study on the genus *Indigofera* Linn. from China [J]. *Acta Phytotaxon Sin* (植物分类学报), 1989, 27(3): 161-177.
 [2] Su Y F, Zhang X X, Yang J, et al. Studies on chemical constituents of *Indigofera carlesii* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 34(6): 608-611.
 [3] Su Y F, Li C Z, Gao Y, et al. Acryloylated glucose 3-nitropropanoates from *Indigofera kirilowii* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(12): 1785-1786.
 [4] Majak W, Benn M, McEwan D, et al. Three nitropropanoyl esters of glucose from *Indigofera linnaei* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(7): 2393-2395.
 [5] Markham K R, Ternai B, Stanley R, et al. Carbon-13 NMR studies of flavonoids - II: Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34(9): 1389-1397.
 [6] Su Y F, Liu J S, Guo D A, et al. Flavonoids from aerial parts of *Conyza blinii* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(6): 496-497.

桦褐孔菌的抗突变活性成分研究

赵芬琴¹, 朴惠善^{2*}

(1. 河南大学天然产物研究所, 河南 开封 475001; 2. 延边大学长白山天然资源与功能分子
省部共建教育部重点实验室, 吉林 延吉 133000)

桦褐孔菌 *Inonotus obliquus* (Pers. -Fr.) Pilát 或 *Fuscoportia obliqua* 为多孔菌科褐卧孔菌属的药用真菌, 主要分布于北半球 45°~50° 的地区, 在我国主要分布于黑龙江省、吉林省(长白山)等地。在民间广泛应用桦褐孔菌防治胃癌、肝癌、肠癌等各种癌症^[1]。由于所有化学致癌物质的诱变能力是他们致癌性的基础, 抗突变剂是从基因水平上预防疾病, 加强保健, 为人类健康长寿作出贡献, 因此其开发和应用前景十分广泛, 受到各国的普遍重视。为了探索桦褐孔菌的抗突变活性成分, 本实验采用 Ames 试验测试抗突变活性, 以抑制率为活性指标对桦褐孔菌中的抗突变有效部位和活性成分进行了较为系统地分离研究, 从有效部位中分离得到了 5 个化合物, 分别鉴定为: 羊毛甾醇(lanosterol, I)、inotodiol(II)、uvariol(III)、trametenolic acid(IV)、3 β , 22, 25-trihy-

droxy-lanosta-8-ene(V)。其中化合物 I 和 II 具有显著的抗突变活性。

1 仪器与材料

布鲁克核磁共振仪 AV-300($^1\text{H-NMR}$: 300 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 75 MHz); HP-1100MSD 质谱仪, 美国惠普; X-5 精密显微熔点测定仪, 温度计未校正, 北京桂光仪器公司; Silica gel 60 F₂₅₄ TLC aluminium sheets, Merck Japan Limited; 柱色谱用硅胶 200~300 目, 青岛海洋化工厂; 本实验所用的化学试剂均为分析纯。

桦褐孔菌子实体采自吉林省长白山地区, 由延边大学农学院傅伟杰教授鉴定为担子菌亚门、多孔菌科桦褐孔菌 *Inonotus obliquus* (Pers. -Fr.) Pilát。

2 提取与分离

取桦褐孔菌干燥子实体的粗粉 1 280 g, 用 95%

收稿日期: 2006-04-23

作者简介: 赵芬琴(1977-), 女, 河南开封人, 硕士, 河南大学药学院天然药物化学教研室, 主要从事天然药物化学的教学、科研工作。
Tel: 13937861025 E-mail: zhaofenqin2005@yahoo.com.cn

* 通讯作者 朴惠善 Tel: (0433)2660604 E-mail: phshan50@yahoo.com.cn