

- [2] Guo Z J, Zhu R, Lu J X, et al. Constituents from *Euphorbia hylonoma* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1995, 20(12): 744-745.
- [3] Chen H, Jia Z J. Diterpenes and sesquiterpene from two *Euphorbia* species — structure elucidation of euphorhylonal A and euphoranin E. [J]. *Indian J Chem Sect B*, 1996, 35B(12): 1308-1310.
- [4] Xu Z H, Liu X K, Xu G S, et al. Constituents from *Ampelopsis brevipedunculata* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1995, 20(8): 484-485.
- [5] Yu W S, Chen X M, Yang L, et al. Studies on the tannin constituents of *Ampelopsis japonica* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1995, 7(1): 15-18.
- [6] Sinha A, William H T, Ikhlal H K, et al. Glycoside primers of *Psittacanthus cucullaris* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62: 1036-1038.
- [7] Liu R H, Chen L L, Kong L Y. Ellagic acid derivatives from the stem bark of *Sapium sebiferum* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2002, 33(5): 370-373.
- [8] Agata I, Hatano T, Nakaye Y, et al. Tannins and related polyphenols of Euphorbiaceous plants. VIII. [J]. *Chem Pharm Bull*, 39(4): 881-883.

亳菊的化学成分研究

顾瑶华, 秦民坚*

(中国药科大学 中药资源学研究室, 江苏 南京 210038)

菊花为常用中药, 具有疏风散热、清肝明目、解疮毒的功效^[1]。亳菊主产于安徽亳州、涡阳一带, 有200~300年的栽培历史。亳菊与贡菊、滁菊、杭菊被《中国药典》(2000年版)收载于菊花品种中。研究发现, 菊花因产地和品种的不同, 其形态有所分化, 化学成分也不尽相同, 亳菊原植物经安徽中医学院教授王德群研究定名为新栽培变种 *Dendranthema morifolium* (Ramat.) Tzvel cv. 'boju'^[2]。关于杭菊、滁菊、贡菊的非挥发性化学成分已有报道, 对亳菊非挥发性化学成分的研究尚未见报道。本实验对亳菊进行了化学成分的系统研究, 从中分得15个化合物, 分别为金合欢素(acacetin, I)、木犀草素(luteolin, II)、芹菜素(apigenin, III)、3,5-二羟基-4',6,7,8-四甲氧基黄酮(3,5-dihydroxy-4',6,7,8-tetramethoxyflavone, IV)、六棱菊亭(artemetin, V)、柚皮素(naringenin, VI)、5,7,3',4'-四羟基二氢黄酮(5,7,3',4'-tetrahydroxyflavanone, VII)、金合欢素-7-O-β-D-葡萄糖苷(acacetin-7-O-β-D-glucopyranoside, VIII)、芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖苷(apigenin-7-O-β-D-glucopyranoside, IX)、木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷(luteolin-7-O-β-D-glucopyranoside, X)、绿原酸(chlorogenic acid, XI)、β-谷甾醇(β-sitosterin, XII)、胡萝卜苷(daucosterol, XIII)、正十五烷(XIV)、正壬酸(XV)。这些化合物均为首次从该植物中分得, 其中化合物IV~VII、XIV、XV为首次从该属植物中分得。

1 仪器与材料

熔点用X-4型显微熔点测定仪测定, 温度未

经校正。核磁共振用Bruker ACF-300核磁共振仪测定。质谱用VG Auto Spec-3000测定。薄层色谱和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产。所用试剂均为分析纯。亳菊 *D. morifolium* (Ramat.) Tzvel. cv. 'boju' 购自亳州, 经中国药科大学秦民坚教授鉴定, 样品保存于本实验室。

2 提取与分离

亳菊12 kg粉碎成粗粉, 70%乙醇浸泡提取, 回收乙醇得浸膏2450 g, 浸膏加水溶解, 水溶液依次用醋酸乙酯、正丁醇反复萃取, 醋酸乙酯萃取液减压蒸干后得残渣1050 g, 残渣用乙醇溶解, 拌入少量硅胶, 干燥后上硅胶柱(100~200目), 石油醚-丙酮梯度洗脱, 得化合物粗品, 经反复硅胶(200~300目)柱, 乙醇重结晶, 得化合物I~VII, XII、XIV、XV; 正丁醇萃取液减压蒸干后得残渣630 g, 残渣用乙醇溶解, 拌入少量硅胶, 干燥后上硅胶柱(100~200目), 氯仿-甲醇梯度洗脱, 得化合物粗品, 经反复硅胶(200~300目)柱, 乙醇重结晶, 得化合物VIII~XI。

3 结构鉴定

化合物I: 黄色针晶, mp 259~262 °C(甲醇)。盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ: 12.92(1H, s, OH-5), 10.80为羟基氢, 8.09(2H, d, J=8.7 Hz, H-2', 6'), 7.10(2H, d, J=8.8 Hz, H-3', 5'), 示B环为AA'BB'偶合系统, 存在4'取代, 6.85(1H, s, H-3)为黄酮H-3的特征峰, 6.16(1H, d, J=2.1 Hz, H-8), 6.40(1H, d, J=2.1 Hz, H-6), 示A环5,7二取代, 3.86(3H, s, OCH₃), ¹³C-NMR δ: 164.2, 103.4, 181.6, 163.2, 98.8, 162.2, 93.9,

收稿日期: 2006-03-16

作者简介: 顾瑶华(1979—), 女, 江苏人, 硕士, 现为苏州卫生学校教师。

* 通讯作者 秦民坚 Tel: (025)85391290 E-mail: minjianqin@sina.com

157.2, 103.6(C-2~C-10), 122.7(C-1'), 128.1(C-2', 6')与114.4(C-3', 5')均为两个碳的位移值, 157.2(C-4'), 55.4为甲氧基的碳, 根据以上数据并对照文献鉴定化合物I为金合欢素^[3]。

化合物II: 淡黄色针晶, mp 345~346 °C(丙酮)。盐酸-镁粉反应阳性。理化性质和光谱数据与文献报道一致^[4], 并能将各个氢准确归属, 根据以上数据并对照文献鉴定化合物II为木犀草素。

化合物III: 黄色针晶, mp 328~330 °C(丙酮)。盐酸-镁粉反应阳性。理化性质和光谱数据与文献报道一致^[3], 并能将各个氢准确归属, 鉴定化合物III为芹菜素。

化合物IV: 黄色针晶, mp 180 °C(丙酮)。盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ : 12.63(1H, s, OH-5), 9.93为羟基氢, 7.68(2H, d, J =8.8 Hz, H-2', 6'), 6.95(2H, d, J =8.8 Hz, H-3', 5'), 示B环为AA'BB'偶合系统, 存在4'取代, 3.93(3H, s, OCH₃), 3.89(3H, s, OCH₃), 3.86(3H, s, OCH₃), 3.73(3H, s, OCH₃)。 ¹³C-NMR(DMSO-d₆) δ : 147.1, 136.2, 176.6, 147.4, 134.9, 152.1, 132.4, 144.2, 105.6, 123.2, 129.3, 114.1, 160.7, 114.1, 129.3(C-2~C-6')分别为黄酮母核上的碳, 60.5, 61.7, 61.4, 55.3分别为A环6, 7, 8和B环4位甲氧基的碳。根据以上数据并对照文献, 鉴定化合物IV为3, 5-二羟基-4', 6, 7, 8-四甲氧基黄酮(3, 5-dihydroxy-4', 6, 7, 8-tetramethoxyflavone)^[5]。

化合物V: 淡黄色针晶, mp 161.5 °C(丙酮)。盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ : 12.59(1H, s, OH-5), 7.75(1H, dd, J =2.1, 8.7 Hz, H-6'), 7.67(1H, d, J =2.1 Hz, H-2'), 7.17(1H, d, J =8.7 Hz, H-5'), 示B环为ABX自旋系统, 存在3', 4'取代, 6.95(1H, s, H-8), 3.93(3H, s, OCH₃), 3.86(3H, s, OCH₃), 3.86(3H, s, OCH₃), 3.83(3H, s, OCH₃), 3.74(3H, s, OCH₃), 根据以上数据并对照文献, 鉴定化合物V为六棱菊亭^[6]。

化合物VI: 白色针晶(略带黄色), mp 242~244 °C(丙酮)。盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR、¹³C-NMR数据与文献鉴定化合物VI为柚皮素^[6]。

化合物VII: 淡黄色粉末, mp 267 °C(丙酮)。盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ : 12.13(1H, s, OH-5), 10.74(1H, s, OH-7), 9.05为两上羟基氢, 为B环上3', 4'的羟基氢, 6.86(1H, s, H-5'), 6.74(2H, s, H-2', 6'), 5.86(2H, s, H-6, 8), 5.39(1H, dd, J =2.3, 12.3 Hz, H-2)为二氢黄酮的特征

氢, 3.17(1H, dd, J =17.2, 3.0 Hz, H_{ax}-3')与2.70(1H, dd, J =17.2, 3.0 Hz, H_{eq}-3)为3位碳上的两个氢。¹³C-NMR(DMSO-d₆) δ : 78.3, 42.2, 196.2, 163.4, 95.7, 166.6, 94.8, 162.8, 101.7, 130.5, 114.2, 145.1, 145.6, 115.3, 117.8(C-2~C-6')分别为二氢黄酮母核上的碳。上述理化性质和光谱数据与文献报道一致, 鉴定化合物VII为5, 7, 3', 4'-四羟基二氢黄酮(5, 7, 3', 4'-tetrahydroxy-flavanone)^[7]。

化合物VIII: 淡黄色粉末, mp 261~262 °C(氯仿-甲醇)。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ : 12.92(1H, s, OH-5), 6.96(1H, s, H-3)为黄酮H-3的特征峰, 8.07(2H, dd, J =8.9 Hz, H-3', 5'), 7.13(2H, dd, J =8.9 Hz, H-2', 6'), 示B环为一对邻位偶合峰(AA'BB'偶合系统), 存在4'取代, 6.86(1H, d, J =2.1 Hz, H-8)与6.46(1H, d, J =2.1 Hz, H-6)为一对AX系统峰, 示A环5, 7二取代, 3.87(3H, s, OCH₃), 5.38(1H, d, J =4.8 Hz)是糖的端基氢信号。¹³C-NMR(DMSO-d₆) δ : 164.2, 103.4, 181.6, 163.2, 98.8, 162.2, 93.9, 157.2, 103.6(C-2~C-10), 122.7(C-1'), 128.1(C-2', 6')与114.4(C-3', 5')均为两个碳的位移值, 157.2(C-4'), 55.4为甲氧基的碳, 105.4, 99.9, 73.1, 77.2, 69.5, 76.4, 60.6(Glu-1~6)。ESI-MS(m/z): 445[M-H], 283[M-Glu]。上述理化性质和光谱数据与文献报道一致^[8], 鉴定化合物VIII为金合欢素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物IX: 黄色针晶, mp 226~227 °C(氯仿-甲醇)。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ : 12.96(1H, s, OH-5), 10.39(1H, s, OH-4')为羟基氢的信号, 6.87(1H, s, H-3)为黄酮H-3的特征峰, 7.96(2H, d, J =8.8 Hz, H-3', 5'), 6.94(2H, dd, J =8.8 Hz, H-2', 6'), 示B环为一对邻位偶合峰(AA'BB'偶合系统), 存在4'取代, 6.44(1H, d, J =2.0 Hz, H-8)与6.83(1H, d, J =2.0 Hz, H-6)为一对AX系统峰, 示A环为5, 7二取代, 5.38(1H, d)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]。其理化性质和光谱数据与文献报道一致^[8], 鉴定化合物IX为芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物X: 淡黄色粉末, mp 260~262 °C(氯仿-甲醇)。盐酸-镁粉反应和Molish反应均为阳性。酸水解检出葡萄糖。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ : 12.93

(1H, s, OH-5), 6.95 (1H, s, H-3) 为黄酮 H-3 的特征峰, 8.05 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.12 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 示 B 环为一对邻位偶合峰 (AA'BB' 偶合系统), 存在 4' 取代, 6.85 (1H, brs, H-8), 6.45 (1H, brs, H-6), 5.38 (1H, d, $J=7.4$ Hz) 是糖的端基氢信号, 3.86 (3H, s, OCH₃)。¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ : 164.6, 103.3, 182.0, 161.2, 99.7, 163.0, 94.9, 157.1, 105.5, 121.5, 113.3, 145.9, 150.0, 116.1, 119.3 (C-2~C-6'), 73.2, 77.2, 69.7, 76.4, 60.8 (Glu-1~6), 上述理化性质和光谱数据与文献报道一致^[8], 鉴定化合物 X 为木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 XI: 无色针状结晶 (50% 乙醇), mp 207~209 °C。理化性质和光谱数据与文献报道一致^[9], 鉴定化合物 XI 为绿原酸。

化合物 XII: 无色针晶, mp 136~137 °C (石油醚+丙酮), 其 R_f 值、显色行为 (10% 硫酸乙醇) 和 ¹H-NMR 均与 β -谷甾醇标准品一致, 鉴定化合物 XII 为 β -谷甾醇 (β -sitosterol)。

化合物 XIII: 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, 与胡萝卜苷标准品混合测定熔点不下降。鉴定化合物 XIII 为胡萝卜苷。

化合物 XIV: 白色蜡状固体, 易溶于石油醚、氯仿等, 不溶于甲醇等。分子式 C₁₅H₃₂。¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.7 (4H, CH₂ × 2), 1.3 (22H, s, CH₂ × 11), 0.9

(6H, m, CH₃ × 2)。鉴定化合物 XIV 为正十五烷。

化合物 XV: 白色针晶, 易溶于石油醚、氯仿等, 不溶于甲醇等。分子式 C₉H₁₈O₂。¹H-NMR (CDCl₃) δ : 2.5 (2H, m), 1.5 (2H, s), 1.2 (10H, s, CH₂ × 5), 0.84 (3H, m, CH₃), 鉴定化合物 XV 为正壬酸。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Wang D Q, Liu S J, Liang Y M. Study on the taxa of medicinal *Dendranthema morifolium* in China [J]. *J Anhui Tradit China Med Coll* (安徽中医学院学报), 1999, 20(1): 45-48.
- [3] Hu L H, Chen Z L. Studies on the chemical constituents from *Dendranthema morifolium* Ramat: Structure elucidation of two new triterpenoid esters [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1997, 39(1): 85-90.
- [4] Liang G R, Liu J, Li J X, et al. Studies on the chemical constituents from *Sonchus oleraceus* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26(5): 233-235.
- [5] Horie T, Kawamura Y, Yamamoto H, et al. Studies of the selective O-alkylation and dealkylation of flavonoids. X I X. A convenient method for synthesizing 3, 5, 6, 7, 8-penta-oxygenated flavones [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(12): 2054-2063.
- [6] Ernest W, Hugo E G. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of flavonoid and isoflavonoid compounds [J]. *Phytochemistry*, 1977, (16): 1811-1816.
- [7] Ferdinand B, Christa Z. New sesquiterpenes and acetylenes from *Athanasia* and *Pentzia* species [J]. *Phytochemistry*, 1978, 17: 1595-1599.
- [8] Liu J Q, Shen Q Q, Liu J S, et al. Studies on the chemical constituents from *Dendranthema morifolium* Ramat [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(8): 547-548.
- [9] Hu L H, Chen Z L. Structure elucidation of a new n-pentyl fraction of uranoxide in *Dendranthema morifolium* Ramat [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1997, 39(2): 181-184.

木棉根黄酮类化学成分研究

齐一萍, 郭舜民, 夏志林, 刘君颖

(福建省医学科学研究所, 福建 福州 350001)

木棉为木棉科木棉属植物, 主要分布于广西、广东、四川、贵州和云南等省区, 生于山地阳坡及村边、路旁。民间用于清热利湿、祛风除湿、活血消肿、散结止痛^[1]。近年研究发现, 木棉根水提物对动物移植性肿瘤 S-180 瘤株有明显的抑制作用^[2]。笔者对木棉根的醋酸乙酯提取部位以及正丁醇提取部位进行柱色谱分离, 得到了 6 个黄酮类化合物, 经理化常数测定及光谱分析, 分别鉴定为香橙素 (aromadendrin, I)、槲皮素 (quercetin, II)、木犀草素 (luteolin,

III)、木犀草素-7-O-葡萄糖苷 (luteolin-7-O-glucoside, IV)、橙皮苷 (hesperidin, V) 和金丝桃苷 (hyperoside, VI)。除化合物 V 以外, 其他均为首次从该植物中得到。

1 材料及仪器

试验材料木棉 *Gossypium malabarica* (L.) Merr. 根采自福州, 由福建省中医药研究院李良官鉴定。熔点测定用 X₄ 型显微熔点仪 (温度未校正)。红外光谱仪为美国 PE-683 型, 溴化钾压片。紫外