

(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

光谱仪为日本岛津 UV-30 型。质谱用美国 FINI-JAN-MAT-8230 型。核磁共振用 Bruker AM-400 MHz 型。柱色谱和薄层色谱用硅胶、聚酰胺均为青岛海洋化工厂生产。实验所用试剂氯仿、甲醇、醋酸乙酯等均为分析纯。

2 提取与分离

木棉根 50 kg, 粉碎过 100 目筛, 用 75% 乙醇回流提取 3 次, 每次 4 h, 乙醇提取液减压浓缩至无醇味, 然后依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇等溶液萃取, 分别减压浓缩, 回收溶剂, 得到石油醚、醋酸乙酯和正丁醇 3 个提取部位, 其中醋酸乙酯提取部位和正丁醇提取部位经硅胶柱和聚酰胺柱反复柱色谱得化合物 I ~ VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶, mp 240 °C, HCl-Mg 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 540, 3 082, 1 615, 1 510, 1 463, 1 398。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 285, 326。MS m/z : 289 [M+1], 288 [M⁺], 259, 153, 134, 107。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ : 4.90 (1H, d, OH-3), 9.70, 8.51, 12.01 (各 1H, s, OH-7, 4', 5), 5.10 (1H, d, H-2), 5.95, 5.89 (2H, d, H-6, 8), 4.62 (1H, dd, H-3), 7.27 (2H, d, H-2', 6), 6.85 (2H, s, H-3, 5)。¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ : 84.0 (C-2), 73.5 (C-3), 198.1 (C-4), 164.4 (C-5), 97.5 (C-6), 167.8 (C-7), 96.0 (C-8), 164.0 (C-9), 100.8 (C-10), 128.5 (C-1), 130.2 (C-2', 6'), 115.8 (C-3', 5'), 159 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 I 为香橙素 (aromadendrin)。

化合物 II: 淡黄色粉末, mp 297~298 °C, HCl-Mg 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 400 (OH), 1 665 (C=O), 1 605, 1 556 (C=C), 1 445, 1 315, 945, 840, 640。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 255, 270 sh, 368; 加 NaOMe: 245 sh, 327; AlCl₃: 271, 335, 453; 加 AlCl₃+HCl: 265, 359, 428; 加 NaOAc: 260 sh, 270, 330, 390; 另 NaOAc+H₃BO₃: 262, 390。MS m/z : 302 (M⁺, 100), 301 (M⁺-H), 273 (M-CO-H), 245 (273-CO), 153, 152, 150, 137, 109。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ : 12.51 (1H, s, OH-5), 10.82 (1H, s, OH-7), 9.63 (1H, s, OH-3), 9.45 (1H, s', OH-4'), 9.29 (1H, s, OH-3'), 7.67 (1H, d, J=2.1 Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, J=2.0, 8.2 Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, J=8.3 Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, J=2.1 Hz, H-8), 6.23 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6)。¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ : 146.6 (C-2), 135.5 (C-3), 176.1 (C-4),

156.1 (C-5), 98.2 (C-6), 164.0 (C-7), 93.2 (C-8), 160.3 (C-9), 103.1 (C-10), 121.9 (C-1'), 114.8 (C-2'), 145.1 (C-3'), 146.7 (C-4'), 115.1 (C-5'), 120.1 (C-6')。以上数据与文献报道相符^[4,5], 故鉴定化合物 II 为槲皮素 (quercetin)。

化合物 III: 黄色针晶, mp 329~330 °C, HCl-Mg 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 345 (OH), 1 645 (C=O)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 253, 260, 290 sh, 349; 加 NaOMe: 267 sh, 330 sh, 398; 加 AlCl₃: 275, 300 sh, 328, 425; 加 AlCl₃+HCl: 265 sh, 275, 292 sh, 355, 385; 加 NaOAc: 270, 325 sh, 382; 加 NaOAc+H₃BO₃: 259, 300 sh, 380。MS m/z : 286 (M⁺), 269, 258, 229, 153, 152, 134, 69, 28。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ : 6.20 (1H, d, J=2.1 Hz, H-6), 6.48 (1H, d, J=2.1 Hz, H-8), 6.70 (1H, s, H-3), 6.90 (1H, d, J=8.5 Hz, H-5'), 7.41 (1H, d, J=2.0 Hz, H-2'), 7.43 (1H, d, J=8.5 Hz, H-6')。上述数据与文献对照完全一致^[4,6], 故鉴定化合物 III 为木犀草素 (luteolin)。

化合物 IV: 黄色粉末, mp 253~255 °C, HCl-Mg 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 345, 3 130, 1 680, 1 601, 1 502, 1 480, 1 438, 993, 841, 754。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 253, 264 sh, 347; 加 NaOMe: 260, 294 sh, 390; 加 AlCl₃: 273, 295 sh, 329, 427; 加 AlCl₃+HCl: 270, 292 sh, 360, 388; 加 NaOAc: 260, 265 sh, 370 sh, 402; 加 NaOAc+H₃BO₃: 265, 370。MS m/z : 286 (100, 苷元), 258, 229, 153, 134, 124。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ : 12.91 (1H, s, OH-5, 加 D₂O 消失), 10.22 (1H, s, OH-4', 加 D₂O 消失), 9.40 (1H, s, OH-3', 加 D₂O 消失), 7.44 (1H, dd, J=8.2, 2.0 Hz, H-6'), 7.41 (1H, d, J=2.0 Hz, H-2'), 6.92 (1H, d, J=8.2 Hz, H-5', B 环 3', 4' 取代), 6.74 (1H, s, H-3), 6.78 (1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.43 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6, A 环 7 位被糖基取代), 5.09 (1H, d, J=7.5 Hz, H-1'', 葡萄糖端基质子), 4.62~5.44 (4H, m, 糖上 OH, 加 D₂O 消失), 3.20~3.75 (6H, m, 葡萄糖上 H)。¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ : 163.8 (C-2), 103.2 (C-3), 181.6 (C-4), 156.7 (C-5), 99.3 (C-6), 164.2 (C-7), 96.5 (C-8), 159.6 (C-9), 104.2 (C-10), 121.4 (C-1'), 113.4 (C-2'), 144.9 (C-3'), 149.1 (C-4'), 115.8 (C-5'), 119.5 (C-6'), 97.5 (C-1''), 73.1 (C-2''), 77.5 (C-3''), 70.0 (C-4''), 76.4 (C-5''), 60.5 (C-6'')。上述数据与文献报道一致^[4,7], 故鉴定化合物 IV 为木犀草素-7-O-葡萄糖苷 (luteolin-7-O-glucoside)。

化合物 V: 淡黄色粉末状结晶, mp 259 °C, HCl-Mg 反应呈紫红色, 质谱测定相对分子质量为 610, 分子式为 $C_{28}H_{34}O_{15}$ 。IR 图与 Sadtler 标准图谱中橙皮苷的图谱一致。熔点、UV 和 1H -NMR 波谱数据与文献报道一致^[4], 与标准品混合熔点不下降, 故鉴定化合物 V 为橙皮苷(hesperidin)。

化合物 VI: 黄色粉末, mp 231~232 °C, HCl-Mg 反应呈阳性。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 480, 3 320 (OH), 1 656 (C=O), 1 600, 1 559, 1 500, 1 453, 1 360, 1 300, 1 207, 1 098, 1 070, 1 015, 997, 865, 815, 800。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 255, 353。MS m/z : 464 (M^+), 423, 388, 355, 325, 302, 273, 207, 153, 137。 1H -NMR (DMSO- d_6) δ : 3.25~3.65 (6H, m, 半乳糖基中 6 个 H), 5.36 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1'), 6.20 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J=2.6$ Hz, H-8), 6.75 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-5'), 7.50 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 7.68 (1H, dd, $J=2.5, 8.6$ Hz, H-6'), 9.10 (1H, s), 9.80 (1H, s), (OH-3', 4'), 10.90 (1H, s, OH-7), 12.59 (1H, s, OH-5)。 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) δ : 156.2 (C-2), 130.7 (C-3), 177.8 (C-4), 160.9 (C-5), 98.5 (C-6), 164.1 (C-7), 93.7 (C-8), 156.7 (C-9), 103.1 (C-10), 120.9 (C-1'), 115.20 (C-2'), 144.5 (C-3'), 148.5 (C-4'), 115.9 (C-5'), 120.9 (C-

6'), 100.9 (C-1''), 71.2 (C-2''), 74.1 (C-3''), 65.8 (C-4''), 76.9 (C-5''), 60.6 (C-6'')。HCl 水解后 TLC 检查为槲皮素, 糖为半乳糖, 与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 VI 为金丝桃苷(hyperoside)。

References:

- [1] Editorial Office of National Chinese Herbal Medicine Collection. *Collection of National Chinese Herbal Medicine* (全国中草药汇编) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1977.
- [2] Zhu H, Liu Z J, Zheng Y L, et al. Inhibitory effects of the water extracts from roots of *Gossampinus malabarica* on S-180 [J]. *Fujian Med J* (福建医药杂志), 1998, 20(4): 103.
- [3] Pan Q, Yang P Q, Chen G H, et al. Studies on the chemical constituents of traditional Tibetan medicinal herb Shengdeng (*Rhamnella gilgitica*) (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(2): 76-79.
- [4] Research Group of Phytochemistry, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences. *The Handbook of Flavonoid Identification* (黄酮体化合物鉴定手册) [M]. Beijing: Science Press, 1981.
- [5] Jin X, Li J S, Yang M W. Studies on flavonoids of *Cuscuta chinensis* Lam [J]. *China J Mater Med* (中国中药杂志), 1992, 15(5): 292.
- [6] Ling Y, Zhang Y L, Cai S. Studies on chemical constituents of *Taraxacum sinicum* Kitag [J]. *China J Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(4): 323-333.
- [7] Feng S L, Su C, Duan S Y, et al. Chemical constituents from *Salix oritrepha* Schneid [J]. *China J Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(9): 607-608.
- [8] Chen S B, Wang L W, Liao M C, et al. Studies on chemical constituents from *Aquilegia ecalcarata* Maxim (I) [J]. *China J Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(7): 472-474.

黄杞茎皮化学成分研究

何际婵^{1,2}, 韦松¹, 兰树彬¹, 许学健¹

(1. 广西中医学院药学院, 广西南宁 530001; 2. 中国热带农业科学院, 海南儋州 571737)

黄杞 *Engelhardtia roxburghiana* Wall. 为胡桃科黄杞属植物, 以叶或茎皮入药。该属植物我国有 8 种, 分布在长江流域以南地区, 资源十分丰富^[1]。茎皮用于湿热黄疸, 呕吐、泄泻。叶用于暑热口渴、食滞^[2]。叶在广西民间还作为甜茶使用, 可预防高血压, 并有降血脂作用。从同属植物分离出黄酮化合物、三萜酸等, 未见有黄杞茎皮的化学研究报告。笔者对黄杞茎皮进行了化学成分研究, 从中分离并鉴定了 6 个化合物, 分别是正十八碳酸(stearic acid, I)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, II)、3-表-白桦酸(3-*epi*-betulinic, III)、狗脊蕨酸(woodwardic acid, IV)、阿

福豆苷(afzelin, V)和槲皮苷(quercitrin, VI)。并对总黄酮(主要成分是 V、VI)进行了降血糖试验, 证明有良好降血糖作用。化合物 I~V 是首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

日本岛津公司 UV-160A 紫外-可见分光光度计, Varian 公司 INOVA500NB 超导核磁共振仪, VG 公司 ZAB-HS 质谱仪, Perkin-Elmer 公司 Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪, 色谱硅胶、聚酰胺薄膜等为青岛海洋化工厂产品。黄杞茎皮采自广西南宁郊区, 经刘寿养副教授鉴定为 *E. roxburghi-*

收稿日期: 2006-07-04

作者简介: 何际婵(1976—), 女, 广西玉林人, 助理研究员, 硕士, 2004 年至今在中国热带农业科学院热带作物品种资源所南药研究中心工作, 主要从事天然药物化学成分的分离、鉴定等工作。 Tel: (0898) 23300268 E-mail: hejichan@sohu.com