

致,与 β -谷甾醇对照品对照,红外光谱和熔点完全一致,混合熔点亦不下降,故确定为 β -谷甾醇。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 2004.
- [2] *Ch P* (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.
- [3] Zhang G J. *Identification of Common Traditional Chinese Medicine* (常用中药鉴定大全) [M]. Harbin: Heilongjiang Scientific and Technical Publishing House, 1993.
- [4] Gao Y H, Xu H H, Diao Y M, *et al.* Studies on chemical

components of *Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle [J]. *Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol* (中药新药与临床药理), 2002, 13(5): 315-316.

- [5] Xie T, Liang J Y, Liu J, *et al.* Chemical study on *Artemisia scopar* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2004, 35(5): 401-403.
- [6] Bonaventure T N, Johnson F A, Beibam L, *et al.* Coumarins from *Clausea anisata* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(2): 585-589.
- [7] Huang P, Zheng X Z, Lai M X, *et al.* Studies on chemical constituents of *Peucedanum medium* Dunn var. *garcile* Dunn ex Shan at Sheh [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2000, 25(4): 222-224.

罗布麻花化学成分研究

蔡玉鑫,阿依别克·马力克,肖正华*

(新疆大学化学化工学院,新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:目的 研究新疆产罗布麻花的化学成分。方法 硅胶柱色谱和薄层色谱进行分离和纯化,通过理化性质和光谱分析鉴定其结构。结果 从罗布麻花中分离鉴定了3个香豆素类和6个黄酮类化合物,分别为东莨菪素(I)、异白蜡树定(II)、秦皮甲素(III)、山柰酚(IV)、槲皮素(V)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷(VI)、山柰酚-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(VII)、芸香苷(VIII)、 β -胡萝卜素(IX)。结论 以上I~III、VIII、IX化合物为首次从该植物花中分离而得。

关键词:罗布麻;香豆素;黄酮

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)09-1306-02

Chemical constituents from flower of *Apocynum venetum*

CAI Yu-xin¹, Ayibieke · MA-LI-KE^{1,2}, XIAO Zheng-hua²

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Key words: *Apocynum venetum* L.; coumarin; flavone

新疆罗布麻 *Apocynum venetum* L. 系夹竹桃科罗布麻属植物,生于沙丘低地、河漫滩、湖边、渠旁、河岸、盐渍化沙地。产于科尔沁沙地、腾格里沙漠、河西走廊沙地、伊犁河谷、准噶尔盆地、塔里木盆地、柴达木盆地等地,全疆均有分布,自然资源丰富。茎皮为良好纤维,用于纺织造纸等;根含生物碱供药用;乳汁能愈合伤口;叶药用,可治疗高血压、神经衰弱、脑震荡后遗症、浮肿等疾病^[1];花与叶具有相同的疗效,并且气味芳香宜人,一直是维吾尔族传统的降压饮品,并且该花花期为良好蜜源。为了充分利用该植物资源,笔者对其花的化学成分进行了较系统地研究。从95%乙醇提取物中分离得到十几个化合物,并分别鉴定了其中9个化合物,分别为东莨菪素(scopoletin, I)、异白蜡树定(isofraxidin, II)、七叶

灵(秦皮甲素 esculin, III)、山柰酚(kaempferol, IV)、槲皮素(quercetin, V)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷(quercitrin-3-O- β -D-glucoside, VI)、山柰酚-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(kaempferol-3-O- β -D-glucoside, VII)、芸香苷(rutin, VIII)和 β -胡萝卜素(β -daucosterol, IX)。其中I~III、VIII、IX化合物为首次从该植物中分离而得。

1 仪器、药品与材料

日本 Yanaco MP-S3 型熔点仪; Yarian Inova-400 超导核磁共振仪(TMS 为内标); HP1100LC-MS(ESI)型质谱仪; Bruker Equinox 55FT-IR(KBr 压片)红外光谱仪; Pekin-Elmer lambda17UV/VIS 型紫外光谱仪。薄层和柱色谱用硅胶系青岛海洋化工厂产品。罗布麻花购于二道桥

收稿日期:2007-02-08

作者简介:蔡玉鑫(1979-),女,山东文登人,新疆大学2004级有机化学硕士研究生,研究方向为天然产物化学。

Tel:(0991)8538867 13659985817 E-mail:06caiyuxin@sohu.com

* 通讯作者 肖正华

国际大巴扎民族药店,由本校阿依别克·马力克副教授鉴定为罗布麻的花,标本保存于本校有机化学实验室。

2 提取和分离

取罗布麻花 4 kg,粉碎,95%乙醇冷浸,浸提 3 次(每次 7 d),减压浓缩得粗提物 680 g,将其悬溶于水中,分别用石油醚、乙醚和醋酸乙酯萃取,各得萃取物。取乙醚相(45 g)上硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(30:1~0:1)梯度洗脱,经薄层色谱纯化得化合物 I (5 mg)、II (56 mg)、III (25 mg),取醋酸乙酯相(82 g)硅胶柱色谱,氯仿-甲醇(30:1~0:1)梯度洗脱,经薄层色谱纯化得化合物 IV (120 mg)、V (103 mg)、VI (10 mg)、VII (25 mg)、VIII (56 mg)和 IX (43 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:无色针状晶体(氯仿-甲醇),薄层色谱在紫外(365 nm)下为蓝色荧光。mp 203~202 °C。其光谱数据与文献报道^[2]相符,故鉴定该化合物为东莨菪素。

化合物 II:无色针状晶体(氯仿-甲醇),薄层色谱在紫外(365 nm)下为蓝色荧光。mp 147~148 °C。其光谱数据与文献报道^[2]相符,故鉴定该化合物为白蜡树定。

化合物 III:浅黄色针状晶体(氯仿-甲醇),薄层色谱在紫外(365 nm)下为蓝色荧光。mp 204~206 °C。其光谱数据与文献报道^[2]相符,故鉴定该化合物为秦皮甲素。

化合物 IV:黄色粉末(氯仿-甲醇),盐酸-镁粉反应阳性,三氯化铁反应呈阳性。mp 274~275 °C。其光谱数据与文献报道^[3]相符,故鉴定其为山柰酚。

化合物 V:黄色粉末(甲醇),盐酸-镁粉反应呈阳性。mp 313~315 °C。与槲皮素对照品分别及混合点样,其薄层色谱 R_f 值一致,确定该化合物为槲皮素。

化合物 VI:黄色颗粒状晶体(甲醇),薄层喷硫酸乙醇溶液加热显黄色,盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。mp 231~232 °C, ¹H-NMR (DM-SO-d₆) δ: 7.59 (1H, d, J=2.5 Hz, H-2'), 7.58 (1H, dd, J=8.5, 2.5 Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, J=8.5 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J=2.5 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J=2.5 Hz, H-6), 5.47 (1H, d, J=7.0 Hz, H-1'), 3.09~3.65 (6H, m, sugar protons)。¹³C-NMR (DM-SO-d₆) δ: 177.6 (C-4), 164.6 (C-7), 161.4 (C-5), 156.5 (C-9), 156.3 (C-2), 148.6 (C-4'), 145.0 (C-3'), 133.5 (C-3), 121.7 (C-1'), 121.3 (C-6'), 116.3

(C-5'), 115.4 (C-2'), 104.0 (C-10), 101.1 (C-1''), 98.9 (C-6), 93.7 (C-8), 77.6 (C-5''), 76.6 (C-3''), 74.3 (C-2''), 70.1 (C-4''), 61.1 (C-6'')。其光谱数据与文献报道^[4]相符,故鉴定该化合物为槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 VII:黄色针状晶体(甲醇),盐酸-镁粉反应呈阳性,三氯化铁反应呈阳性。mp 171~173 °C。UV λ_{max}^{EtOH} (nm): 266, 327。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 12.62 (5-OH), 10.86 (7-OH), 10.18 (4'-OH), 8.04 (2H, d, J=9.0 Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, J=9.0 Hz, H-3', 5'), 6.43 (1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 5.46 (1H, d, J=7.5 Hz, H-1''), 3.08~3.58 (6H, m, sugar protons)。¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ: 177.4 (C-4), 164.0 (C-7), 161.2 (C-5), 159.9 (C-4'), 156.3 (C-2), 156.2 (C-9), 133.2 (C-3), 130.8 (C-2', 6'), 120.8 (C-1'), 115.0 (C-3', 5'), 104.0 (C-10), 100.8 (C-1''), 98.6 (C-6), 93.6 (C-8), 77.4 (C-5''), 76.4 (C-3''), 74.2 (C-2''), 69.9 (C-4''), 60.8 (C-6'')。其光谱数据与文献报道^[4]相符,故鉴定该化合物为山柰酚-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 VIII:黄色粉末(甲醇),薄层色谱喷三氯化铝乙醇溶液在紫外(365 nm)下呈黄色荧光,盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。mp 185~186 °C。其光谱数据与文献报道^[5]相符,故鉴定该化合物为芸香苷。

化合物 IX:白色粉末(甲醇), Molish 反应呈阳性, Liebermann-Burchard 反应呈阳性,与 β-胡萝卜素对照品分别及混合点样,其薄层色谱 R_f 值一致,确定该化合物为 β-胡萝卜素。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1997.
- [2] Zhao Y M. *The Practical Handbook of Natural Product-Phenylpropanoids* (实用天然产物手册-苯丙素) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [3] Xiao C H. *Chemistry of Chinese Medicine* (中药化学) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 2002.
- [4] Phytochemistry Laboratory in Shanghai Institute of Materia Medica. Chinese Academy of Science. *Handbooks of Flavonoids as the structural Identification* (黄酮体化合物鉴定手册) [M]. Beijing: Science Press, 1981.
- [5] Chen D C. *The Handbook of Chemical Standard Sample of Traditional Chinese Drug* (中药化学标准品手册) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2000.