

- side from *Lonicera angustifolia* [J]. *Fitoterapia*, 2000, (71): 420-424.
- [6] Koichi M, Junko A, Masao K. Caeruleosides a and b, bisiridoid glucosides from *Lonicera caerulea* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(1): 111-114.
- [7] Atsuko I, Naoko O, Eri K, et al. Secoiridoid glucosides from *Strychnos spinose* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68: 1434-1436.

## 半枝莲化学成分的研究

仲浩, 薛晓霞, 姚庆强\*

(山东省医学科学院药物研究所, 山东 济南 250062)

**摘要:**目的 研究半枝莲 *Scutellaria barbata* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱及制备高效液相色谱等手段分离纯化, 通过理化常数测定结合光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从半枝莲中分离得到20个化合物, 已鉴定其中17个化合物, 其中10个为黄酮类化合物。分别鉴定为:  $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, I)、对羟基苯甲醛(4-hydroxybenzaldehyde, II)、苯甲酸(benzoic acid, III)、胡萝卜苷(daucosterol, IV)、肉桂酸(cinnamic acid, V)、绿原酸(chlorogenic, VI)、香草酸(vanillic acid, VII)、汉黄芩素(wogonin, VIII)、槲皮素(queretin, IX)、芹菜素(apigenin, X)、黄芩素(baicalin, XI)、柚皮素(naringenin, XII)、木犀草素(luteolin, XIII)、野黄芩苷(scutellarin, XIV)、黄芩苷(baicalin, XV)、木犀草素-7-O- $\beta$ D-葡萄糖苷(luteolin-7-O- $\beta$ D-glucopyranoside, XVI)、芹菜素-7-O- $\beta$ D-葡萄糖苷(apigenin-7-O- $\beta$ D-glucopyranoside, XVII)。结论 化合物III、V~VII、IX、XVI均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 半枝莲; 化学成分; 黄酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)01-0021-03

半枝莲别名并头草、狭叶韩信草, 为唇形科黄芩属植物半枝莲 *Scutellaria barbata* D. Don 的干燥全草。性辛、平, 具有清热解毒, 散瘀, 止血定痛等功效, 用于治疗癌症、肝炎、咽喉肿痛、痢疾、尿道炎等疾病。其主要化学成分为黄酮、多糖、有机酸、甾醇等。为进一步开发利用其资源, 笔者对该植物进行了系统分离, 得到20个化合物, 鉴定了其中17个结构, 分别为:  $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, I)、对羟基苯甲醛(4-hydroxybenzaldehyde, II)、苯甲酸(benzoic acid, III)、胡萝卜苷(daucosterol, IV)、肉桂酸(cinnamic acid, V)、绿原酸(chlorogenic, VI)、香草酸(vanillic acid, VII)、汉黄芩素(wogonin, VIII)、槲皮素(queretin, IX)、芹菜素(apigenin, X)、黄芩素(baicalin, XI)、柚皮素(naringenin, XII)、木犀草素(luteolin, XIII)、野黄芩苷(scutellarin, XIV)、黄芩苷(baicalin, XV)、木犀草素-7-O- $\beta$ D-葡萄糖苷(luteolin-7-O- $\beta$ D-glucopyranoside, XVI)、芹菜素-7-O- $\beta$ D-葡萄糖苷-7 (apigenin-7-O- $\beta$ D-glucopyranoside, XVII)。

### 1 仪器与材料

X4型显微熔点测定仪; Nicolet 670型红外光谱仪, KBr压片; Agilent Trap VL型质谱仪; Bruker

A vance 600型核磁共振仪; Agilent 1100制备液相色谱仪。柱层析用硅胶及薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产; 大孔树脂HPD-100为沧州宝恩化工有限公司生产, 所用试剂均为分析纯。药材购自济南药材站并鉴定为 *S. barbata* D. Don。

### 2 提取与分离

半枝莲全草20 kg 切碎, 用5倍量95%乙醇回流提取3次, 减压回收溶剂, 浸膏以水混悬, 分别用石油醚、三氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得到极性不同的4个部位。经各种柱色谱反复分离纯化结合制备液相, 由石油醚部位得3个化合物(I~III), 氯仿部位得4个化合物(IV~VII), 醋酸乙酯部位得6个化合物(VIII~XII), 正丁醇部位得4个化合物(XIV~XVII)。

### 3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶(石油醚), mp 140~141, 相对分子质量 414。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 423 (OH), 2 867, 1 465, 1 381。TLC 的 Rf 值均与  $\beta$ -谷甾醇对照品一致, 混合熔点不下降, 故化合物 I 鉴定为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 II: 白色针晶(氯仿-甲醇), mp 115~118; ESI-MS、IR、 $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  光谱数据

\* 收稿日期: 2007-03-16

作者简介: 仲浩, 男, 硕士。E-mail: ZH2613@sina.com

\* 通讯作者 姚庆强 E-mail: yqingqiang@yahoo.com

与文献对照完全一致<sup>[1]</sup>, 确定化合物 II 为对羟基苯甲醛。

化合物 III: 白色片状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 123~125。ESIMS, <sup>13</sup>C-NMR 数据与文献对照基本一致<sup>[2]</sup>, 故鉴定化合物 III 为苯甲酸。

化合物 IV: 白色无定形粉末, mp 295~297, 与胡萝卜苷对照品混合熔点不下降, TLC 的 R<sub>f</sub> 值与对照品一致。

化合物 V: 白色针状结晶(醋酸乙酯), mp 132~133。相对分子质量为 148。溴兰反应阳性。根据其 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 光谱数据并参照文献报道<sup>[3,5]</sup>, 鉴定化合物 V 为肉桂酸。

化合物 VI: 无色针状结晶(氯仿), mp 210~213。ESIMS (*m/z*): 377 (M + Na)<sup>+</sup>, 355 (M + H)<sup>+</sup>, 353 (M - H)<sup>-</sup>, 相对分子质量 354。<sup>1</sup>H-NMR (DM SO) δ 6.14 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-2), 7.41 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-3), 显示有反式烯烃存在, 6.76 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5), 7.03 (1H, dd, *J* = 8.3, 2.0 Hz, H-6), 7.16 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2) 示苯环有 1, 3, 4-三取代。2.02 (4H, m, H-2, 6), 3.55 (1H, dd, *J* = 7.3, 3.6 Hz, H-4), 4.81 (2H, m, H-3, 5), 5.07, 5.52, 3.92 为鸡纳酸羟基的吸收峰。<sup>13</sup>C-NMR: 73.6 (C-1), 37.3 (C-2), 71.0 (C-3), 70.5 (C-4), 68.1 (C-5), 36.3 (C-6), 125.7 (C-1), 115.9 (C-2), 145.7 (C-3), 148.5 (C-4), 115.1 (C-5), 121.5 (C-6), 145.1 (C-3), 115.1 (C-2), 165.9 (C-1), 175.1 (COOH), 经与文献对照<sup>[4, 14, 15]</sup>, 推断化合物 VI 为 3-(3, 4-二羟基肉桂酰)鸡纳酸, 即绿原酸。

化合物 VII: 白色针状结晶(氯仿), mp 212~213。ESIMS, <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 波谱数据与文献对照<sup>[5]</sup>, 推断为对羟基间甲氧基苯甲酸, 即香草酸。

化合物 VIII: 黄色针状结晶(丙酮), mp 203。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1, 参照文献报道<sup>[6]</sup>, 确定为 5, 7-二羟基-8-甲氧基黄酮, 即汉黄芩素。

化合物 IX: 黄色针状结晶(乙醇), mp 314。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1。ESIMS, <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 波谱数据与参考文献对照确定为 5, 7, 3, 3', 4'-五羟基黄酮<sup>[7]</sup>, 即槲皮素。

化合物 X: 淡黄色针状结晶(丙酮-甲醇), mp 345~350。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1。ESIMS, <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 波谱数据与参考文献对照<sup>[8]</sup>, 确定为 5, 7, 4'-三羟基黄酮, 即芹菜素。

化合物 XI: 黄色针状结晶(氯仿-甲醇), mp 274~278。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1。ESIMS,

<sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 波谱数据与参考文献对照<sup>[6]</sup>, 确定为 5, 6, 7-三羟基黄酮, 即黄芩素。

化合物 XII: 无色针状结晶(丙酮), mp 254~260。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1, ESIMS, <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 波谱数据与参考文献对照<sup>[9]</sup>, 确定为柚皮素。

化合物 XIII: 黄色针状结晶(氯仿-甲醇), mp 328~330。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1, ESIMS, <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 波谱数据与参考文献对照<sup>[10]</sup>, 确定为木犀草素。

表 1 化合物 VIII~XIII 的 <sup>13</sup>C-NMR 光谱数据

Table 1 <sup>13</sup>C-NMR Data of compounds VIII~XIII

碳位	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
2	163.2	146.9	164.3	162.8	78.6	164.3
3	105.2	135.9	103.0	104.4	42.1	103.0
4	182.2	176.0	181.9	182.0	196.6	181.8
5	156.4	156.3	157.5	146.8	163.6	157.4
6	99.3	98.3	99.0	129.2	96.9	99.0
7	157.6	164.0	163.9	153.5	156.8	164.0
8	127.9	93.5	94.1	93.9	95.1	94.0
9	149.8	160.9	161.6	149.7	163.1	161.6
10	103.9	103.2	103.8	104.1	101.9	103.8
1	129.4	122.1	121.3	130.8	129.0	121.6
2	126.5	115.2	128.6	126.2	128.5	113.5
3	129.4	145.2	116.1	129.0	115.3	145.9
4	132.3	147.8	161.3	131.8	157.8	149.9
5	129.4	115.7	116.1	129.0	115.3	116.2
6	126.5	120.1	128.6	126.2	128.5	119.1
OCH <sub>3</sub>	61.2					

化合物 XIV: 黄色针状结晶(甲醇), mp 235 (以上变暗)。ESIMS (*m/z*): 463 (M + H)<sup>+</sup>, 阴离子检测 461 (M - H)<sup>-</sup>。相对分子质量为 462。<sup>1</sup>H-NMR (DM SO) δ 12.75 (1H, s, 5-OH), 10.40 (1H, s, 6-OH), 8.63 (1H, s, 4-OH), 7.94 (2H, dd, *J* = 8.9, 2.8 Hz, H-2, 6), 6.96 (1H, s, H-8), 6.94 (2H, dd, *J* = 8.9 Hz, H-2, 8, 3, 5), 6.76 (1H, s, H-3)。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 2。以上波谱数据与参考文献对照<sup>[11]</sup>, 确定为野黄芩苷。

化合物 XV: 淡黄色粉末(甲醇), mp 223~225。ESIMS (*m/z*): 447 (M + H)<sup>+</sup>; 445 (M - H)<sup>-</sup>。相对分子质量为 446。<sup>1</sup>H-NMR (DM SO) δ 12.59 (1H, s, 5-OH), 8.68 (1H, s, 6-OH), 8.08 (2H, m, H-3, 5), 7.61 (3H, m, H-2, 4, 6), 7.05 (1H, s, H-3), 7.01 (1H, s, H-8), 5.30 (1H, s, 葡萄糖醛酸的端基氢信号)。<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 2。以上波谱数据与参考文献对照<sup>[6]</sup>, 确定为黄芩苷。

化合物 XVI: 棕黄色粉末(甲醇), mp 230~231。ESIMS (*m/z*): 449 (M + H)<sup>+</sup>; 447 (M - H)<sup>-</sup>。相对分子质量为 448。<sup>1</sup>H-NMR (DM SO) δ

12.99 (1H, s, 5-OH), 10.03 (1H, s, 4-OH), 9.43 (1H, s, 3-OH), 7.45 (1H, dd,  $J = 8.3, 2.2$  Hz, H-6), 7.42 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-2), 6.90 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5), 6.78 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.76 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6),  $^{13}\text{C-NMR}$  数据见表2。以上波谱数据与参考文献对照<sup>[12, 13]</sup>, 确定为木犀草素-7-O- $\beta$ D-葡萄糖苷。

表2 化合物 XIV~ XVII 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据

Table 2  $^{13}\text{C-NMR}$  Data of compounds XIV- XVII

碳位	XIV	XV	XVI	XVII	碳位	XIV	XV	XVI	XVII
2	161.4	163.7	164.6	164.2	3	116.3	129.3	145.9	115.8
3	102.7	106.3	103.3	103.0	4	149.2	132.2	150.1	161.0
4	182.5	182.7	182.1	181.9	5	116.3	129.3	113.7	115.8
5	147.0	146.9	161.3	161.3	6	128.6	126.5	119.3	128.5
6	130.6	130.8	99.7	99.7	1	100.0	100.0	100.0	99.7
7	164.2	151.4	163.1	162.9	2	72.9	72.9	73.2	69.4
8	93.7	93.9	94.8	94.7	3	75.4	75.4	77.3	76.3
9	151.1	149.4	157.1	156.8	4	71.4	71.5	69.7	69.4
10	106.0	104.9	105.5	105.2	5	75.6	75.6	76.5	77.1
1	121.4	131.0	121.5	120.9	6	170.2	170.2	60.7	60.5
2	128.6	126.5	113.7	128.6					

化合物 XVII: 亮黄色结晶(甲醇), mp 230~231。分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ , ESI-MS ( $m/z$ ): 433 ( $\text{M} + \text{H}$ )<sup>+</sup>, 887 ( $2\text{M} + \text{Na}$ )<sup>+</sup>, 431 ( $\text{M} - \text{H}$ )<sup>-</sup>, 863 ( $2\text{M} - \text{H}$ )<sup>-</sup>, 相对分子质量为432。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DM SO}$ )  $\delta$  12.97 (1H, s, 5-OH), 10.41 (1H, s, 4-OH), 7.95 (2H, dd,  $J = 8.8, 2.0$  Hz, H-2, 6), 6.93 (2H, dd,  $J = 8.8, 2.0$  Hz, H-3, 5), 6.88 (1H, s, H-3), 6.83 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz), 6.44 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 5.16 (1H, d,  $J = 4.9$  Hz, H-1)。 $^{13}\text{C-NMR}$  数据见表2。以上波谱数据与参考文献对照<sup>[15]</sup>, 确定为芹菜

素-7-O- $\beta$ D-葡萄糖苷。

致谢: 本研究在山东省现代医用药物与技术实验室完成。核磁共振图谱由山东大学药学院任健、马斌老师代测。质谱数据由山东省医学科学院药物所刘拥军老师协助测定。

参考文献:

- [1] 苑辉卿, 阎明涛, 韦兴光, 等. 红藻头红化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2001, 36(12): 806-808.
- [2] 龚运淮. 天然有机化合物的 $^{13}\text{C}$ 核磁共振化学位移[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1985.
- [3] 陈德昌. 中药化学对照品工作手册[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1999.
- [4] 凌云, 鲍燕燕, 朱莉莉, 等. 蒲公英化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 1997, 32(10): 584-586.
- [5] 李永梅, 王天志, 王志雷. 细毡毛忍冬花蕾化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(1): 45-47.
- [6] 相婷, 吴立军, 董梅, 等. 西南忍冬化学成分的研究(I)[J]. 中国药物化学, 1998, 8(1): 44-45.
- [7] 果德安, 刘治安, 楼之岑. 中药防风化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 1992, 1(2): 81-83.
- [8] 张中朋, 杨中林, 唐登峰, 等. 地蚕化学成分的分离与鉴定[J]. 中成药, 2004, 26(12): 1052-1053.
- [9] 尚明英, 蔡少青, 韩健, 等. 中药胡芦巴的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 1988, 23(10): 614-616.
- [10] 田菁, 赵毅民, 栾新慧. 马鞭草化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(4): 268-269.
- [11] 冯育林, 徐丽珍, 杨世林, 等. 蜀葵花的化学成分研究(I)[J]. 中草药, 2005, 36(11): 1610-1612.
- [12] 于德全. 分析化学手册[M]. 第5分册. 北京: 人民卫生出版社, 1986.
- [13] 张人伟, 张元玲, 王杰生, 等. 灯盏花黄酮类成分的分离鉴定[J]. 中草药, 1988, 19(5): 7-9.
- [14] 周宏雷, 袁久荣. 中华苦苣菜化学成分的研究[J]. 中草药, 1996, 27(5): 267-268.
- [15] 贾凌云, 孙启时, 黄顺旺. 滁菊花中黄酮类化学成分的分离与鉴定[J]. 中国药物化学杂志, 2003, 13(3): 159-161.

## 菱蒿叶的黄酮类成分研究

张健<sup>1,2</sup>, 孔令义<sup>2\*</sup>

(1. 苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123; 2. 中国药科大学天然药物化学教研室, 江苏 南京 210038)

摘要: 目的 为阐明菱蒿的有效成分, 对其叶进行了系统的化学成分研究。方法 乙醇提取, 石油醚脱脂, 大孔树脂、硅胶柱色谱分离。结果 分离得到12个黄酮类化合物, 经光谱方法分别鉴定为雷杜辛黄酮醇(retusine, I)、阿亚黄素(ayanin, II)、木犀草素-4, 7-二甲醚(4, 7-dimethyluteolin, III)、柯伊利素(chrysoerid, IV)、芹菜素(apigenin, V)、木犀草素(luteolin, VI)、3, 4, 5, 7-四羟基二氢黄酮(3, 4, 5, 7-tetrahydroxyflavanone, VII)、山柰素(kaempferol, VIII)、槲皮素(quercetin, IX)、芹菜素-7-O- $\beta$ D-葡萄糖苷(apigenin-7-O- $\beta$ D-glucoside, X)、木犀草素-7-O- $\beta$ D-葡萄糖苷(luteolin-7-O- $\beta$ D-glucoside, XI)、芦丁(rutin, XII)。结论 其中化合物I、II、VI~ X为首次从该植物中分离得到。Fe<sup>2+</sup>半胱氨酸诱发肝微粒体脂质过氧化方法测定单体化合物的抗氧化活性强度为IX

\* 收稿日期: 2007-05-25

作者简介: 张健(1975-), 女, 苏州大学药学院副教授。

\* 通讯作者 孔令义 Tel: (025) 85391289 Fax: (025) 85301528 E-mail: lykong@jlonline.com