

(20), 11-diene。而文献报道的化合物^[8]2 α , 13 α -dihydroxy-9 α , 10 β -diacetoxy-5 α -cinnamyltaxa-4 (20), 11-diene 由于没有采用二维核磁技术, 其¹³C-NMR 及¹H-NMR 的数据归属有很大出入, 笔者对其进行了纠正。

化合物 VI: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{20} + 10.0^\circ$ (CHCl₃, *c* 0.10)。FAB-MS, ¹H-NMR 和¹³C-NMR 波谱数据与文献报道的 5-decinnamoyltaxus pine D 数据一致^[11], 推测该化合物为 5-decinnamoyltaxus pine D。

参考文献:

- [1] Balogh E, Kingston D G I. The taxane diterpenoids [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62: 1448-1472.
- [2] Pamer V S, Jha A, Bish K S, et al. Constituents of yew trees [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50: 1267-1304.
- [3] Shen Y C, Lin Y S, Cheng Y B, et al. Novel taxane diterpenes from *Taxus sumatrana* with the first C-21 taxane ester [J]. *Tetrahedron*, 2005, 61: 1345-1352.
- [4] Morita H, Machida I, Hirasawa Y, et al. Taxezopidines M and N, taxoids from the Japanese Yew, *Taxus cuspidata* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68: 935-937.
- [5] Shi Q W, Cao C M, Gu J S, et al. Four new epoxy taxanes from needles of *Taxus cuspidata* [J]. *Nat Prod Res*, 2006, 20: 172-179.
- [6] Appendino G. The phytochemistry of the yew tree [J]. *Nat Prod Rep*, 1995, 12: 349-360.
- [7] Shi Q W, Kiyota H. New natural taxane diterpenoids from *Taxus* species since 1999 [J]. *Chem Biodivers*, 2005, 2: 1597-1623.
- [8] Zhang Z P, Jia Z J. Taxanes from *Taxus chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30: 2345-2348.
- [9] Chen Y, Kingston D G I. Isolation and structure elucidation of new taxoids from *Taxus brevifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57: 1017-1021.
- [10] Yue Q, Fang Q C, Liang X T, et al. Rearranged taxoids from *Taxus yunnanensis* [J]. *Planta Med*, 1995, 61: 375-377.
- [11] Zamir L O, Zhang J Z, Wu J H, et al. Five novel taxanes from *Taxus canadensis* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62: 1268-1273.

蒲黄化学成分研究

张淑敏¹, 曲桂武¹, 解飞霞¹, 邱鹰昆^{1,2}, 王培培^{2*}

(1. 山东省天然药物工程技术研究中心, 山东 烟台 264003; 2. 烟台大学, 山东 烟台 264003)

摘要:目的 研究蒲黄的化学成分。方法 采用聚酰胺及硅胶柱色谱法进行分离, 并运用波谱学方法对分得的成分进行结构鉴定。结果 分离并鉴定出 9 个黄酮类化合物, 分别为柚皮素(I)、异鼠李素(II)、泡桐素(III)、槲皮素(IV)、香蒲新苷(V)、异鼠李素-3-O-芸香糖苷(VI)、异鼠李素-3-O-新橙皮糖苷(VII)、槲皮素-3-O-(2^G- α L-鼠李糖基)-芸香糖苷(VIII)及山柰酚-3-O-新橙皮糖苷(IX)。结论 泡桐素为首次从蒲黄中分离得到的已知化合物。

关键词: 蒲黄; 黄酮; 泡桐素

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)03-0350-03

蒲黄为香蒲科植物水烛香蒲 *Typha angustifolia* L.、东方香蒲 *T. orientalis* Presl 或同属植物的干燥花粉, 又名蒲花、水烛花粉。蒲黄为临床常用中药, 具有活血化瘀、止血镇痛、通淋的功效。其化学成分主要有异鼠李素、槲皮素、黄酮苷等化合物^[1]。本实验在对东方香蒲蒲黄的进一步研究中, 共分离得到 9 个黄酮类化合物, 经理化及核磁解析确定其结构分别为柚皮素(I)、异鼠李素(II)、泡桐素(III)、槲皮素(IV)、香蒲新苷(V)、异鼠李素-3-O-芸香糖苷(VI)、异鼠李素-3-O-新橙皮糖苷(VII)、槲皮素-3-O-(2^G- α L-鼠李糖基)-芸香糖苷(VIII)及山柰酚-3-O-新橙皮糖苷(IX)。其中泡桐素为首次从蒲黄中分离得到的已知化合物。

1 实验部分

1.1 药用植物: 购自烟台市药材站, 产地为山东, 由烟台大学药学院生药室徐本明副教授鉴定为东方香蒲 *T. orientalis* Presl 的花粉。

1.2 仪器与材料: PE Mariner ES-TOF; AV 400 核磁共振仪; 高效薄层色谱硅胶板 HG F₂₅₄ 和柱色谱硅胶(100~200目), 青岛海洋化工厂; 聚酰胺树脂, 常州广成塑料有限公司生产; 试剂均为分析纯。

1.3 提取与分离: 取东方香蒲花粉 500 g, 加 10 倍量 75% 乙醇超声处理 3 次, 每次 30 min。合并乙醇提取液, 滤过, 减压浓缩至适当体积(约 1 000 mL 左右), 低温放置过夜, 滤过。沉淀用适量 10% 乙醇(用 10% NaOH 调至 pH 8)溶解后上柱床体积为 1 000 mL 的

* 收稿日期: 2007-10-22

作者简介: 张淑敏(1966-), 女, 药物化学硕士, 研究方向为天然活性物质的研究与开发。E-mail: zhangshumin@luye-pharm.com

聚酰胺柱, 分别用 25%、40%、70%、90% 乙醇(用 10% NaOH 调至 pH 8)洗脱, 分部收集各部分洗脱液, 65 °C 减压浓缩干燥, 残渣用适量甲醇溶解, 低温放置经多次重结晶, 得化合物 I ~ IV。

滤过后上清液用水饱和正丁醇萃取 5 次, 每次用量与水溶液等量; 合并正丁醇液, 减压干燥后按 1 : 20 的比例加入适量硅胶拌匀, 装柱, 用氯仿-甲醇-甲酸 (4 : 4 : 0.1) 洗脱, 用硅胶板 HG F₂₅₄ 检测, 展开剂为醋酸乙酯-丙酮-甲酸-水 (5 : 3 : 0.5 : 1), 合并相同部分, 分别 60 °C 减压浓缩至干, 残渣用适量甲醇溶解, 低温放置经多次重结晶, 得化合物 V ~ IX。

2 结构鉴定

化合物 I: 白色针状结晶(甲醇), 溶于乙醇、乙醚和苯, 几乎不溶于水。盐酸-镁粉反应呈鲜红色, 硼氢化钠反应呈紫红色, 醋酸镁反应呈蓝绿色荧光, 说明该化合物可能为二氢黄酮类化合物。ESI-MS m/z : 273 ($M^+ + H$), 180 ($M^+ - B$ 环 + H), 153 ($A_1^+ + H$), 121 ($B_3^+ + H$)。 1H -NMR 与 ^{13}C -NMR 谱数据与文献报道基本一致^[4], 故确定为 4', 5, 7-三羟基黄酮, 即柚皮素。

化合物 II: 淡黄色针状结晶, 微溶于水, 易溶于碱性溶液。ESI-MS m/z : 316 ($M^+ + H$), 301 ($M^+ - CH_3$), 287 ($M^+ - CHO$), 273 ($M^+ - CH_3 - CHO$)。 1H -NMR 与 ^{13}C -NMR 谱数据与文献报道基本一致^[5], 故确定为异鼠李素。

化合物 III: 无色针状结晶(乙醇), mp 105~106 °C, 易溶于丙酮、氯仿, 难溶于乙醚、石油醚, 可溶于甲醇、乙醇, 不溶于水。ESI-MS 给出其准分子离子峰, m/z 371 ($M^+ + H$), 由 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 可知分子中含 C 原子 20 个, H 原子 18 个, 其余的原子可能为 7 个 O, 因而推断分子式为 C₂₀H₁₈O₇, 计算得出其不饱和度为 12。该化合物的 1H -NMR 谱中, 低场出现 δ 6.93 (1H, d, $J = 1.4$ Hz), 6.91 (1H, brs), 6.81~6.87 (3H, 3 个氢信号重叠), 6.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz), 6 个芳香氢信号, 从其峰形可以推断属于 2 组 2, 5, 6-取代苯环上的质子信号。根据其化学位移位于相对低场, 推断两个苯环均含有 2 个氧取代基。 δ 5.97 (2H, s) 及 5.95 (2H, s) 的信号应当分别属于与两个氧原子相连的 sp^3 杂化亚甲基质子, 即 2 组 -OCH₂O-基团。 δ 4.82 (1H, d, $J = 5.0$ Hz) 的信号属于 -CH-CH₂O-, 而 δ 4.79 (1H, s) 的信号则为与季碳、氧相连的次甲基质子。分子中还有两个与手性碳相连的亚甲基信号: δ 4.49 (1H, dd, $J = 9.2, 6.2$ Hz) 和 3.81 (1H, dd, $J = 9.2, 8.1$ Hz) 及 4.02 (1H,

d, $J = 9.4$ Hz) 与 3.88 (1H, d, $J = 9.4$ Hz), 其中前者与次甲基相连, 后者与季碳相连。 δ 3.02 (1H, m) 的质子信号为非连氧次甲基信号。结合 ^{13}C -NMR 可知分子中有一个活泼质子信号, 1.81 (1H, s), 根据化学位移推测为醇 OH。在该化合物的 ^{13}C -NMR 芳香区可以找到两组苯环的信号, 其中 δ 147~148 区域有 4 个, 为 4 个连氧的苯环碳信号, δ 106~108 区域同样有 4 个信号, 属于连氧取代基邻位碳。 δ 101 信号有 2 个, 为 1H -NMR 中解析的 2 组 -OCH₂O-基团。 ^{13}C -NMR 中的其余信号均能与 1H -NMR 解析的结构相对应。经文献检索, 化合物 III 的波谱数据与泡桐素的波谱数据一致^[2, 3], 故鉴定为泡桐素 (paulownin), 为首次从蒲黄中提取到的已知化合物。

化合物 IV: 黄色针晶, 溶于乙醇、乙酸, 不溶于水。ESI-MS m/z : 302 ($M^+ + H$), 274 ($M^+ - CO$), 153 ($A_1^+ + H$)。 1H -NMR 与 ^{13}C -NMR 谱数据与文献报道基本一致^[4], 故确定为槲皮素。

化合物 V: 浅黄色无定形粉末, 易溶于水、甲醇, 可溶于乙醇; 盐酸-镁粉反应呈桔红色; 钼盐试验呈鲜黄色, 加柠檬酸黄色退去; Molish 反应出现棕色环。以上说明化合物 V 可能为黄酮类化合物, 且有 5-OH, 为糖苷。ESI-MS m/z : 771 ($M^+ + H$), 625 ($M^+ -$ 鼠李糖基 + H), 478 ($M^+ - 2 \times$ 鼠李糖基 + H), 317 ($M^+ - 2 \times$ 鼠李糖基-葡萄糖基 + H)。酸水解液经纸色谱检出有 L-鼠李糖和 D-葡萄糖, 与 ESI-MS 中 625 及 317 的碎片峰相吻合; 1H -NMR 与 ^{13}C -NMR 谱数据与文献报道一致^[5]。故确定为异鼠李素-3-O-(2'- α L-鼠李糖基)- α L-鼠李糖 (1 $\rightarrow$ 6)- β D-葡萄糖苷, 即香蒲新苷 (typhaneoside)。

化合物 VI: 黄色结晶性粉末(醋酸乙酯), 易溶于水、甲醇, 溶于乙醇, 微溶于丙酮。盐酸-镁粉反应呈桔红色。ESI-MS m/z : 625 ($M^+ + H$), 479 ($M^+ -$ 鼠李糖基 + H), 317 ($M^+ -$ 鼠李糖基-葡萄糖基 + H)。 1H -NMR 与 ^{13}C -NMR 谱数据与文献报道基本一致^[4, 5], 故确定为异鼠李素-3-O-芸香糖苷。

化合物 VII: 黄色棱晶, 易溶于水、甲醇, 溶于乙醇, 微溶于丙酮。盐酸-镁粉反应呈红色。ESI-MS m/z : 625 ($M^+ + H$), 479 ($M^+ -$ 鼠李糖基 + H), 317 ($M^+ -$ 鼠李糖基-葡萄糖基 + H)。 1H -NMR 与 ^{13}C -NMR 谱数据与文献报道基本一致^[5], 故确定为异鼠李素-3-O-新橙皮糖苷。

化合物 VIII: 黄色棱晶, 易溶于水、甲醇, 可溶于乙醇, 微溶于丙酮。盐酸-镁粉反应呈红色。ESI-MS

表1 化合物Ⅲ的¹H-NMR与¹³C-NMR谱数据
(CD₃OD, J /Hz)

Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR Data of compound Ⅲ
(CD₃OD, J /Hz)

位置	¹³ C-NMR	¹ H-NMR
1	129.19	
2	108.16	6.93 d (1.4); 6.91 brs
3	147.83	6.81~6.87, 重叠; 6.79 d (8.0)。
4	148.07	为2组2,5,6-取代苯环上质子信号
5	108.49	
6	120.10	
7	87.40	4.79 s
8	91.60	
9	71.64	4.02 d (9.4) 3.88 d (9.4)
10	101.20	
OH		1.81 s
OCH ₂ O-		5.95 s
1'	134.56	
2'	106.85	
3'	147.23	
4'	147.97	
5'	107.41	
6'	119.76	
7'	85.77	4.82 d (5.0)
8'	60.60	3.02 m
9'	74.78	4.49 dd (9.2, 6.2) 3.81 dd (9.2, 8.1)
10'	101.07	
OCH ₂ O-		5.97 s

m/z : 757 ($M^+ + H$), 611 ($M^+ - \text{鼠李糖基} + H$), 465 ($M^+ - 2 \times \text{鼠李糖基} + H$), 303 ($M^+ - 2 \times \text{鼠李糖基} - \text{葡萄糖基} + H$)。¹H-NMR与¹³C-NMR谱数据与文献报道基本一致^[5], 故确定为槲皮素-3-O-(2^G-α-L-鼠李糖基)-芸香糖苷。

化合物IX: 浅黄色簇晶, 易溶于水、甲醇, 溶于乙醇。盐酸-镁粉反应呈红色。ES/MS m/z : 595 ($M^+ + H$), 449 ($M^+ - \text{鼠李糖基} + H$), 287 ($M^+ - \text{鼠李糖基} - \text{葡萄糖基} + H$)。¹H-NMR与¹³C-NMR谱数据与文献报道基本一致^[5], 故确定为山柰酚-3-O-新橙皮糖苷。

参考文献:

[1] 文红梅, 王业盈, 彭国平, 等. HPLC法测定蒲黄中总黄酮的含量[J]. 现代中药研究与实践, 2006, 20(3): 41-44.
[2] Ishibashi F, Hayashima M, Okazaki M, et al. Improved procedure for the enantiometric synthesis of 1-hydroxy laccetoxy-2, 6-diaryl-3, 7-dioxabicyclo [3.3.0] octane lignans: total syntheses of (+)-paulownin, (+)-phrymarin I and (+)-phrymarin II. [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2001, 65(1): 29-34.
[3] Agrawal P K, Thakur R S. ¹³C-NMR Spectroscopy of lignan and neolignan derivatives [J]. Magn Reson Chem, 1985, 23(6): 21.
[4] 廖矛川, 刘永澄, 肖培根. 蒙古香蒲宽叶香蒲和长苞香蒲花粉的黄酮类化合物的研究[J]. 植物学报, 1989, 31(12): 939-947.
[5] 刘斌, 陆蕴和. 东方香蒲花粉化学成分的研究[J]. 中国药理学杂志, 1998, 33(10): 587-590.

敬告读者

《中草药》杂志编辑部尚存部分过刊合订本, 包括: 1974-1975年、1976年、1979年、1985-1994年(80元/年)、1995-1997年(110元/年)、1998年(120元/年)、1999年(135元/年)、2000年(180元/年)、2001-2003年(200元/年)、2004年(220元/年)、2005年(260元/年)、2006年(280元/年)、2007年(280元/年)。1996年增刊(50元)、1997年增刊(45元)、1998年增刊(55元)、1999年增刊(70元)、2000年增刊(70元)、2001年增刊(70元)、2002年增刊(65元)、2003年增刊(65元)、2004年增刊(65元)、2005年增刊(65元)、2006年增刊(65元)、2007年增刊(65元)。欢迎订购。订阅者请直接与《中草药》杂志编辑部联系。

电话: (022) 27474913 23006821

传真: (022) 23006821

E-mail: zcyzzbjb@tjipr.com