

灰毡毛忍冬花蕾的化学成分研究

陈雨^{1,2}, 冯煦^{1*}, 贾晓东¹, 董云发¹, 梁敬钰², 王鸣¹, 孙洁¹

(1. 江苏省中国科学院植物研究所/南京中山植物园 江苏省药用植物研究开发中心, 江苏南京 210014;

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 研究灰毡毛忍冬花蕾的化学成分。方法 应用溶剂萃取及柱色谱方法分离灰毡毛忍冬花蕾的化学成分, 通过波谱技术鉴定化合物的结构。结果 从灰毡毛忍冬花蕾中分离得到7个化合物, 其中1个单萜类成分、2个香豆素类成分、1个三萜皂苷类成分、3个黄酮类成分, 分别为(2E,6E)-3,7-二甲基-8-羟基八二烯-1-O-β-D-葡萄糖苷(I)、6-甲氧基香豆素-7-O-β-D-葡萄糖苷(东莨菪苷)(II)、香豆素-7-O-β-D-葡萄糖苷(茵芋苷)(III)、齐墩果酸皂苷元-28-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-6)-O-β-D-吡喃葡萄糖酯(IV)、异鼠李素-3-O-β-D-葡萄糖苷(V)、山柰酚-3-O-β-D-葡萄糖苷(VI)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷(VII)。结论 化合物I~V为首次从忍冬属中分得。

关键词: 灰毡毛忍冬; 三萜皂苷; 香豆素苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)06-0823-03

灰毡毛忍冬 *Lonicera macranthoides* Hand.-Mazz. 为忍冬科忍冬属植物, 具有清热解毒、抗菌消炎的功效, 在中医临床及民间广泛应用于痈肿疔疮、喉痹、丹毒、热毒血痢、风热感冒、温热发病等疾病的治疗。2005年版《中国药典》收载, 将其与红腺忍冬、华南忍冬一同列入山银花项下。为了阐明灰毡毛忍冬花蕾的药效物质基础, 并为其质量控制和开发利用提供依据, 本实验对其进行了化学成分研究。前文^[1,2]报道了从中分离鉴定的13个皂苷类成分。本文报道另7个化合物, 其中化合物I~V为首次从忍冬属中分得。

1 仪器与材料

核磁共振光谱用Bruker AV-300、AV-500型核磁共振光谱仪测定(TMS内标), 熔点用X4型数字显示显微熔点测定仪测定, ESI-MS在Agilent 1100 LC/MSD SL上测定, LABCONCO(freeze dry system/LYPH LOCK® 4.5)冷冻干燥仪。柱色谱材料为硅胶H(Merck)、RP-C₁₈(YMC; 12 nm)及Sephadex LH-20(Amersham Biosciences)。灰毡毛忍冬于2003年6月采自湖南隆回县, 经江苏省中国科学院植物研究所袁昌齐研究员鉴定, 标本现存放于江苏省中国科学院植物研究所药用植物研究开发中心。

2 提取与分离

灰毡毛忍冬干燥花蕾38 kg在本所中试工厂用适量90%乙醇回流提取浓缩得浸膏, 取其中一半的浸

膏依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。取萃取所得正丁醇部分30 g用硅胶柱分段、脱色, 流动相依次为氯仿-甲醇(5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1), 甲醇。其中氯仿-甲醇(4:1)部分经反复反相柱分离及凝胶柱纯化得到单体化合物I(7 mg)、II(5 mg)、III(6 mg)、IV(6 mg)、V(10 mg)、VI(8 mg)、VII(20 mg)。

3 结构鉴定

化合物I: 白色油状物(冻干), ESI-MS(*m/z*): 355.3 [M+Na]⁺, 相对分子质量为332, 结合¹H-NMR、¹³C-NMR谱数据推断分子式为C₁₆H₂₉O₇。¹H-NMR(CD₃OD, 300 MHz)*δ*: 1.65(3H, s, H-9), 1.70(3H, s, H-10), 2.10(2H, br. t, H-4), 2.19(2H, br. t, H-5), 3.91(2H, s, H-8), 4.28(1H, d, *J*=7.8 Hz, H-1'), 示苷键为β构型), 5.39(1H, m, H-2), 5.40(1H, m, H-6)。¹³C-NMR(CD₃OD, 300 MHz)*δ*: 141.6(C-3), 136.3(C-7), 126.1(C-6), 121.8(C-2), 102.7(C-1'), 78.2(C-3'), 78.0(C-5'), 75.2(C-2'), 71.7(C-4'), 68.9(C-8), 66.3(C-1), 62.8(C-6'), 40.3(C-4), 26.9(C-5), 16.4(C-10), 13.7(C-9)。综合各光谱数据及与文献对比鉴定化合物为(2E,6E)-3,7-二甲基-8-羟基八二烯-1-O-β-D-葡萄糖苷^[3]。

化合物II: 白色粉末(冻干), 紫外灯下具强烈蓝色荧光, mp 211~213 °C(甲醇), ESI-MS (*m/z*): 355.3 [M+H]⁺, 相对分子质量为354, 结合¹H-NMR、¹³C-NMR谱数据推断分子式为C₁₆H₁₈O₉。

¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz) δ: 7.95 (1H, d, J=9.6 Hz, H-4), 7.29 (1H, s, H-8), 7.16 (1H, s, H-5), 6.32 (1H, d, J=9.6 Hz, H-3), 5.60 (1H, d, J=7.8 Hz, H-1', 示苷键为β构型), 3.81 (3H, s, OMe)。
¹³C-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz) δ: 160.3 (C-2), 149.9 (C-7), 148.8 (C-9), 145.9 (C-6), 143.9 (C-4), 113.2 (C-3), 112.2 (C-10), 109.9 (C-5), 103.1 (C-8), 99.7 (C-1'), 77.0 (C-3'), 76.7 (C-5'), 73.0 (C-2'), 69.6 (C-4'), 60.6 (C-6'), 56.1 (OCH₃)。综合各光谱数据及与文献对比鉴定为东莨菪苷^[4]。

化合物Ⅲ:白色粉末(冻干),紫外灯下具强烈蓝色荧光,mp 206~207℃(甲醇),ESI-MS (m/z): 325.3 [M + H]⁺, 相对分子质量为324,结合¹H-NMR、¹³C-NMR谱数据推断分子式为C₁₅H₁₆O₈。
¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz) δ: 7.64 (1H, d, J=9.3 Hz, H-4), 7.12 (1H, d, J=8.0 Hz, H-5), 7.07 (1H, br. s, H-8), 6.95 (1H, m, H-6), 6.25 (1H, d, J=9.3 Hz, H-3), 5.75 (1H, d, J=7.0 Hz, H-1', 示苷键为β构型)。
¹³C-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz) δ: 160.7 (C-2), 160.7 (C-7), 155.5 (C-10), 144.4 (C-4), 129.6 (C-5), 115.6 (C-6), 114.9 (C-3), 114.9 (C-9), 103.3 (C-8), 102.7 (C-1'), 77.2 (C-3'), 76.7 (C-5'), 73.3 (C-2'), 69.6 (C-4'), 60.6 (C-6')。综合各光谱数据及与文献对比鉴定为茵芋苷^[5]。

化合物Ⅳ:无色针晶(甲醇),TLC 香草醛-浓硫酸试液加热显紫红色,放置后变蓝。mp 198~200℃, Molish 反应和 Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS (m/z): 803.5 [M+Na]⁺, 相对分子质量为780,结合¹H-NMR、¹³C-NMR谱数据推断分子式为C₄₂H₆₈O₁₃。
¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ: 0.87, 0.88, 0.93, 1.02, 1.12, 1.25 和 1.26 (3H, s, 7×CH₃), 分别为齐墩果酸皂苷元母核的7个甲基信号, 6.30 (1H, d, J=8.1 Hz, H-1'), 5.05 (1H, d, J=7.8 Hz, H-1")为两个糖端基质子信号。
¹³C-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ: 176.5 (C-28), 144.2 (C-13), 122.6 (C-12), 105.3 (C-1"), 95.7 (C-1'), 78.7 (C-3'), 78.5 (C-3"), 78.4 (C-3, 5"), 78.0 (C-5'), 75.2 (C-2"), 73.9 (C-2'), 71.5 (C-4"), 70.9 (C-4'), 69.4 (C-6'), 62.7 (C-6"), 55.9 (C-5), 48.3 (C-9), 47.2 (C-17), 46.4 (C-19), 42.3 (C-14), 41.8 (C-18), 40.0 (C-8), 39.4 (C-4), 39.0 (C-1), 37.4 (C-10), 34.1 (C-21), 33.2 (C-7), 33.1 (C-29), 32.6 (C-22), 31.0 (C-20), 28.8 (C-23), 28.3 (C-15), 28.2 (C-2), 26.1 (C-27), 23.9 (C-11), 23.6 (C-30), 23.5 (C-

16), 19.4 (C-6), 16.5 (C-26), 16.4 (C-24), 15.7 (C-25)。综合各光谱数据及与文献对比鉴定化合物为齐墩果酸皂苷元-28-O-β-D-吡喃葡萄糖基(1-6)-O-β-D-吡喃葡萄糖酯^[6]。

化合物Ⅴ:黄色粉末(甲醇),TLC 喷 AlCl₃ 乙醇液,紫外(365 nm)下显黄色荧光,盐酸-镁粉反应阳性,Molish 反应阳性,提示该化合物为黄酮苷类化合物。mp 202~203℃,ESI-MS (m/z): 479.3 [M + H]⁺, 相对分子质量为478,结合¹H-NMR、¹³C-NMR 谱数据推断分子式为C₂₂H₂₂O₁₂,
¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz) δ: 8.00 (1H, d, J=2.1 Hz, H-2'), 7.49 (1H, dd, J=2.1, 8.4 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, J=8.4 Hz, H-5'), 6.45 (1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 5.50 (1H, d, J=7.5 Hz, H-1", 糖端基质子, 示苷键为β构型), 3.83 (3H, s, -OCH₃)。
¹³C-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz) δ: 177.3 (C-4), 164.0 (C-7), 161.2 (C-5), 156.3 (C-9), 156.2 (C-2), 149.3 (C-4'), 146.8 (C-3'), 132.9 (C-3), 122.0 (C-1'), 121.0 (C-6'), 115.1 (C-5'), 113.4 (C-2'), 103.9 (C-10), 100.7 (C-1"), 98.6 (C-6), 93.6 (C-8), 77.4 (C-5"), 76.4 (C-3"), 74.1 (C-2"), 69.9 (C-4"), 60.8 (C-6"), 55.6 (-OCH₃)。综合各光谱数据及与文献对比鉴定为异鼠李素-3-O-β-D-葡萄糖苷^[7]。

化合物Ⅵ:黄色粉末(甲醇),TLC 喷 AlCl₃ 乙醇液,紫外(365 nm)下显黄色荧光,盐酸-镁粉反应阳性,Molish 反应阳性,提示该化合物为黄酮苷类化合物。mp 180~181℃,ESI-MS (m/z): 449.3 [M + H]⁺, 相对分子质量为448,结合¹H-NMR、¹³C-NMR 谱数据推断分子式为C₂₁H₂₀O₁₁。
¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz) δ: 12.62 (1H, s, OH-5), 10.81 (1H, br. s, OH-7), 10.15 (1H, br. s, OH-4'), 8.05 (2H, dd, J=2.9, 9.6 Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, dd, J=2.9, 9.6 Hz, H-3', 5'), 6.42 (1H, d, J=2.1 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J=2.1 Hz, H-6), 5.45 (1H, d, J=7.5 Hz, H-1", 糖端基质子, 示苷键为β构型)。
¹³C-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz) δ: 177.4 (C-4), 164.1 (C-7), 161.2 (C-5), 159.8 (C-4'), 156.3 (C-9), 156.2 (C-2), 133.1 (C-3), 130.8 (C-2', 6'), 120.8 (C-1'), 115.0 (C-3', 5'), 103.9 (C-10), 100.8 (C-1"), 98.6 (C-6), 93.6 (C-8), 77.5 (C-5"), 76.4 (C-3"), 74.1 (C-2"), 69.9 (C-4"), 60.6 (C-6")。综合各光谱数据及与文献对比鉴定为山柰酚-3-O-β-D-葡萄糖苷^[8]。

化合物VII:黄色粉末(甲醇),TLC喷 AlCl_3 乙醇液,紫外(365 nm)下显黄色荧光,盐酸-镁粉反应阳性,Molish反应阳性,提示该化合物为黄酮苷类化合物。 mp 190~191 °C。ESI-MS (m/z): 465.3 [M+H]⁺, 相对分子质量为464, 结合¹H-NMR、¹³C-NMR谱数据推断分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ 。¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz) δ : 12.63 (1H, s, OH-5), 10.80 (1H, br. s, OH-7), 6.19 (1H, d, J =1.6 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, J =1.6 Hz, H-8), 6.84 (1H, d, J =8.9 Hz, H-5'), 7.57 (2H, m, H-2', 6'), 5.45 (1H, d, J =7.1 Hz, H-1"), 糖端基质子, 示苷键为 β 构型)。¹³C-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz) δ : 177.4 (C-4), 164.0 (C-7), 161.2 (C-5), 156.2 (C-2), 156.2 (C-9), 148.4 (C-4'), 144.7 (C-3'), 133.3 (C-3), 121.5 (C-6'), 121.1 (C-1'), 116.2 (C-5'), 115.1 (C-2'), 103.9 (C-10), 100.8 (C-1"), 98.6 (C-6), 93.4 (C-8), 77.5 (C-5"), 76.4 (C-3"), 74.1 (C-2"), 69.9 (C-4"), 60.6 (C-6")。

综合各光谱数据及与文献对比鉴定为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷^[9]。

参考文献:

- [1] 贾晓东, 冯 熙, 董云发. 灰毡毛忍冬中皂苷类成分的研究 [J]. 中草药, 2007, 38(10): 1452-1455.
- [2] Chen Y, Feng X, Jia X D, et al. Triterpene glucosides from Lonicera [J]. Chem Nat Compa, 2008, 44(1): 39-43.
- [3] Sekiya Y, Mizuno Y, Yamamoto Y, et al. Isolation of some glucosides as Aroma Precursors from ginger [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 1999, 63(2): 384-389.
- [4] 王梦月, 卫莹芳, 李晓波. 草麻抗风湿活性部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(9): 1301-1303.
- [5] 刘玉明, 梁光义, 徐必学. 苗族药马蹄金化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(1): 15-16.
- [6] Shao Y, Zhou B N, Lin L Z, et al. Steryunnanosides F and G: Two New Triterpenoid saponins from Aster yunnanensis [J]. Planta Med, 1995, 61(5): 446-449.
- [7] 赖高雄, 胡之壁, 宋纯清. 小粒吴茱萸的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(1): 28-29.
- [8] 陈君, 许小方, 柴光云. 灰毡毛忍冬花蕾的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(5): 347-351.
- [9] 许小方, 李会军, 李萍. 灰毡毛忍冬花蕾的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(1): 45-48.

滇黄精的化学成分研究(Ⅱ)

李晓^{1,2}, 来国防³, 王易芬^{2*}, 张保国¹, 罗士德²

(1. 河南大学药学院, 河南 开封 475001; 2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204; 3. 云南省食品药品检验所, 云南 昆明 650011)

摘要:目的 对滇黄精 *Polygonatum kingianum* 根茎的化学成分进行研究。方法 利用正相硅胶柱色谱、葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 等手段进行分离纯化, 并通过¹H-NMR、¹³C-NMR、MS 等波谱技术鉴定结构。结果 分离鉴定了 11 个化合物, 其中 6 个黄酮类、3 个甾体类、1 个吲哚哩嗪酮类、1 个果糖, 分别为 3-丁氧甲基-5,6,7,8-四氢-8-吲哚哩嗪酮(I), 2',7-二羟基-3',4'-二甲氧基异黄烷(I), 异甘草素(II)、新异甘草苷(IV)、(6aR,11aR)-10-羟基-3,9-二甲氧基紫檀烷(V), 2',7-二羟基-3',4'-二甲氧基异黄烷苷(VI)、新甘草苷(VII)、正丁基- β -D-呋喃果糖苷(VIII)、棕榈酸-3 β -谷甾醇酯(IX)、 β -谷甾醇(X)和胡萝卜苷(XI)。结论 化合物 IV、VI、VII 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 滇黄精; 百合科; 吲哚哩嗪酮; 黄酮; 异黄酮

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2008)06-0825-04

滇黄精 *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl. 是百合科黄精属植物, 黄精属全世界共有 50 多个种, 我国就有 31 种, 主要供观赏和药用。该属植物主要化学成分为黄精多糖、薯蓣皂苷、毛地黄糖苷、黄酮类、生物碱、醌类、木脂素和氨基酸等^[1]。其中前人对黄精、湖北黄精和玉竹研究较多。滇黄精主要分布于广西、四川、贵州、云南等省区, 是常用中药

黄精的代用品之一, 其根状茎味甘、性平, 有补脾润肺、益气养阴的功能, 主要用于治疗体虚乏力、心悸气短、肺燥干咳、糖尿病等。李兴从等^[2]从滇黄精水溶性部位中分离到甾体皂苷类化合物; 据报道该植物中还含有大量的果糖^[3]。本研究组曾对滇黄精脂溶性部位化学成分进行了研究, 从中分离得到了部分黄酮类化合物^[4]及吲哚哩嗪酮类化合物^[5]。为了

收稿日期: 2007-12-21

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(2006C0045Q)

作者简介: 李晓(1983-), 女, 河南武陟人, 硕士研究生, 研究方向为中药质量标准及新药研究。

Tel: (0871)5223097 E-mail: xiaoxiao_8283@yahoo.com.cn

* 通讯作者 王易芬

灰毡毛忍冬花蕾的化学成分研究

作者: 陈雨, 冯煦, 贾晓东, 董云发, 梁敬钰, 王鸣, 孙浩
作者单位: 陈雨(江苏省中国科学院植物研究所/南京中山植物园, 江苏省药用植物研究开发中心, 江苏, 南京, 210014; 中国药科大学, 天然药物化学教研室, 江苏, 南京, 210038), 冯煦, 贾晓东, 董云发, 王鸣, 孙浩(江苏省中国科学院植物研究所/南京中山植物园, 江苏省药用植物研究开发中心, 江苏, 南京, 210014), 梁敬钰(中国药科大学, 天然药物化学教研室, 江苏, 南京, 210038)
刊名: 中草药 [ISTIC PKU]
英文刊名: CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS
年, 卷(期): 2008, 39(6)
被引用次数: 7次

参考文献(9条)

1. 贾晓东;冯煦;董云发 灰毡毛忍冬中皂苷类成分的研究[期刊论文]-中草药 2007(10)
2. Chen Y;Feng X;Jia X D Triterpene glucosides from Lonicera[外文期刊] 2008(01)
3. Sekiwa Y;Mizuno Y;Yamamoto Y Isolation of some glucosides as Aroma Precursors from ginger[外文期刊] 1999(02)
4. 王梦月;卫莹芳;李晓波 莜麻抗风湿活性部位的化学成分研究[期刊论文]-中草药 2006(09)
5. 刘玉明;梁光义;徐必学 苗族药马蹄金化学成分的研究[期刊论文]-天然产物研究与开发 2003(01)
6. Shao Y;Zhou B N;Lin L Z Sterylunnanosides F and G:Two New Triterpenoid saponins from Aster yunnanensis[外文期刊] 1995(05)
7. 饶高雄;胡之璧;宋纯清 小粒吴茱萸的化学成分研究[期刊论文]-天然产物研究与开发 2004(01)
8. 陈君;许小方;柴光云 灰毡毛忍冬花蕾的化学成分[期刊论文]-中国天然药物 2006(05)
9. 许小方;李会军;李萍 灰毡毛忍冬花蕾的化学成分[期刊论文]-中国天然药物 2006(01)

本文读者也读过(3条)

1. 陈君, 许小方, 柴兴云, 李萍, CHEN Jun, XU Xiao-Fang, CHAI Xing-Yun, LI Ping 灰毡毛忍冬花蕾的化学成分[期刊论文]-中国天然药物 2006, 4(5)
2. 刘丹, 夏琳琳 山银花化学成分研究[期刊论文]-黑龙江科技信息 2007(24)
3. 贾晓东, 冯煦, 董云发, 赵兴增, 王鸣, 赵友谊, 孙浩, JIA Xiao-dong, FENG Xu, DONG Yun-fa, ZHAO Xing-zeng, WANG Ming, ZHAO You-yi, SUN Hao 灰毡毛忍冬中皂苷类成分的研究[期刊论文]-中草药 2007, 38(10)

引证文献(7条)

1. 张建海, 冯彬彬, 徐晓玉, 姚永红 优化施肥效应模型对山银花产量和品质的影响[期刊论文]-西南农业学报 2013(4)
2. 陈雨, 赵友谊, 吴双, 王鸣, 冯煦, 梁敬钰 灰毡毛忍冬花蕾水溶性化学成分研究[期刊论文]-中药材 2012(2)
3. 刘雄, 高建德, 赵磊 太白杜鹃的化学成分研究[期刊论文]-中草药 2009(11)
4. 时静, 杨敬芝, 李创军, 张东明 圆锥绣球化学成分研究[期刊论文]-中国中药杂志 2010(22)
5. 张彬锋, 俞桂新, 王峰涛 钩吻非生物碱类化学成分研究[期刊论文]-中国中药杂志 2009(18)
6. 粟时颖, 郑兴, 廖端芳 山银花研究进展[期刊论文]-南华大学学报(医学版) 2009(6)
7. 王乐飞, 王晓静, 唐文照, 杨成见 椿皮化学成分研究[期刊论文]-食品与药品 2010(3)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200806008.aspx