

实验结果表明,育亨宾树皮中总生物碱总提取率为3%。从总生物碱中鉴定出12种化合物,占提取物总量的94.48%。相对质量分数在5%以上的有4种,占总生物碱的84.92%。其中分别为育亨宾、 α -育亨宾、 β -育亨宾以及异育亨宾,占提取物的质量分数分别为61.06%、9.31%、8.31%和6.24%。同时鉴别出萝巴新和柯楠碱分别占1.11%和0.30%。由结果可以看出在育亨宾提取物中大多为生物碱类化合物,并分离鉴定出8种生物碱。实验结果为建立育亨宾树皮的指纹图谱、质量标准以及合理开发育亨宾资源奠定了一定的基础。

本实验采用1%酸水提取,运用D001离子交换树脂进行分离,得到的总生物碱达到60%以上,该方法适合于育亨宾树皮中总生物碱的提取。气相色谱过程中毛细管柱固定相对挥发性成分分离的出峰数目、出峰时间及峰重叠程度影响较大^[6]。本实验采用DB-5MS色谱柱为非极性柱,对生物碱类有很好的

分离效果,可以将育亨宾树皮中总生物碱中易挥发且热稳定性成分有效分离,与质谱联用得到药材组分结构信息,结合标准色谱图和谱库中化合物质谱图,分析并确定出育亨宾药材脂溶性部分的化合物组成。此方法简便易行,结果分析准确可靠,可为育亨宾树皮的研究提供参考。

参考文献:

- [1] Morales A. Yohimbine in erectile dysfunction; the facts [J]. *Int J Impot Res*, 2000.
- [2] Lang W J, Gershon S. Effects of psychoactive drugs on yohimbine induced responses in conscious dogs [J]. *Arch Int Pharmacodyn Ther*, 1963, 142: 457-472.
- [3] Leboeuf M, Cave A, Mangeney P, et al. Alkaloids of *Pausinystalia macroceras* [J]. *Planta Med*, 1981, 41(4): 374-378.
- [4] 吴玖涵, 聂凌. 气相色谱-质谱联用技术在我国中药研究中的应用 [J]. *解放军药学报*, 2002, 18(2): 95-97.
- [5] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [6] Adams R P. Identification of essential oils components by gas chromatography/quadrupole mass spectroscopy [M]. Illinois: Global Cosmetic Industry, 2001.

降香中黄酮类化学成分研究

郭丽冰, 王 蕾*

(广东药学院中药学院, 广东 广州 510006)

降香是豆科植物降香檀 *Dalbergia odorifera* T. Chen 的树干和根的干燥心材, 为我国传统中药。具行气活血、止痛、止血之功效, 多用于脘腹疼痛, 肝郁胁痛, 胸痹刺痛, 跌扑损伤, 外伤出血, 常与其他活血化瘀药配伍用于心血管疾病的治疗。降香中主要含有挥发油和黄酮类成分, 降香檀药材中总黄酮的质量分数为2.51%~5.82%。日本学者对降香中的黄酮类成分进行了较为深入地研究。国内目前对降香的化学成分研究大多集中在挥发油, 对其黄酮类成分的研究报道不多。为了阐明其药效物质基础, 笔者对降香行气止痛、活血止血有效部位进行了药理筛选, 发现醋酸乙酯部位为有效部位^[1], 本实验对该部位进行了化学成分研究, 从中分离得到8个化合物, 经理化常数与波谱数据鉴定, 并与文献对照, 确定为异甘草素(I)、洪都拉斯黄檀素乙(II)、柚皮素(III)、山姜素(IV)、北美圣草素(V)、甘草素(VI)、芒

柄花素(VII)和 β -谷甾醇(VIII), 其中化合物III~V均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

核磁共振谱用AVANCE AV 400 超导核磁共振谱仪测定(TMS内标); FAB-MS用ZAB-HS双聚焦磁质谱仪测定; 紫外光谱用UV-2450紫外可见分光光度计测定(日本岛津); 柱色谱硅胶(100~200目, 200~300目)及薄层色谱硅胶G均为青岛海洋化工厂产品。降香药材购于广州致信中药饮片有限公司, 经广东药学院中药学院李淑渊教授鉴定为豆科植物降香檀 *Dalbergia odorifera* T. Chen 的树干干燥心材。除药材提取用工业乙醇外, 其他试剂均为分析纯。

2 提取与分离

降香药材4 kg, 用70%乙醇5倍量回流提取3次, 合并提取液, 减压回收乙醇, 浓缩液加少量水分

收稿日期: 2008-02-23

基金项目: 广东省中医药局资助项目(1060038)

作者简介: 郭丽冰(1965-), 女, 广东汕头人, 副教授, 硕士生导师, 主要从事中药化学成分研究与开发。

Tel: (020)39352179 E-mail: xiaobing_12@yahoo.com.cn

* 通讯作者 王 蕾 广东药学院2005级药物化学硕士研究生

散后依次以石油醚(60~90℃)、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取,各萃取液分别回收溶剂浓缩至浸膏。将醋酸乙酯部位浸膏(170 g)进行成分分离,经反复硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇梯度洗脱,析出物用溶剂反复重结晶,得化合物 I (100 mg)、Ⅰ (450 mg)、Ⅱ (1.2 g)、Ⅳ (14 mg)、V (480 mg)、Ⅵ (35 mg)、Ⅶ (20 mg)、Ⅷ (50 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 橙黄色簇晶(MeOH), mp 199.2~201.6℃。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 368(强), 296 sh, 加入甲醇钠后带 I 向长波移动63 nm, 示为4-羟基查尔酮, 紫外光谱数据见表1。¹H-NMR(DMSO- d_6) δ : 13.58(1H, s, 2'-OH), 10.65(1H, s, 4'-OH), 10.11(1H, s, 4-OH), 8.15(1H, d, J =9.0 Hz, H-6'), 7.75(1H, d, J =15.0 Hz, H- β), 7.73(2H, d, J =6.3 Hz, H-2, 6), 7.71(1H, d, J =15.0 Hz, H- α), 6.82(2H, d, J =8.4 Hz, H-3, 5), 6.38(1H, dd, J =8.7, 2.4 Hz, H-5'), 6.26(1H, d, J =2.4 Hz, H-3'); ¹³C-NMR(DMSO- d_6) δ : 192.3(C=O), 166.2(C-4'), 165.5(C-2'), 160.7(C-4), 145.1(C- β), 133.4(C-6'), 131.8(C-2, 6), 126.4(C-1), 117.9(C- α), 116.7(C-3, 5), 113.6(C-1'), 109.1(C-5'), 103.3(C-3')。以上数据与文献报道的异甘草素(isoliquiritigenin)一致^[2]。

化合物 Ⅰ: 无色片晶(CHCl_3); mp 184.3~

表1 化合物 I~Ⅷ、V 在甲醇中及加指示剂后紫外光谱数据

Table 1 UV Spectrum data of compounds I~Ⅷ and V in MeOH and after adding indicator

试剂	I	Ⅰ	Ⅱ	V
MeOH	368, 296 sh	312, 276	326 sh, 289	466, 381, 289
NaOMe	431, 329	334, 285 sh, 251	324, 245	445, 324, 247 sh
AlCl ₃	415, 381, 313	311, 276	376, 309	457, 307
AlCl ₃ /HCl	419, 378 sh, 312	311, 276	374, 308	424, 308
NaOAc	387, 333	322, 277	324, 284 sh	387, 324, 289 sh
NaOAc/H ₃ BO ₃	373, 307 sh	314, 277	324, 284 sh	408, 328 sh, 289

化合物 Ⅳ: 无色针晶(CHCl_3), mp 222.1~222.9℃。FAB-MS m/z (%): 271[M+H], 相对分子质量为270, 结合¹H-NMR、¹³C-NMR谱数据推断分子式为C₁₆H₁₄O₄。¹H-NMR(DMSO- d_6) δ : 10.53(1H, s, 7-OH), 7.43(5H, m, H-2', 3', 4', 5', 6'), 6.07(1H, d, J =2.0 Hz, H-8), 6.00(1H, d, J =2.4 Hz, H-6), 5.48(1H, dd, J =12.0, 2.8 Hz, H-2), 3.74(3H, s, 5-OMe), 2.98(1H, dd, J =16.4, 12.4 Hz, H-3), 2.62(1H, dd, J =12.0, 2.8 Hz, H-3)。¹³C-NMR(DMSO- d_6) δ : 187.2(C=O), 164.3(C-7), 163.9(C-5), 162.1(C-9), 139.1(C-1'), 128.4(C-3', 5'), 128.2(C-4'), 126.3(C-2', 6'), 104.5(C-

186.6℃。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 312, 276, 紫外光谱数据见表1。¹H-NMR(DMSO- d_6) δ : 10.54(1H, s, 7-OH), 7.67(1H, d, J =8.8 Hz, H-5), 6.98(1H, d, J =8.4 Hz, H-6'), 6.58(1H, d, J =2.4 Hz, H-8), 6.52(1H, dd, J =8.4, 2.4 Hz, H-6), 6.48(1H, dd, J =8.4, 2.4 Hz, H-5'), 6.33(1H, d, J =2.0 Hz, H-3'), 4.46(2H, m, H-2), 4.15(1H, dd, J =11.6, 5.6 Hz, H-3), 3.75(3H, s, 2'-OMe), 3.72(3H, s, 4'-OMe)。¹³C-NMR(DMSO- d_6) δ : 190.3(C=O), 164.2(C-7), 163.2(C-9), 159.9(C-4'), 158.1(C-2'), 130.6(C-5), 128.9(C-6'), 116.1(C-1'), 113.9(C-10), 110.5(C-3'), 104.9(C-5'), 102.3(C-6), 98.8(C-8), 70.3(C-2), 55.6, 55.2(2×-OMe), 46.6(C-3)。以上光谱数据与文献报道的紫苜蓿酮(sativanone)一致^[3]。

化合物 Ⅱ: 淡黄色结晶(MeOH), mp 194.3~196.7℃; HCl-Mg 粉反应呈紫红色。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 326 sh, 289(主峰), 示为二氢黄酮(醇), 紫外光谱数据见表1。¹H-NMR(DMSO- d_6) δ : 12.14(1H, 6'), 6.79(2H, dd, J =17.2, 2.4 Hz, H-3', 5'), 5.88(2H, d, J =2.4 Hz, H-6, 8), 5.43(1H, dd, J =12.8, 2.8 Hz, H-2), 3.25(1H, dd, J =17.2, 12.8 Hz, H-3), 2.67(1H, dd, J =17.2, 3.2 Hz, H-3)。¹H-NMR谱数据与文献报道的柚皮素(naringenin)一致^[4]。

10), 95.6(C-6), 93.3(C-8), 77.9(C-2), 55.6(C-5-OMe), 44.8(C-3)。以上光谱数据与文献报道的山姜素(alpinetin)一致^[5]。

化合物 V: 黄色粉末(MeOH); mp 262.5~265.1℃; HCl-Mg 粉反应呈紫红色。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 466, 381, 289(主峰), 加入AlCl₃/HCl带Ⅰ红移19 nm, 示为5-羟基二氢黄酮(醇), 紫外光谱数据见表1。¹H-NMR(DMSO- d_6) δ : 12.13(1H, s, 5-OH), 10.75(1H, s, 7-OH), 9.04(1H, s, 3'-OH), 8.99(1H, s, 4'-OH), 6.87(1H, s, H-6'), 6.74(2H, s, H-2', 5'), 5.87(2H, d, J =3.2 Hz, H-6, 8), 5.37(1H, dd, J =12.4, 2.8 Hz, H-2), 3.18(1H, dd, J =16.8,

12.4 Hz, H-3), 2.67 (1H, dd, $J=16.8, 3.2$ Hz, H-3)。以上光谱数据与文献报道的北美圣草素(eriodictyol)一致^[6]。

化合物 VI: 白色针晶 (MeOH), mp 201~203 °C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 310, 277 (主峰), 紫外光下呈淡蓝色荧光。¹H-NMR (DMSO- d_6) δ : 10.65 (1H, s, 7-OH), 9.50 (1H, s, 4'-OH), 7.72 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5), 7.30 (2H, dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, H-3', 5'), 6.50 (1H, dd, $J=8.6, 2.4$ Hz, H-6), 6.35 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-8), 5.38 (1H, dd, $J=12.8, 2.6$ Hz, H-2), 3.06 (1H, dd, $J=17.0, 12.8$ Hz, H-3 β), 2.67 (1H, dd, $J=17.0, 3.0$ Hz, H-3 α), 以上数据与文献报道的甘草素(liquiritigenin)一致^[7]。

化合物 VII: 白色针晶 (MeOH), mp 244~246 °C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 300, 248 (主峰), 显示异黄酮特征吸收, 加入醋酸钠后带 I 红移 6 nm, 示有 7-羟基。¹H-NMR (DMSO- d_6) δ : 10.30 (1H, s, 7-OH), 8.05 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-5), 7.92 (1H, s, H-2), 7.45 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.88 (1H, dd, $J=8.7, 2.0$ Hz, H-

6), 6.80 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 3.80 (3H, s, OCH₃), 以上数据与文献报道的芒柄花素(formononetin)一致^[8]。

化合物 VIII: 白色针晶, mp 134~135 °C, Libermann-Burchard 反应阳性; 与对照品对照, R_f 值相同, 混合后熔点不下降, 鉴定该化合物为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

参考文献:

- [1] 郭丽冰, 黄丽容, 赵丽华, 等. 降香行气止痛、活血止血有效部位的药理筛选 [J]. 中药材, 2007, 30(6): 696-698.
- [2] 杨廷. Vc 银翘片中异甘草素二糖苷的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 法鉴定分析 [J]. 天津药学, 2005, 17(2): 18-19.
- [3] Jain A C, Nayyar N K. Synthesis of (±)-sativanone & (±)-dihydrodaidzein [J]. Indian J Chem, 1987, 26(B): 136-139.
- [4] 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室. 黄酮体化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [5] Ching A Y L, Tang S W, Sukari M A. Characterization of flavonoid derivatives from *Boesenbergia rotunda* (L.) [J]. Malays J Anal Sci, 2007, 11(1): 154-159.
- [6] Harborne J B, Mabry T J. The flavonoids, Advances in research [J]. London: Chapman and Halt Ltd, 1982.
- [7] 何 轶, 鲁 静, 林瑞超. 板蓝根化学成分研究 [J]. 中草药, 2003, 34(9): 777-778.
- [8] 李伟东, 阙毓铭. 刺果甘草化学成分的研究 [J]. 南京中医药大学学报, 2007, 16(4): 223-224.

地稔的化学成分研究

唐 迈¹, 廖宝珍², 林 媛³, 邓思珊³

(1. 福建卫生职业技术学院, 福建 福州 350101; 2. 福建中医学院, 福建 福州 350108;

3. 福建省医学科学研究所, 福建 福州 350001)

地稔为野牡丹科植物地稔 *Melastoma dodecandrum* Lour. 的全草。临床用于治疗高热、肿痛、咽喉肿痛、牙痛、赤白血痢疾、黄疸、水肿、痛经、崩漏、带下、疮疖、毒蛇咬伤等病症^[1]。现代临床研究报道将地稔制成制剂治疗消化道出血, 止血功效显著^[2]。另外有报道地稔有抗肿瘤、抗衰老、降血糖、调血脂、治疗急性肾盂肾炎等作用^[3]。因此, 笔者对地稔的化学成分进行了研究, 从地稔的乙醇提取物中经色谱分离及理化性质和波谱分析, 分离鉴定了 8 个化合物: 山奈酚(I)、木犀草素(II)、阿魏酸(III)、芦丁(IV)、苍术内酯 V(V)、槲皮素-3-O- β -葡萄糖苷(VI)、没食子酸(VII)、槲皮素(VIII)。其中化合物 IV 和化合物 V 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

熔点用 APA I 自动探针熔点分析仪测定。红外光谱用 Derkin-Elmer 683 型红外光谱仪测定 (KBr 压片), 紫外用 UV-300 紫外分光光度计测定, 核磁用 Unity-500 型核磁共振仪测定, 质谱用 Finnigan-MAT-312 型质谱仪测定, 荧光用 ZF-90 型暗箱式紫外透射仪测定。实验用薄层色谱、柱色谱硅胶及高效薄层板均为青岛海洋化工厂生产, 其他化学试剂均为分析纯。

药材为采自福州永泰县的野牡丹科植物地稔的全草, 原植物由福建中医学院黄哲远教授鉴定。

2 提取与分离

地稔全草 30 kg 用 80% 乙醇提取两次, 提取液

降香中黄酮类化学成分研究

作者: 郭丽冰, 王蕾
作者单位: 广东药学院中药学院, 广东广州, 510006
刊名: 中草药 **ISTIC PKU**
英文刊名: CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS
年, 卷(期): 2008, 39 (8)
被引用次数: 5次

参考文献(8条)

1. 郭丽冰, 黄丽容, 赵丽华 降香行气止痛、活血止血有效部位的药理筛选[期刊论文]-[中药材](#) 2007 (06)
2. 杨廷 Vc银翘片中异甘草素二糖苷的1H-NMR和13C-NMR法鉴定分析[期刊论文]-[天津药学](#) 2005 (02)
3. Jain A C, Nayyar N K Synthesis of (±)-sativanone & (±)-dihydrodaidzein 1987 (02)
4. 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室 黄酮体化合物鉴定手册 1981
5. Ching A Y L, Tang S W, Sukari M A Characterization of flavonoid derivatives from *Boesenbergia rotunda* (L.) 2007 (01)
6. Harhome J B, Mabry T J The flavonoides; Advances in research 1982
7. 何轶, 鲁静, 林瑞超 板蓝根化学成分研究[期刊论文]-[中草药](#) 2003 (09)
8. 李伟东, 阚毓铭 刺果甘草化学成分的研究[期刊论文]-[南京中医药大学学报](#) 2007 (04)

本文读者也读过(10条)

1. 毕和平, 宋小平, 韩长日, 徐雄, 张宏 降香檀叶挥发油成分的研究[期刊论文]-[中药材](#) 2004, 27 (10)
2. 葛发欢, 林秀仙, 黄晓芬, 谢健鸣, 李菁, 史庆龙 复方丹参降香的超临界CO₂萃取研究[期刊论文]-[中药材](#) 2001, 24 (1)
3. 姜爱莉, 孙利芹 降香抗氧化成分的提取及活性研究[期刊论文]-[精细化工](#) 2004, 21 (7)
4. 郭清泉, 宋启煌, 林淑英, GUO Qing-quan, SONG Qi-huang, LIN Shu-ying 超临界CO₂萃取降香叶中药用有效成分及与水蒸气蒸馏法比较研究[期刊论文]-[中华中医药学刊](#) 2008, 26 (4)
5. 李卓亚 香丹注射液中降香的研究[学位论文] 2009
6. 王文燕, 王靖, 张铁军 降香挥发油的指纹图谱研究[期刊论文]-[中草药](#) 2007, 38 (1)
7. 韩静, 唐星, 巴德纯 降香挥发油的理化性质研究[期刊论文]-[中医药学刊](#) 2004, 22 (7)
8. 张培成, 毋艳, 于德泉 海南黄檀化学成分研究[期刊论文]-[中国中药杂志](#) 2003, 28 (6)
9. 王书玉, 石任兵, 殷军, WANG Shu-yu, SHI Ren-bing, YIN Jun HPLC法测定降香中5种黄酮类成分的含量[期刊论文]-[北京中医药大学学报](#) 2008, 31 (2)
10. 姜爱莉, 孙丽芹, 邱会波 降香抗氧化成分的提取及其活性研究[期刊论文]-[中国油脂](#) 2004, 29 (1)

引证文献(5条)

1. 孙丽丽, 王蕾, 郭丽冰, 沈志滨 不同来源降香中柚皮素与异甘草素含量的高效液相色谱测定[期刊论文]-[时珍国医国药](#) 2010 (6)
2. 王辉, 梅文莉, 赵夏博, 戴好富 降香檀的化学成分与药理活性研究进展[期刊论文]-[中国民族民间医药](#) 2011 (10)
3. 杨志宏, 梅超, 何雪辉, 孙晓波 降香化学成分、药理作用及药代特征的研究进展[期刊论文]-[中国中药杂志](#) 2013 (11)
4. 李爱峰, 李晓鹏, 孙爱玲, 柳仁民, 吕慧 高速逆流色谱分离纯化草豆蔻中山姜素和小豆蔻明[期刊论文]-[中草药](#) 2011 (4)

5. 周吴萍. 阎柳娟. 容元平. 梁丹 中药降香研究概况[期刊论文]-安徽农业科学 2010(26)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200808011.aspx