

- [9] Okamoto Y, Yuqe E, Naqai Y, *et al*. Acutuminine, a new alkaloid from the leaves of *Menispermum dauricum* DC. [J]. *Tetrahedron Lett*, 1969, 24(5): 1933-1935
- [10] Pinho P M M, PinTo M M M, Kijjoa A. Protoberberine alkaloids from *Coscinium fenestratum* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 1403-1407
- [11] Hanaoka M, Hirasawa T, Cho W J, *et al*. Convenient synthesis of 2, 3, 9, 10-tetraoxygenated protoberberine alkaloids and their 13-methyl alkaloids [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(3): 399-404
- [12] 许翔红, 王峥涛, 余国冀, 等. 延胡索中生物碱成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2002, 33(6): 483-486

红绒毛羊蹄甲中的黄酮类成分

尚小雅^{1,2}, 李 帅¹, 王素娟¹, 杨永春¹, 石建功^{1*}

(1. 中国医学科学院 协和医科大学 药物研究所, 北京 100050; 2 北京联合大学 生物活性物质与功能食品北京市重点实验室, 北京 100083)

摘 要:目的 研究红绒毛羊蹄甲 *Bauhinia aurea* 的化学成分。方法 应用各种色谱技术进行分离纯化, 用 MS 和 NMR 分析确定化合物结构。结果 90% 乙醇提取, 从醋酸乙酯萃取物的不同部位分离得到 11 个化合物, 其中 3 个为黄酮苷元, 8 个为黄酮苷, 分别鉴定为白杨素(iv)、木犀草素(㉔)、芹菜素(㉕)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷(㉖)、槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷(㉗)、3,5,7-三羟基色原酮-3-O- α -L-鼠李糖苷(v)、白杨素-7-O- β -D-葡萄糖苷(x)、山柰素-3,7-二氧- α -L-双鼠李糖苷(㉙)、槲皮素-3,7-二氧- α -L-双鼠李糖苷(㉚)、槲皮素-3-O-(6'-没食子酰基)- β -D-葡萄糖苷(㉛)、槲皮素-3-O-(6'-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷(㉜)。结论 化合物㉔、㉕、v、x、㉛和㉜均为首次从羊蹄甲属植物中发现。

关键词: 豆科; 红绒毛羊蹄甲; 黄酮苷元; 黄酮苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)02-0196-04

豆科羊蹄甲属植物共包括 250 多种, 有灌木、藤蔓植物和小树, 主要分布在非洲、亚洲和拉丁美洲。多种植物用作传统药物, 有镇痛、抗糖尿病、抗感染、抗菌、收敛和利尿等作用^[1]。红绒毛羊蹄甲 *Bauhinia aurea* Levl. 分布于我国广西、四川、贵州、云南等地, 具有祛风除湿、通络止痛的功效, 主治风湿疼痛、鹤膝风、跌打损伤、肾炎、黄疸型肝炎等^[2]。迄今为止, 有关该属植物化学成分的报道很多, 但未见对红绒毛羊蹄甲化学成分的报道。前期研究对采自广西的红绒毛羊蹄甲的化学成分进行了较系统的研究, 已从中分离得到了多种化合物^[3,4], 对其进行深入研究后又分离得到 11 个化合物, 有 3 个黄酮苷元和 8 个黄酮苷, 其中 6 个化合物为首次从该属植物中发现。

1 仪器与材料

Inova 500 核磁共振仪; VGZAB-2F 质谱仪; Waters 600 高效液相色谱仪(Alltech 公司); Econosphere C₁₈ 半制备柱(5 μ m, 250 mm $\times$ 10 mm); Waters 2478 型检测器; CombiFlash(spl6X) 快速分离

用 RP-18 反相硅胶(43~60 μ m) 制备柱; Sephadex LH-20; HPD-100 型大孔树脂(河北沧州宝恩化工有限公司); 柱色谱硅胶 200~300 目(青岛海洋化工厂)和薄层色谱硅胶 GF₂₅₄60 型(青岛海洋化工厂)。

植物样品采自广西柳州, 经广西省柳州地区林业局龙光日工程师鉴定为红绒毛羊蹄甲 *Bauhinia aurea* Levl., 标本(N₀ 2002144)保存于中国医学科学院药物研究所植物标本室。

2 提取分离

干燥的红绒毛羊蹄甲茎枝 5 kg, 粉碎后用 90% 乙醇超声提取 3 次, 每次 2 h。提取液减压浓缩成浸膏后将其混悬于水中, 用醋酸乙酯萃取; 醋酸乙酯萃取物(286.5 g)进行硅胶柱色谱分离, 用石油醚-丙酮(20:1 $\rightarrow$ 丙酮)梯度洗脱, 从石油醚-丙酮(5:1)流份中得到化合物 iv 的粗品, 经 Sephadex LH-20 柱色谱氯仿-甲醇(2.5:1)纯化得到化合物 iv(21 mg); 石油醚-丙酮(2:1)流份得到化合物㉔和㉕的粗品, 经 Sephadex LH-20 柱色谱氯仿-甲醇(2:1)纯化得到化合物㉔(48 mg)和㉕(37 mg)。石油醚-

* 收稿日期: 2008-06-12

基金项目: 北京市科委 248 生物技术项目(9550214900)

作者简介: 尚小雅(1968—), 女, 副研究员, 硕士生导师, 博士, 研究方向为中草药和功能食品有效成分的基础和应用研究。

Tel: (010) 62004533-8109 Fax: (010) 62388927 E-mail: shangxiaoya@yahoo.com.cn

* 通讯作者 石建功 Tel: (010) 83154789 Fax: (010) 63017757 E-mail: shijg@imm.ac.cn

丙酮(1:2)流份得到化合物 ㉔和 ㉕的粗品,经 Sephadex LH-20 柱色谱氯仿-甲醇(1:1)和反相硅胶柱色谱(甲醇-水 30:70 $\rightarrow$ 65:35)纯化得到化合物 ㉔(36 mg)和 ㉕(89 mg)。丙酮流份经 Sephadex LH-20 柱色谱,氯仿-甲醇(1:1)纯化后分为3段(F₁~F₃),F₂经反相硅胶柱色谱,甲醇-水(20:80 $\rightarrow$ 50:50)梯度洗脱得到化合物 v(18 mg)、×(19 mg)、Ⅱ(350 mg)和 ㉖(21 mg);F₃经反相 HPLC 半制备柱色谱,甲醇-水(200:800)洗脱得到化合物 ㉗(16 mg)和 ㉘(13 mg)。

3 结构鉴定

化合物 iv: 浅黄色粉末, mp 280~282 °C。ESI-MS m/z : 253[$M-H$]⁻, 255[$M+H$]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ 6.23(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.53(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.97(1H, s, H-3), 7.60(3H, m, H-3', 4', 5'), 8.07(2H, br d, $J=8.0$ Hz, H-2', 6'), 12.83(1H, OH-5), 10.91(1H, OH-7); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ 163.2(G-2), 105.2(G-3), 181.8(G-4), 161.5(G-5), 99.0(G-6), 164.4(G-7), 94.1(G-8), 157.5(G-9), 104.0(G-10), 130.7(G-1'), 126.4(G-2', 6'), 129.1(G-3', 5'), 132.0(G-4')。以上数据与文献对照一致^[5], 故确定该化合物为白杨素。

化合物 ㉔: 浅黄色粉末, mp > 300 °C。ESI-MS m/z : 285[$M-H$]⁻, 287[$M+H$]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ 6.19(1H, d, $J=1.5$ Hz, H-6), 6.44(1H, d, $J=1.5$ Hz, H-8), 6.67(1H, s, H-3), 6.89(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.40(1H, d, $J=1.5$ Hz, H-2'), 7.42(1H, dd, $J=8.5, 1.5$ Hz, H-6'), 12.97(1H, OH-5), 10.81(1H, OH-7)。以上数据与文献对照一致^[6], 故确定该化合物为木犀草素。

化合物 ㉕: 黄色粉末, mp > 300 °C。ESI-MS m/z : 269[$M-H$]⁻。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ 6.19(1H, br s, H-6), 6.48(1H, br s, H-8), 6.78(1H, s, H-3), 6.93(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 7.93(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 12.96(1H, OH-5)。以上数据与文献对照一致^[7], 故确定该化合物为芹菜素。

化合物 ㉖: 黄色粉末, mp 225~228 °C。FAB-MS m/z : 465[$M+H$]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ 6.19(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.39(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.80(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.51(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.66(1H, dd,

$J=8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 12.62(1H, s, OH-5), 10.84(1H, s, OH-7), 5.37(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1''), 3.27~3.64(6H, m); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 156.2(G-2), 133.5(G-3), 177.5(G-4), 161.2(G-5), 98.6(G-6), 164.1(G-7), 93.5(G-8), 156.3(G-9), 103.9(G-10), 121.1(G-1'), 115.2(G-2'), 144.8(G-3'), 148.4(G-4'), 115.9(G-5'), 122.0(G-6'), 101.8(G-1''), 71.2(G-2''), 73.2(G-3''), 67.9(G-4''), 75.8(G-5''), 60.1(G-6'')。以上数据与文献对照一致^[7], 故确定该化合物为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖。

化合物 ㉗: 黄色粉末, mp 177~179 °C。FAB-MS m/z : 449[$M+H$]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ 6.12(1H, br s, H-6), 6.29(1H, br s, H-8), 6.84(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.23(1H, br d, $J=8.5$ Hz, H-6'), 7.26(1H, s, H-2'), 5.28(1H, br s, H-1''), 3.27~4.15(4H, m), 0.87(3H, d, $J=6.0$ Hz, CH₃); ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 158.5(G-2), 136.3(G-3), 179.7(G-4), 163.2(G-5), 99.8(G-6), 165.9(G-7), 94.7(G-8), 159.3(G-9), 105.9(G-10), 122.9(G-1'), 116.4(G-2'), 146.4(G-3'), 149.8(G-4'), 117.0(G-5'), 123.0(G-6'), 103.6(G-1''), 72.0(G-2''), 72.1(G-3''), 73.3(G-4''), 71.9(G-5''), 17.7(G-6'')。以上数据与文献对照一致^[8], 故确定该化合物为槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物 v: 白色粉末, mp 238~240 °C。FAB-MS m/z : 341[$M+H$]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ 6.15(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.27(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 8.05(1H, s, H-2), 5.27(1H, br s, H-1'), 4.08(1H, t, $J=2.0$ Hz, H-2'), 3.78(1H, dd, $J=2.0, 4.5$ Hz, H-3'), 3.40(1H, t, $J=4.5$ Hz, H-4'), 3.70(1H, m, H-5'), 1.22(3H, d, $J=6.0$ Hz, CH₃); ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ 148.0(G-2), 140.4(G-3), 178.7(G-4), 163.5(G-5), 100.0(G-6), 166.2(G-7), 95.0(G-8), 159.3(G-9), 106.5(G-10), 102.1(G-1'), 71.6(G-2'), 71.9(G-3'), 73.6(G-4'), 71.2(G-5'), 18.0(G-6')。文献在 ¹³C-NMR 中 G-6, G-8 和 G-1' 的数据归属有错^[9], 其余与文献报道的数据一致, 故确定该化合物为 3,5,7-三羟基色原酮-3-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物 ×: 黄色粉末, mp 218~221 °C。ESI-MS m/z : 417[$M+H$]⁺。¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ 6.47(1H, br s, H-6), 6.87(1H, br s, H-8), 6.92(1H, s, H-3), 7.60(3H, m, H-3', 4', 5'),

8.09(2H, br d, $J = 7.0$ Hz, H-2', 6'), 5.08(1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 3.16~3.72(6H, m), 12.80(1H, s, OH-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ 163.7(G-2), 105.6(G-3), 182.2(G-4), 161.1(G-5), 99.7(G-6), 163.2(G-7), 95.0(G-8), 157.1(G-9), 105.6(G-10), 130.6(G-1'), 126.5(G-2', 6'), 129.2(G-3', 5'), 132.2(G-4'), 99.9(G-1''), 73.1(G-2''), 76.4(G-3''), 69.5(G-4''), 77.2(G-5''), 60.6(G-6'')。以上数据与文献对照一致^[10], 故确定该化合物为白杨素 7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 ⑪ 黄色粉末, mp 194~196 °C。ESI-MS m/z : 579 [M + H]⁺, 577 [M - H]⁻。 $^1\text{H-NMR}$ (CD₃OD, 500 MHz) δ 6.42(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.68(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.89(2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 7.75(2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 5.34(1H, br s, H-1''), 0.88(3H, d, $J = 5.5$ Hz, CH₃''), 5.50(1H, br s, H-1 $\odot$), 1.20(3H, d, $J = 6.0$ Hz, CH₃ $\odot$); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ 156.8(G-2), 135.2(G-3), 178.6(G-4), 161.6(G-5), 99.1(G-6), 162.4(G-7), 95.3(G-8), 158.5(G-9), 106.5(G-10), 121.1(G-1'), 131.4(G-2', 6'), 116.1(G-3', 5'), 160.9(G-4'), 102.6(G-1''), 70.9(G-2''), 71.4(G-3''), 72.3(G-4''), 70.8(G-5''), 18.6(G-6''), 100.2(G-1 $\odot$), 70.8(G-2 $\odot$), 71.0(G-3 $\odot$), 71.8(G-4 $\odot$), 70.5(G-5 $\odot$), 18.2(G-6 $\odot$)。以上数据与文献对照一致^[11], 故确定该化合物为山柰素-3, 7-二氧- α -L-双鼠李糖苷。

化合物 ⑫ 黄色粉末, mp 180~182 °C。ESI-MS m/z : 593 [M - H]⁻。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ 6.43(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.75(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.32(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.86(1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.28(1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 5.25(1H, br s, H-1''), 0.81(3H, d, $J = 6.5$ Hz, CH₃''), 5.54(1H, br s, H-1 $\odot$), 1.11(3H, d, $J = 6.5$ Hz, CH₃ $\odot$), 3.15~3.97(8H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ 156.0(G-2), 134.5(G-3), 177.9(G-4), 160.9(G-5), 98.4(G-6), 161.7(G-7), 94.4(G-8), 157.8(G-9), 105.7(G-10), 120.6(G-1'), 115.5(G-2'), 145.2(G-3'), 148.6(G-4'), 115.7(G-5'), 121.2(G-6'), 101.9(G-1''), 70.2(G-2''), 70.6(G-3''), 71.6(G-4''), 70.0(G-5''), 17.9(G-6''), 99.4(G-1 $\odot$), 70.1(G-2 $\odot$), 70.3(G-3 $\odot$), 71.2(G-4 $\odot$), 69.8(G-5 $\odot$), 17.5(G-6 $\odot$)。以上数据与文献对照一致^[11], 故确定该化合物为槲皮素-3, 7-二氧-

α -L-双鼠李糖苷。

化合物 ⑬ 黄色粉末, mp 185~188 °C。FAB-MS m/z : 617 [M + H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ 6.18(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.36(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.71(1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.42(1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 7.57(1H, dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, H-6'), 5.44(1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1''), 6.88(2H, br s, H-2 $\odot$ 6 $\odot$); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ 156.4(G-2), 133.5(G-3), 177.3(G-4), 161.2(G-5), 98.9(G-6), 164.4(G-7), 93.7(G-8), 156.4(G-9), 103.7(G-10), 121.0(G-1'), 115.3(G-2'), 144.9(G-3'), 148.7(G-4'), 115.9(G-5'), 121.9(G-6'), 101.4(G-1''), 74.1(G-2''), 76.3(G-3''), 69.5(G-4''), 74.3(G-5''), 63.1(G-6''), 119.2(G-1 $\odot$), 108.6(G-2 $\odot$), 145.6(G-3 $\odot$), 138.6(G-4 $\odot$), 145.6(G-5 $\odot$), 108.6(G-6 $\odot$), 165.8(G-7 $\odot$)。以上数据与文献对照一致^[12], 故确定该化合物为槲皮素-3-O-(6'-没食子酰基)- β -D-葡萄糖苷。

化合物 ⑭ 黄色粉末, mp 210~213 °C。FAB-MS m/z : 617 [M + H]⁺。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ 6.18(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.39(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.81(1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.51(1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 7.65(1H, dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, H-6'), 5.35(1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1''), 6.86(2H, br s, H-2 $\odot$ 6 $\odot$); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ 156.4(G-2), 133.3(G-3), 177.2(G-4), 161.2(G-5), 98.9(G-6), 164.4(G-7), 93.7(G-8), 156.4(G-9), 103.7(G-10), 120.9(G-1'), 115.2(G-2'), 144.9(G-3'), 148.7(G-4'), 115.8(G-5'), 121.9(G-6'), 102.2(G-1''), 71.1(G-2''), 72.9(G-3''), 67.8(G-4''), 72.4(G-5''), 62.1(G-6''), 119.0(G-1 $\odot$), 108.6(G-2 $\odot$), 145.6(G-3 $\odot$), 138.6(G-4 $\odot$), 145.6(G-5 $\odot$), 108.6(G-6 $\odot$), 165.6(G-7 $\odot$)。以上数据与文献对照基本一致, 故确定该化合物为槲皮素-3-O-(6'-没食子酰基)- β -D-半乳糖苷。

参考文献:

- [1] Alessandra B, Nunziatina D T, Lorenzo D B, et al. Antioxidant principles from *Bauhinia tarapotensis* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(7): 892-895
- [2] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草 [M]. 第9卷. 上海: 上海科学技术出版社, 1999
- [3] 尚小雅, 李 帅, 王映红, 等. 红绒毛羊蹄甲中的二氢黄酮苷和黄烷醇类成分 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(9): 815-818
- [4] 尚小雅, 李 帅, 王映红, 等. 红绒毛羊蹄甲化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(23): 1953-1955
- [5] Kuo Y H, Chu P H. Studies on the constituents from the

- bark of *Bauhinia purpurea* [J]. *J Chin Chem Soc*, 2002, 49 (2): 269-274
- [6] 谢 韬, 刘 净, 梁敬钰, 等. 滨蒿炔类和黄酮类成分研究 [J]. 中国天然药物, 2005, 3(2): 86-89
- [7] Bennini B, Chulia A J, Kaouadji M, et al. Flavonoid glycosides from *Erica cinerea* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(7): 2483-2486
- [8] 杨小凤, 付宏征, 雷海民, 等. 栲树的化学成分 [J]. 药学报, 1999, 34(6): 457-462
- [9] Tschesche R, Delhavi S, Sepulveda S, et al. Eucryphin, a new chromone phamnoside from the bark of *Eucryphia cordifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1979, 18: 867-869.
- [10] Liu Q, Dixon R A, Mabry T J. Additional flavonoids from elicitor-treated cell cultures of *Cephalocereus senilis* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(1): 167-170
- [11] Pizzolatti M G, Cunha A J, Szpoganicz B, et al. Flavonoid glycosides from leaves and flowers of *Bauhinia forficata* (Leguminosae) [J]. *Quimica Nova*, 2003, 26(4): 466-469
- [12] 李良琼, 李美蓉, 杨志彪, 等. 毛叶寄生化学成分的研究 [J]. 中草药, 1995, 26(3): 118-121.

闹羊花中黄酮类成分研究

刘有强, 孔令义^{*}

(中国药科大学中药学院 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009)

摘 要:目的 研究闹羊花 *Rhododendron molle* 中的黄酮类成分。方法 利用各种柱色谱分离得到化合物, 利用理化性质、波谱技术鉴定其结构。结果 从闹羊花中分离得到 9 个黄酮类化合物, 分别鉴定为槲皮素(quercetin, iv)、槲皮苷(quercitrin, ㉔)、槲皮素-3-O- α -L-阿拉伯糖苷(quercetin-3-O- α -L-arabinoside, ㉕)、槲皮素-3-O- β -D-半乳糖苷(quercetin-3-O- β -D-galactoside, ㉖)、quercetin-3-rhamnoside 2'-gallate (㉗)、山柰酚(kaempferol, v)、山柰酚-7-O- α -L-鼠李糖苷(kaempferol-7-O- α -L-rhamnoside, x)、山核桃素(caryatin, ㉘)和异鼠李素(isorhamnetin, ㉙)。结论 此 9 个化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 ㉗、x 和 ㉙为首次从闹羊花属中分离得到。

关键词: 闹羊花; 黄酮成分; 提取分离

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)02-0199-03

闹羊花 *Rhododendron molle* G. Don 为杜鹃花科闹羊花属植物, 分布于我国长江流域至南部各地, 生长于山坡、灌丛或草丛中^[1]。闹羊花可供药用, 味辛, 性温, 有大毒, 入肝经, 具有定痛、祛风和除湿等功效, 用于治疗风湿顽痹、折伤疼痛、皮肤顽癣等症^[2]。现代药理亦有报道其有镇痛、抗心律失常和降血压等作用^[3]。文献报道闹羊花中的化合物主要为二萜类化合物, 同时还从中分离得到三萜类、木脂素类、酚类及其苷类、香豆素类、醌类、二氢黄酮类以及甾体类化合物^[4]。为进一步研究闹羊花的化学成分, 对闹羊花的 70% 乙醇提取物进行研究, 共分离得到了 9 个黄酮类化合物, 经理化性质、波谱技术鉴定为槲皮素(quercetin, iv)、槲皮苷(quercitrin, ㉔)、槲皮素-3-O- α -L-阿拉伯糖苷(quercetin-3-O- α -L-arabinoside, ㉕)、槲皮素-3-O- β -D-半乳糖苷(quercetin-3-O- β -D-galactoside, ㉖)、quercetin-3-rhamnoside 2'-gallate (㉗)、山柰酚(kaempferol, v)、山柰酚-7-O- α -L-鼠李糖苷(kaempferol-7-O- α -L-rhamnoside, x)、山核桃素(caryatin, ㉘)和异鼠

李素(isorhamnetin, ㉙)。此 9 个化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物 ㉗、x 和 ㉙为首次从闹羊花属中分离得到。

1 仪器和材料

XT4 显微熔点仪; Agilent 1100 Series LC/MSD Trap SL 质谱仪; Bruker DRX-500 型核磁共振仪, TMS 为内标; 薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱用硅胶为青岛海洋化工有限公司产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。所用试剂均为分析纯。

药材 2006 年购于安徽亳州药材市场, 由中国药科大学秦民坚教授鉴定为闹羊花 *Rhododendron molle* G. Don 的花。标本保存在中国药科大学天然药物化学教研室, 编号为 N0 CPU/2006/Rm。

2 提取和分离

闹羊花药材 18 kg 用 70% 乙醇渗漉提取, 提取液浓缩得浸膏。浸膏加蒸馏水混悬, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取。醋酸乙酯部位浸膏(80 g)以氯仿-甲醇梯度洗脱, 经反复硅胶柱色谱、

* 收稿日期: 2008-04-03

作者简介: 刘有强(1982—), 男, 江苏吴江人, 在读硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。

Tel: (025) 85391238 E-mail: qqliu1982@163.com

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