

据,与相应的文献报道数据对照,或与相应的标准品薄层色谱对照,鉴定化合物 I 为 $C_{26} \sim C_{32}$ 烷混合物、II 为 α -软脂酸单甘油酯、III 为软脂酸、IV 为硬脂酸、V 为木焦油酸、VI 为 β -谷甾醇、VII 为对羟基苯甲酸、IX 为胡萝卜苷、X 为硝酸钾与硝酸钠的混合物。

化合物 VII: 白色粉末(丙酮), mp 198~199 °C。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 435、2 934、1 643、1 458、1 383、1 039、879。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 4.71, 4.56 (各 1H, d, $J = 0.8$ Hz, $\text{H}_2\text{-30}$), 3.23 (1H, dd, $J = 11.5, 5.0$ Hz, H-3a), 2.41 (1H, ddd, $J = 17, 11, 5.5$ Hz, H-19), 1.67, 1.02, 0.96, 0.94, 0.82, 0.78, 0.75 (各 3H, s, 7 个甲基单峰信号)。其 IR、MS、NMR 数据与文献报道^[8]的羽扇豆醇基本一致,故鉴定为羽扇豆醇。

4 结果与讨论

从西双版纳产芽鲁哈咪卖药材中共分离得到 9 个化合物和 2 个混合物,除 β -谷甾醇(VI)、羽扇豆醇(VII)外,其余化合物均是首次从傣药芽鲁哈咪卖中得到,本研究增加了对于傣药芽鲁哈咪卖化学成分的了解。从研究样品分离得到新化合物 α -乙基-D-吡喃艾杜糖苷(X),但该化合物是在提取过程中和乙醇缩合的人工产物。

与以前对台湾、泰国、印度等产地白鹤灵芝 *R. nasutus* (L.) Kurz 化学成分研究的结果对比,不同

产地样品在次生代谢产物上有较大的区别,药材质量标准如何制定合理的理化检测指标存在一定的困难。但从目前研究情况看,羽扇豆醇是各地产品均含有的,且量相对较多,在薄层色谱上斑点清晰可见,在目前没有更适合作为鉴别指标的情况下,可考虑将其作为芽鲁哈咪卖药材标准理化鉴别的对照物质使用。

参考文献:

- [1] 中国科学院昆明植物研究所. 云南植物志(第三卷) [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [2] 林艳芳, 依 专, 赵应红. 中国傣医药彩色图谱 [M]. 昆明: 云南民族出版社, 2003.
- [3] Wu T S, Hsu H C, Wu P L, et al. Naphthoquinone ester from the root of *Rhingcanthus nasutus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 46(3): 413-418.
- [4] Wu T S, Hsu H C, Wu P L, et al. Rhinacanthin-Q, a naphthoquinone from *Rhingcanthus nasutus* and its biological activity [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(7): 2001-2003.
- [5] Kernan M R, Sendl A, Chen J L, et al. Two new lignans with activity against Influenza virus from the medicinal plant *Rhinacanthus nasutus* [J]. *J Nat Prod*, 1997, 60: 635-637.
- [6] Pongpun S P, Yahuafai J, Shimizu K, et al. Antitumor activity of liposomal naphthoquinone esters isolated from Thai medicinal plant: *Rhinacanthus nasutus* Kurz [J]. *Biol Pharm Bull*, 2006, 29(11): 2279-2283.
- [7] 龚运淮, 丁立生. 天然产物核磁共振碳谱分析 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 2006.
- [8] 姚佳琪, 孟 娜, 宋少江, 等. 马齿苋的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(12): 751-753.

毛排钱草的化学成分分析及其抗肿瘤活性研究

干 宁¹, 李天华¹, 杨 欣¹, 何 平^{2*}

(1. 宁波大学材料化学学院 化学系, 浙江 宁波 315211; 2. 浙江中医药大学药学院, 浙江 杭州 310000)

摘要:目的 对毛排钱草地上部分的化学成分及其抗肿瘤活性进行研究。方法 对干燥的毛排钱草地上部分以甲醇于 50 °C 下萃取浓缩, 以水溶解滤过得水溶及水不溶性两部分, 水可溶部分用正丁醇提取化合物。通过波谱解析、对照品比较及与文献报道对比鉴定其化学结构。并对得到的化合物进行了细胞毒活性研究。结果 正丁醇提取物分离纯化后得到 8 个化合物。经鉴定为 *N,N*-二甲基色胺(I)、5-甲氧基-*N,N*-二甲基色胺(II)、柠檬酚(III)、异柠檬酚(IV)、(Z)-1-(4-羟基-2,3-二甲氧苯基)-3-(4-羟基苯基)丙烯(V)、(Z)-1-(3-羟基-2,4-二甲氧苯基)-3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙烯(VI)、原儿茶酸甲酯(VII)、香橙素[(2*R*,3*R*)-2,3-二氢-3,5,7-三羟基-2-(4-羟基苯基)-4*H*-1-苯并吡喃-4-酮, VIII]。结论 8 个化合物均为首次从该植物中分得, 在 MTT 抗肿瘤实验中, 化合物 I、III~V 均具有一定的细胞毒活性。

关键词:毛排钱草; 豆科; 细胞毒活性

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)06-0852-05

* 收稿日期: 2008-09-11

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(Y106725, Y4080023); 宁波市自然科学基金项目(2008A610048, 2008A610072, 2008A610043 和 2008C50014)

作者简介: 干 宁, 男(1974—), 浙江平湖, 宁波大学副教授, 博士。研究方向为药物分析。

Tel: 13486485114 (0574) 86271866 E-mail: ganning@nbu.edu.cn

Constituents in *Desmodium blandum* and their antitumor activityGAN Ning¹, LI Tian-hua¹, YANG Xin¹, HE Ping²

(1. Department of Chemistry, College of Novel Functional Materials and Preparation Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Faculty of Pharmacy, Zhejiang University of Traditional Chinese Medicine, Hangzhou 310000, China)

Abstract : Objective To investigate the chemical constituents in *Desmodium blandum* and their antitumor bioactivity. **Methods** Various chromatographic techniques were employed for the isolation and purification of the constituents by butanol at 50 °C including silica gel, Sephadex L H-20. The compounds structures were elucidated by spectral analyses (IR, UV, NMR, and MS). Then their cytotoxic activity was studied. **Results** They were identified as *N*, *N*-dimethyltryptamine (I), 5-methoxy-*N*, *N*-dimethyltryptamine (II), citrussinol (III), yukovanol (IV), (*Z*)-1-(4-hydroxy-2, 3-dimethoxyphenyl)-3-(4-hydroxyphenyl) propene (V), (*Z*)-1-(3-hydroxy-2, 4-dimethoxy phenyl)-3-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl) propene (VI), methyl protocatechuate (VII), katuranin (VIII). **Conclusion** Eight compounds are isolated from the stems of *D. blandum* for the first time. In the MTT antitumor experiments, compounds I and III—VI have the cytotoxic activity to KB cell.

Key words : *Desmodium blandum* Van Meeuwen; Leguminosae; cytotoxic activity

毛排钱草 *Desmodium blandum* Van Meeuwen 别名虎尾金钱、钱串草,为豆科排钱草属植物,以根和叶入药,有清热利湿、活血祛瘀、软坚散结的功用^[1]。根据国内外学者对毛排钱草化学成分的研究可知含有蟾毒色胺^[1]、*N*, *N*-二甲基色胺^[2]、*N*, *N*-二甲基色胺氧化物、5-甲氧基-*N*-甲基色胺、5-甲氧基-*N*, *N*-二甲基色胺、5-甲氧基-*N*, *N*-二甲基色胺氧化物、芦竹碱、3-(二甲氨基甲基)吡啶及甲基-1,2,3,4-四羟基-β-吡啶^[3~6]等。为了进一步搞清毛排钱草的化学组成,以辅助药用植物学、生药学等相关研究,本实验对毛排钱草地上部分的化学成分进行提取和分离,从中得到 *N*, *N*-二甲基色胺(I)、5-甲氧基-*N*, *N*-二甲基色胺(II)、柠檬酚(III)、异柠檬酚(IV)、(*Z*)-1-(4-羟基-2,3-二甲氧苯基)-3-(4-羟基苯基)丙烯(V)、(*Z*)-1-(3-羟基-2,4-二甲氧苯基)-3-(4-羟基-3-甲氧苯基)丙烯(VI)、原儿茶酸甲酯(VII)、香橙素[(2*R*,3*R*)-2,3-二氢-3,5,7-三羟基-2-(4-羟基苯基)-4*H*-1-苯并吡喃-4-酮, VIII],化合物 VIII 在该类植物中首次发现,对所有化合物进行了细胞毒活性实验,发现其中化合物 I、III~V 均具有一定的抗肿瘤作用。

1 仪器和材料

Bruker AC-400 MHz 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); Varian Unity-500 MHz 固体核磁共振波谱仪(美国瓦瑞安公司); GCQ (EIMS) 质谱分析仪(美国 Finnigan 公司); Nicolet AVATAR 320 红外线光谱仪(美国 Nicolet 公司); Hitachi U-3200 紫外线光谱仪(日本日立公司); XT4 型显

微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司)。毛排钱草于2006年8月采集自广西南宁市郊武胜乡,由浙江中医药大学药学院何平教授鉴定确认此植物为毛排钱草,标本保存在浙江中医药大学中药标本实验室。薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶(100~200目,200~300目),均为青岛海洋化工厂生产;聚酰胺薄膜(台州市路桥生化塑料厂);葡聚糖凝胶 Sephadex L H-20 (Amersham biosciences Ltd.); 反相硅胶 RP218 (Fuji Silysia Chemical Ltd.); 大孔吸附树脂 AB28 (南开大学化工厂)。所用试剂均为分析纯。硅胶柱色谱的洗脱溶剂及薄层色谱的展开溶剂,购自上海国药公司;正己烷、醋酸乙酯、氯仿、甲醇和正丁醇(AR上海试剂公司)。

2 提取和分离

取18 kg 干燥毛排钱草地上部分经剪碎后,用甲醇于50 °C下萃取浓缩后得甲醇抽提物。此抽提物以水溶解,滤过,得水可溶及不可溶两部分,水可溶部分用正丁醇提取后得正丁醇抽提物。该提取物以 Sephadex L H-20 柱分离,以甲醇为洗脱液,共得4个流份。第一个流份以硅胶柱色谱依序以正己烷-醋酸乙酯(2:1)、氯仿-甲醇(20:1→5:1)洗脱,做进一步分离,再以制备型薄层色谱纯化,依次得到6个化合物:化合物 III(26.7 mg)、IV(25.8 mg)、V(20.3 mg)、VI(17.7 mg)、VII(25.4 mg)和 VIII(23.4 mg)。而在第3流份和第4流份分别用 HPLC 以逆相柱色谱,分别得到化合物 I(*t_R* = 17.1 min, 20.0 mg) 以及化合物 II(*t_R* = 12.4 min, 32.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色油状物, EIMS m/z : 188 (M^+ , 1), 160 (15), 145 (15), 117 (20), 58 (100)。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 2.91 (6H, s, H-10, 11), 3.21 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-8), 3.43 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H-9), 7.03 (1H, m, H-6), 7.12 (1H, m, H-5), 7.21 (1H, s, H-2), 7.37 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4), 7.60 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-7)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 138.3 (C-4a), 128.0 (C-7a), 124.4 (C-2), 122.8 (C-5), 120.1 (C-6), 119.0 (C-7), 112.6 (C-4), 109.6 (C-3), 59.2 (C-9), 43.6 (C-10, 11), 21.9 (C-8)。综合以上光谱数据并与文献报道比对^[7], 确认化合物 I 为 *N, N*-二甲基色胺。

化合物 II: 无色粉末, EIMS m/z : 218 (M^+ , 3), 188 (21), 144 (4), 130 (7), 58 (100)。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 2.51 (6H, s, H-10, 11), 2.86 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-8), 2.97 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-9), 3.82 (3H, s, 5-OCH₃), 6.76 (1H, dd, $J = 8.8$, 2.4 Hz, H-6), 7.02 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-4), 7.05 (1H, s, H-2), 7.60 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-7)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 155.0 (C-5), 133.5 (C-7a), 128.8 (C-4a), 124.2 (C-2), 122.6 (C-6), 122.2 (C-3), 113.0 (C-7), 101.3 (C-4), 60.6 (C-9), 56.4 (5-OCH₃), 44.8 (C-10, 11), 12.6 (C-8)。综合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献报道比对^[8], 确认化合物 II 为 5-甲氧基-*N, N*-二甲基色胺。

化合物 III: 无色粉末, EIMS m/z : 352 (M^+ , 30), 337 (100), 228 (35), 203 (12), 58 (13)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3348, 1646, 1609, 1546, 1504, 1483, 1420, 1351, 1278, 1173, 1146。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ : 1.36 (6H, s, H-14, 15), 5.60 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-12), 6.04 (1H, s, H-6), 6.70 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-11), 6.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 7.98 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz) δ : 176.4 (C-4), 160.8 (C-5), 159.5 (C-7), 159.3 (C-2), 150.9 (C-9), 147.0 (C-4'), 136.3 (C-3), 129.5 (C-2', 6'), 127.5 (C-12), 122.6 (C-1'), 115.3 (C-3', 5'), 114.4 (C-11), 104.0 (C-10), 101.3 (C-8), 98.8 (C-6), 78.1 (C-13), 27.2 (C-14, 15)。综合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献报道比对^[9], 确认化合物 III 为柠檬酚。

化合物 IV: 无色粉末, EIMS m/z : 354 (M^+ , 79), 339 (100), 219 (63), 203 (81), 177 (18)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3406, 1630, 1577, 1519, 1446, 1362,

1278, 1236, 1162, 1136, 1088。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{acetone-}d_6$, 400 MHz) δ : 1.40 (6H, s, H-14, 15), 4.68 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-3), 5.15 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-2), 5.59 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-12), 5.91 (1H, s, H-6), 6.42 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-11), 6.89 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 7.43 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6')。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{acetone-}d_6$, 100 MHz) δ : 198.7 (C-4), 164.3 (C-5), 163.1 (C-7), 158.9 (C-4'), 157.8 (C-9), 130.2 (C-2', 6'), 129.7 (C-1'), 127.6 (C-12), 115.9 (C-3', 5'), 115.8 (C-11), 102.6 (C-8), 101.9 (C-10), 97.8 (C-6), 84.4 (C-2), 78.9 (C-13), 73.0 (C-3), 28.3 (C-14, 15)。综合以上光谱数据, 并与文献报道比对^[10], 确认化合物 IV 为异柠檬酚。

化合物 V: 褐色粉末, EIMS m/z : 286 (M^+ , 100), 271 (17), 255 (36), 239 (12), 131 (13)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3427, 1604, 1514, 1488, 1456, 1414, 1272, 1230, 1062。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ ($\log \epsilon$): 204 (4.69), 230 (sh), 277 (4.03) nm。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{acetone-}d_6$, 500 MHz) δ : 3.52 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-7), 3.81 (3H, s, 12-OCH₃), 3.86 (3H, s, 11-OCH₃), 5.77 (1H, m, H-8), 6.55 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-9), 6.65 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-14), 6.78 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.95 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-15), 7.05 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2)。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{acetone-}d_6$, 125 MHz) δ : 155.9 (C-4), 152.0 (C-11), 150.6 (C-13), 141.1 (C-12), 131.9 (C-1), 130.5 (C-8), 129.3 (C-2, 6), 124.7 (C-9), 124.7 (C-15), 122.8 (C-10), 115.5 (C-3, 5), 111.0 (C-14), 60.2 (11, 12-OCH₃), 33.9 (C-7)。综合以上光谱数据, 鉴定化合物 V 结构为 (*Z*)-1-(4-羟基-2,3-二甲氧苯基)-3-(4-羟基苯)丙烯。

化合物 VI: 褐色粉末, EIMS m/z : 316 (M^+ , 100), 301 (18), 285 (46), 253 (13), 1161 (22); HR-EIMS m/z : [M^+] 316.1305 (calad for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5$, 316.1305)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3396, 1598, 1514, 1488, 1462, 1414, 1357。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ ($\log \epsilon$): 203 (4.56), 255 (4.02) nm。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{acetone-}d_6$, 400 MHz) δ : 3.50 (2H, dd, $J = 7.2$, 1.6 Hz, H-7), 3.83 (3H, s, 3-OCH₃), 3.79 (6H, s, 11, 13-OCH₃), 5.76 (1H, m, H-8), 6.53 (1H, dd, $J = 11.2$, 1.6 Hz, H-9), 6.63 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-14), 6.65 (1H, dd, $J = 8.0$, 2.0 Hz, H-6), 6.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.79 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-1), 6.92 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-15)。 $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{acetone-}d_6$, 100 MHz)

δ : 152.6 (C-13), 151.2 (C-12), 148.3 (C-3), 145.6 (C-4), 141.7 (C-11), 133.1 (C-1), 131.0 (C-8), 125.4 (C-9), 125.3 (C-15), 123.4 (C-10), 121.4 (C-6), 115.7 (C-5), 112.7 (C-2), 111.6 (C-14), 60.9 (3, 13-OCH₃), 56.2 (11-OCH₃), 34.9 (C-7)。综合¹H-NMR、¹³C-NMR光谱数据, 化合物V的骨架和化合物V完全相同, 只有在C-3的位置接一个甲氧基, 及C-12和C-13的官能基相反, 鉴定化合物V结构为(Z)-1-(3-羟基-2,4-二甲氧苯基)-3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙烯^[11]。

化合物VII无色粉末, EIMS m/z : 168 (M^+ , 70), 137 (100), 109 (18), 81 (9), 55 (5)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3401, 3280, 1688, 1604, 1530, 1441, 1309, 1236。¹H-NMR (acetone- d_6 , 400 MHz) δ : 3.79 (3H, s, H-8), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.42 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6), 7.48 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2)。¹³C-NMR (acetone- d_6 , 100 MHz) δ : 167.1 (C-7), 150.8 (C-4), 145.6 (C-3), 123.2 (C-6), 122.7 (C-1), 117.1 (C-2), 115.7 (C-5), 51.8 (C-8)。综合以上光谱数据与文献报道的原儿茶酸甲酯基本一致^[12]。

化合物VIII无色粉末, EIMS m/z : 288 (M^+ , 45), 259 (100), 153 (47), 134 (41), 107 (62)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3448, 1635, 1383, 1083。¹H-NMR (acetone- d_6 , 400 MHz) δ : 4.56 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-3), 5.00 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-2), 5.87 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 5.91 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.89 (2H, dd, $J = 6.8, 2.0$ Hz, H-3', 5'), 7.43 (2H, dd, $J = 6.8, 2.0$ Hz, H-2', 6')。¹³C-NMR (acetone- d_6 , 100 MHz) δ : 84.1 (C-2), 72.9 (C-3), 196.8 (C-4), 164.1 (C-5), 96.8 (C-6), 171.4 (C-7), 97.8 (C-8), 165.0 (C-9), 100.4 (C-10), 129.4 (C-1'), 130.2 (C-2', 6'), 155.9 (C-3', 5'), 158.8 (C-4')。综合以上光谱数据确认化合物VIII为香橙素, 并与文献报道的香橙素一致^[13]。

4 细胞毒活性

4.1 试药配制和细胞培养

4.1.1 MTT试剂: 500 mg的MTT溶于100 mL PBS中, 以微滤膜滤过后, 4℃遮光储存。

4.1.2 完全培养基(CDMEM): 于含10% FCS的DMEM培养基中, 每毫升培养基添加100 IU青霉素 (penicillin)、100 μg链霉素 (streptomycin)、2.5 μg防治霉 (fungizone)、2 mmol/L谷胱酰氨 (L-glutamine) 及100 μmol/L非必需氨基酸 (non-essential

amino acid)。

4.1.3 细胞株: 肝癌细胞株 (Hep G2)、口腔癌细胞株 (KB) 由浙江中医药大学中药研究所黄瑞龄教授实验室提供。细胞均置于CDMEM完全培养基中, 于含5% CO₂的37℃培养箱中培养。

4.2 抗癌药物的细胞存活率分析 (MTT test): 在96孔板盘中, 接种适量的细胞 $1.2 \sim 1.5 \times 10^4$ 个, 待隔夜细胞充分贴附后, 吸取培养基, 加入含不同剂量药物的200 μL培养基, 并放回培养箱中。每个剂量重复3次, 对照组为DMEM及含0.25% DMSO的DMEM培养基。给药2 d后, 吸走90 μL培养基, 并加入25 μL MTT试剂, 放回37℃培养箱中反应4 h。倒掉上层清液, 加入100 μL DMSO将蓝紫色结晶溶出, 以150 r/min振荡反应5 min。读取570 nm吸光度值以反应存活细胞的多寡, 并计算药物对细胞株的50%抑制浓度 (IC₅₀)。

4.3 毛排钱草提取物的抗细胞毒活性测试结果: 将8个化合物对KB及Hep G2细胞测试细胞毒活性, 其中化合物II只对KB细胞有细胞毒活性, 其IC₅₀为80.5 μg/mL; 而化合物III和VI对于KB及Hep G2均有细胞毒活性; 化合物III对KB及Hep G2细胞的IC₅₀分别为14.9及15.2 μg/mL; 而化合物V分别为15.7及40.8 μg/mL。而化合物I、IV及V对此种癌细胞的IC₅₀均大于100 μg/mL。

参考文献:

- [1] 中华本草编委会. 中华本草 [M]. 第2分册. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] Babin F, Tam H D. Chemical and enzymatic oxidative coupling of 5-hydroxy-*N*, *N*-dimethyltryptamine with amines [J]. *J Med Chem*, 1987, 30: 1239-1241.
- [3] Cardillo G, Merlini L, Nasini G, et al. Constituents of Dragons's blood. Part I. Structure and absolute configuration of new optically active flavans [J]. *J Chem Soc (C)*, 1971: 3967-3970.
- [4] Merlini L, Nasini G. Constituents of Dragons's blood. Part II. Structure and oxidative conversion of a novel secbiflavanoid [J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1976, 1: 1570-1576.
- [5] Arnone A, Nasini G. Constituents of Dragons's blood. Part III. Dracoxepine, a novel type of biflavanoid [J]. *Heterocycles*, 1989, 29: 1119-1125.
- [6] Arnone A, Nasini G, Merlini L. Constituents of Dragons's blood. Part IV. Dracoflavan A, a novel type of secotriflavanoid [J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1990, 1: 2637-2640.
- [7] 陈可冀. 血瘀症与活血化瘀研究 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
- [8] Vermeulen E S, Smeden M V, Schmidt A W, et al. Novel 5-HT₇ receptor inverse agonists. synthesis and molecular modeling of arylpiperazine and 1, 2, 3, 4-tetrahydro isoquinoline-based arylsulfonamides [J]. *J Med Chem*, 2004, 47: 5451-5466.
- [9] Tarus P K, Machocho A K, Lang'at-Thoruwa C C, et al. Flavonoids from *Tephrosia aequilata* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 60: 375-379.

- [10] Shen C C, Wang S T, Tsai S Y, et al. Cinnamylphenols from *Phyllodium pulchellum* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68: 791-793.
- [11] Miyazawa M, Oshima T, Koshio K, et al. Tyrosinase inhibitor from black rice bran [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 6953-6956.
- [12] Kawabata J, Okamoto Y, Kodama A, et al. Oxidative dimer produced from protocatechuic and gallic esters in the DPPH radical scavenging reaction [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50: 5468-5471.

乌药叶化学成分的研究

罗 镭¹, 张 琳², 田景奎^{2*}, 杨世林¹

(1. 江西中医学院, 江西 南昌 330006; 2. 浙江大学生医学院 生物医学工程学系, 浙江 杭州 310027)

摘要:目的 研究乌药 *Lindera aggregata* 叶的化学成分。方法 采用硅胶色谱柱色谱、聚酰胺柱色谱、凝胶柱色谱等方法分离化合物, 运用现代光谱技术鉴定化合物结构。结果 从乌药叶中分离得到9个黄酮类化合物, 分别鉴定为槲皮素(queracetin, I)、山柰酚(kaempferol, II)、槲皮素-3-O- α -L-阿拉伯呋喃糖苷(avicularin, III)、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷(afzelin, IV)、二氢山柰酚(dihydrokaempferol, V)、山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷(astragaline, VI)、山柰酚-3-O- β -D-木糖苷(kaempferol-3-O- β -D-xylopyranoside, VII)、山柰酚-3-O- α -L-吡喃阿拉伯糖苷(juglalin, VIII)、kaempferol-3-O-(2''-O- β -D-glucopyranosyl)- α -L-rhamnopyranoside (IX)。结论 化合物III~IX为首次从该植物中分离得到, 其中化合物V~IX为首次从山胡椒属植物中分离得到。

关键词: 山胡椒属; 乌药叶; 黄酮;

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)06-0856-03

Chemical constituents from leaves of *Lindera aggregata*

LUO Lei¹, ZHANG Lin², TIAN Jing-kui², YANG Shi-lin¹

(1. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China; 2. Department of Biomedical Engineering, College of Biomedical Engineering and Instrument Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract : Objective To study the chemical constituents in the leaves of *Lindera aggregata*. **Methods** Various column chromatographic techniques were used to separate and purify the chemical constituents and their structures were elucidated by spectral analyses. **Results** Nine compounds were isolated and identified as queracetin (I), and kaempferol (II), avicularin (III), afzelin (IV), dihydrokaempferol (V), astragaline (VI), kaempferol-3-O- β -D-xylopyranoside (VII), juglalin (VIII), and kaempferol-3-O-(2''-O- β -D-glucopyranosyl)- α -L-rhamnopyranoside (IX). **Conclusion** Compounds III—IX are isolated from the title plant for the first time. Compounds V—IX are isolated from the plants of *Lindera* Thunb. for the first time.

Key words : *Lindera* Thunb. ; the leaves of *Lindera aggregata* (Sims) Kosterm; flavonoids

乌药 *Lindera aggregata* (Sims) Kosterm 又名旁其、矮樟、香叶子树、白叶柴, 系樟科山胡椒属植物。主产于浙江、湖南、安徽、广东、广西, 习惯以浙江天台所产者品质最佳, 故称“天台乌药”或“台乌药”。乌药性温味辛, 具有温中散寒、理气止痛之功效^[1]。乌药叶在民间及临床上被广泛使用, 常用来治疗急性蜂窝组织炎、臀痈、胃炎以及风湿性关节炎等。为探索其有效成分, 笔者对乌药叶进行了化学

成分的研究, 从中分离得到9个黄酮类化合物, 分别鉴定为槲皮素(queracetin, I)、山柰酚(kaempferol, II)、槲皮素-3-O- α -L-阿拉伯呋喃糖苷(avicularin, III)、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷(afzelin, IV)、二氢山柰酚(dihydrokaempferol, V)、山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷(astragaline, VI)、山柰酚-3-O- β -D-木糖苷(kaempferol-3-O- β -D-xylopyranoside, VII)、山柰酚-3-O- α -L-吡喃阿拉伯糖苷(juglalin, VIII)、kaempferol-

* 收稿日期: 2008-08-04

作者简介: 罗 镭(1981—), 男, 江西省丰城市人, 江西中医学院 2005 级硕士研究生, 研究方向为中药化学成分及质量标准研究。

Tel: 13429658830 E-mail: luolei33988@163.com

* 通讯作者 田景奎 Tel: 13989452405 E-mail: tjtk@zju.edu.cn