

- [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(querctetin, 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 quercetin (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(querctetin, 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

3-O-(2"-O-β-D-glucopyranosyl)-α-L-rhamnopyranoside(IX)。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。

1 仪器与材料

X-4 数字显示显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司),Bruker DPX-400 核磁共振仪(TMS内标),YO KO-ZF 三用紫外线分析仪(武汉药科新技术开发有限公司),EYELA water bath SB-2000 旋转蒸发仪(东京理化器械株式会社),薄层色谱和柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂),柱色谱用聚酰胺(60~90目)、聚酰胺薄膜(浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂),Sephadex LH-20(Pharmacia公司),化学试剂为化学纯或分析纯。

乌药叶采自浙江省台州市天台县,经浙江大学生仪学院田景奎教授鉴定为 *L. aggregate* (Sims) Kosterm. 的干燥叶。

2 提取和分离

乌药干燥叶 12.0 kg,70%乙醇回流提取2次,每次3 h,提取液滤过,减压浓缩至无醇味。加水稀释至1 g生药/mL,离心(4 000 r/min),取上清液缓缓加入D₁₀₁大孔树脂色谱柱,放置30 min,使药液与树脂充分吸附。上样后的树脂先用水洗脱,再分别用30%、70%、95%乙醇洗脱,收集70%乙醇洗脱液,浓缩,得浸膏127.0 g。该浸膏经硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇(1:0~5:5)为溶剂梯度洗脱,得到3份,其中第1份经反复硅胶色谱柱色谱,氯仿-甲醇(1:0~8:2)为溶剂梯度洗脱,再经Sephadex LH-20纯化,得化合物I(20 mg)、II(20 mg)、V(10 mg);第2份经反复硅胶色谱柱色谱、聚酰胺色谱以及Sephadex LH-20纯化得化合物III(20 mg)、IV(15 mg)、VI(30 mg)、VII(15 mg)、VIII(20 mg);第3份经反复聚酰胺和硅胶色谱柱色谱,以氯仿-甲醇梯度洗脱,再经Sephadex LH-20纯化得到化合物IX(40 mg)。

3 结构鉴定

化合物I:黄色粉末(甲醇),mp 313~315 °C。盐酸-镁粉反应阳性,三氯化铁反应阳性。¹H-NMR(DMSO-*d*₆,400 MHz) δ:6.18(1H,d,J=1.8 Hz,H-6),6.40(1H,d,J=1.8 Hz,H-8),6.88(1H,d,J=8.5 Hz,H-5'),7.53(1H,dd,J=8.5,2.1 Hz,H-6'),7.67(1H,d,J=2.1 Hz,H-2'),9.28(2H,br,3,3'-OH),9.54(1H,br,4'-OH),10.74(1H,br,7-OH),12.48(1H,s,5-OH)。¹³C-NMR(DM-

SO-*d*₆,400 MHz) δ:146.8(C-2),135.6(C-3),175.8(C-4),156.1(C-5),98.1(C-6),163.8(C-7),93.3(C-8),160.7(C-9),102.9(C-10),121.9(C-1'),115.5(C-2'),145.0(C-3'),147.6(C-4'),115.0(C-5'),119.9(C-6')。¹H-NMR和¹³C-NMR光谱数据与文献报道一致^[2],故鉴定其为槲皮素。

化合物II:淡黄色粉末(甲醇),mp 271~274 °C。盐酸-镁粉反应阳性,三氯化铁反应阳性。¹H-NMR(CD₃OD,400 MHz) δ:6.17(1H,s,H-6),6.39(1H,s,H-8),6.89(2H,d,J=8.5 Hz,H-3'),5.8.07(2H,d,J=8.5 Hz,H-2',6')。¹³C-NMR(CD₃OD,400 MHz) δ:148.4(C-2),137.4(C-3),177.7(C-4),158.6(C-5),99.6(C-6),165.9(C-7),94.8(C-8),162.8(C-9),104.9(C-10),124.0(C-1'),131.0(C-2'),116.6(C-3'),160.9(C-4'),116.6(C-5'),131.0(C-6')。¹H-NMR和¹³C-NMR光谱数据与文献报道一致^[3],故鉴定为山柰酚。

化合物III:黄色粉末(甲醇),mp 215~217 °C。盐酸-镁粉反应阳性,三氯化铁反应阳性。Molish反应阳性。¹H-NMR(CD₃OD,400 MHz) δ:6.21(1H,d,J=2.1 Hz,H-6),6.39(1H,d,J=2.1 Hz,H-8),6.90(1H,d,J=8.4 Hz,H-5'),7.49(1H,dd,J=8.4,2.1 Hz,H-6'),7.52(1H,d,J=2.1 Hz,H-2'),5.46(1H,s,H-1')。¹³C-NMR(CD₃OD,400 MHz) δ:158.9(C-2),135.3(C-3),180.3(C-4),163.4(C-5),100.2(C-6),166.3(C-7),95.1(C-8),159.6(C-9),106.0(C-10),123.4(C-1'),116.7(C-2'),146.7(C-3'),150.1(C-4'),117.2(C-5'),123.3(C-6'),109.9(C-1''),83.6(C-2''),79.1(C-3''),88.4(C-4''),62.9(C-5'')。以上光谱数据与文献报道一致^[4],故鉴定为槲皮素-3-O-α-L-阿拉伯呋喃糖苷。

化合物IV:黄色粉末(甲醇),mp 215~217 °C。盐酸-镁粉反应阳性,三氯化铁反应阳性,Molish反应阳性。¹H-NMR(CD₃OD,400 MHz) δ:6.19(1H,d,J=2.0 Hz,H-6),6.39(1H,d,J=2.0 Hz,H-8),6.93(2H,d,J=8.8 Hz,H-3',5'),7.75(2H,d,J=8.8 Hz,H-2',6'),5.37(1H,d,J=1.5 Hz,H-1''),0.91(3H,d,J=5.6 Hz,H-6'')。¹³C-NMR(CD₃OD,400 MHz) δ:158.9(C-2),136.5(C-3),179.9(C-4),163.5(C-5),100.2(C-6),166.3(C-7),95.1(C-8),159.6(C-9),106.0(C-10),123.0(C-1'),132.2(C-2'),116.8(C-3'),161.9(C-4'),116.8(C-5'),132.2(C-6'),103.8(C-1''),72.3(C-2''),72.4(C-3''),73.5(C-4''),72.2(C-5''),17.9(C-6'')。

以上光谱数据与文献报道一致^[5],故鉴定为山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物 V: 白色羽状结晶(甲醇), mp 206~208 °C。盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阴性。¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 5.88 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.92 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.82 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 7.34 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 4.97 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-2), 4.53 (1H, d, J = 11.5 Hz, H-3)。¹³C-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 85.3 (C-2), 73.9 (C-3), 198.8 (C-4), 165.6 (C-5), 97.6 (C-6), 169.1 (C-7), 96.6 (C-8), 164.9 (C-9), 102.1 (C-10), 129.6 (C-1'), 130.6 (C-2'), 116.4 (C-3'), 159.5 (C-4'), 116.4 (C-5'), 130.6 (C-6')。以上光谱数据与文献报道一致^[6],故鉴定为二氢山柰酚。

化合物 VI: 黄色粉末(甲醇), mp 231~233 °C。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性, Molish 反应阳性。¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.88 (2H, d, J = 9.1 Hz, H-3', 5'), 8.04 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 5.23 (1H, d, J = 7.3 Hz, H-1')。¹³C-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 158.8 (C-2), 135.9 (C-3), 180.0 (C-4), 163.4 (C-5), 100.2 (C-6), 166.5 (C-7), 95.1 (C-8), 159.4 (C-9), 105.9 (C-10), 123.0 (C-1'), 132.7 (C-2'), 116.4 (C-3'), 161.9 (C-4'), 116.4 (C-5'), 132.7 (C-6'), 104.4 (C-1''), 76.0 (C-2''), 78.4 (C-3''), 71.7 (C-4''), 78.7 (C-5''), 62.9 (C-6'')。以上光谱数据与文献报道一致^[7],故鉴定为山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 VII: 黄色粉末, 易溶于甲醇。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性, Molish 反应阳性。¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.37 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.87 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-3', 5'), 8.02 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 5.17 (1H, d, J = 7.1 Hz, H-1')。¹³C-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 158.8 (C-2), 135.7 (C-3), 179.9 (C-4), 163.5 (C-5), 100.3 (C-6), 166.5 (C-7), 95.1 (C-8), 159.6 (C-9), 106.2 (C-10), 123.0 (C-1'), 132.4 (C-2'), 116.4 (C-3'), 161.9 (C-4'), 116.4 (C-5'), 132.4 (C-6'), 104.9 (C-1''), 75.6 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.3 (C-4''), 67.5 (C-5'')。以上光谱数据与文献报道一致^[8],故鉴定为山柰酚-3-O- β -D-木糖苷。

化合物 VIII: 黄色粉末, 易溶于甲醇。盐酸-镁粉

反应阳性, 三氯化铁反应阳性, Molish 反应阳性。

¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.37 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.89 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-3', 5'), 8.05 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 5.13 (1H, d, J = 6.3 Hz, H-1')。¹³C-NMR(CD₃OD, 400 MHz) δ : 158.8 (C-2), 135.7 (C-3), 179.9 (C-4), 163.5 (C-5), 100.3 (C-6), 166.5 (C-7), 95.1 (C-8), 159.6 (C-9), 106.2 (C-10), 123.0 (C-1'), 132.5 (C-2'), 116.5 (C-3'), 161.9 (C-4'), 116.5 (C-5'), 132.5 (C-6'), 104.7 (C-1''), 74.3 (C-2''), 73.1 (C-3''), 69.2 (C-4''), 67.0 (C-5'')。以上光谱数据与文献报道一致^[9],故鉴定为山柰酚-3-O- α -L-吡喃阿拉伯糖苷。

化合物 IX: 黄色粉末, 易溶于甲醇。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性, Molish 反应阳性。¹H-NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 6.22 (1H, s, H-6), 6.42 (1H, s, H-8), 6.94 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 7.79 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 5.58 (1H, s, Rha H-1), 4.27 (1H, d, J = 7.7 Hz, Glc H-1)。¹³C-NMR(DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 157.0 (C-2), 134.5 (C-3), 177.7 (C-4), 161.3 (C-5), 100.9 (C-6), 164.3 (C-7), 93.7 (C-8), 156.5 (C-9), 104.1 (C-10), 120.4 (C-1'), 130.6 (C-2'), 115.4 (C-3'), 160.1 (C-4'), 115.4 (C-5'), 130.6 (C-6'), 100.9 (C-1 Rha), 81.2 (C-2 Rha), 70.4 (C-3 Rha), 71.7 (C-4 Rha), 70.2 (C-5 Rha), 17.4 (C-6 Rha), 106.1 (C-1 Glc), 73.8 (C-2 Glc), 76.6 (C-3 Glc), 69.3 (C-4 Glc), 76.3 (C-5 Glc), 60.5 (C-6 Glc)。以上光谱数据与文献报道一致^[10],故鉴定为 kaempferol-3-O-(2''-O- β -D-glucopyranosyl)- α -L-rhamnopyranoside。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1997.
- [2] 李燕, 郭顺星, 王春兰. 新疆雪莲黄酮类化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(8): 575-577.
- [3] 王梦月, 卫莹芳, 李晓波, 等. 荨麻抗风湿活性部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(9): 1300-1303.
- [4] 向瑛, 郑庆安, 张灿奎, 等. 水松叶黄酮类化合物的研究 [J]. 中草药, 2001, 32(7): 588-589.
- [5] 李蓉涛, 李晋玉, 孙汉董. 金叶子的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2005, 27(5): 565-571.
- [6] 史琪荣, 柳润辉, 徐希科. 柘木黄酮类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(1): 77-78.
- [7] 黄开毅, 张冬松, 高慧媛. 黄独化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 3(3): 145-147.
- [8] Monika O, Maria W. Flavonoids from the flowers of *Prunus spinosa* L [J]. *Acta Pol Pharm*, 2001, 58(5): 367-372.
- [9] 郭红利, 周金云. 青蛇藤正丁醇部分苷类成分的分离与鉴定 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(1): 44-46.
- [10] Hasler A, Gross G, Meier B, et al. Complex flavonol glycoside from the leaves of *Ginkgo biloba* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(4): 1391-1394.