

3), 33.8(s, C-4), 51.4(d, C-5), 22.5(t, C-6), 43.3(d, C-7), 49.2(s, C-8), 38.1(d, C-9), 51.3(s, C-10), 26.0(t, C-11), 77.4(d, C-12), 38.5(d, C-13), 28.7(t, C-14), 79.7(d, C-15), 89.2(s, C-16), 21.8(q, C-17), 26.0(q, C-18), 57.2(t, C-19), 66.4(d, C-20), 50.9(t, C-21), 13.6(q, C-22)。以上波谱数据与16,17-二氢-12 β ,16 β -环氧欧乌头碱的相应数据比较完全一致^[5]。并与标准品在TLC上经多种展开剂展开,Rf值一致(碘化铋钾溶液显色),且它们混合后的熔点不下降。因此将该化合物鉴定为16,17-二氢-12 β ,16 β -环氧欧乌头碱。

化合物:无色晶体(甲醇),mp 158~159, TLC上喷碘化铋钾溶液显红色。ESI-MS (m/z): 360[M+H]⁺。该化合物与生物碱12-表-欧乌头碱标准品在TLC上经多种展开剂展开,Rf值一致(碘化铋钾溶液显色),且它们混合后的熔点不下降,故将其鉴定为12-表-欧乌头碱。

化合物:白色粉末,TLC上喷碘化铋钾溶液显红色。ESI-MS (m/z): 360[M+H]⁺, 342[M-OH]⁺,由MS和DEPT确定其分子式为C₂₂H₃₃NO₃。¹H-NMR和¹³C-NMR(CDCl₃)数据与文献报道中的对应数据相吻合^[6],故将其确定为欧乌头碱。

化合物:白色粉末,TLC上喷碘化铋钾溶液显红色。ESI-MS (m/z): 424[M+H]⁺,由MS和DEPT确定其分子式为C₂₃H₃₇NO₆。¹H-NMR(CDCl₃) δ : 3.71(1H,d,J=8 Hz,H-1), 3.34, 3.33(各3H,s,OMe $\times$ 2), 2.65(1H,brs,H-17), 2.10

(1H,d,J=6 Hz,H-5), 1.92(1H,brs,H-7), 1.13(3H,t,J=7 Hz,Me-21);¹³C-NMR(CDCl₃) δ : 72.2(d,C-1), 29.3(t,C-2), 29.5(t,C-3), 37.9(s,C-4), 48.5(d,C-5), 73.1(d,C-6), 55.3(d,C-7), 75.3(s,C-8), 45.8(d,C-9), 40.3(d,C-10), 49.9(s,C-11), 29.9(t,C-12), 44.2(d,C-13), 75.9(d,C-14), 42.7(t,C-15), 81.8(d,C-16), 63.8(d,C-17), 80.5(t,C-18), 57.1(t,C-19), 48.3(t,C-20), 13.1(q,C-21), 56.3(q,16-OMe), 59.3(q,18-Me)。以上NMR数据与6-O-去甲基尼奥灵的相应数据比较均相符^[7],鉴定其为6-O-去甲基尼奥灵。

参考文献:

- [1] 李洪刚,杨建萍,田义杰,等. 伏毛铁棒锤地上部分生物碱成分研究[J]. 中草药, 1997, 28(5): 265-266.
- [2] Kitaga W I, Yoshika W M, Chen Z L, et al. Four new lipolalkaloids from *Aconiti tuber* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(2): 758-760.
- [3] Pelletier S W, Djarmatiz. Carbon-13 nuclear magnetic resonance: aconitinetype diterpenoid alkaloids from *Aconitum* and *Delphinium* species [J]. *J Am Chem Soc*, 1976, 98(4): 2626-2627.
- [4] 朱子清,程东亮,常贵桃,等. 伏毛铁棒锤生物碱的研究[J]. 中国中药杂志, 1981, 25(6): 25-27.
- [5] Zhang F, Peng S L, Liao X, et al. Three new diterpene alkaloids from the roots of *Aconitum nagarum* var. *lasiantrum* [J]. *Planta Med*, 2005, 71: 1073-1076.
- [6] Wada K, Bandoh, Amiya T, et al. Studies on aconitum species. Two new diterpenoid alkaloids from *Aconitum yesoense* var. *macroesoense* (Nakai) [J]. *Heterocycles*, 1989, 29(11): 2141-2142.
- [7] Konno C, Shirasaka M, Hikino H. Structure of senbusine A, B and C, diterpene alkaloids of *Aconitum carmichaeli* roots from China [J]. *J Nat Prod*, 1982, 45(2): 128-130.

锈毛千斤拔根的化学成分研究

张雪^{1,2},宋启示^{1*}

(1. 中国科学院西双版纳热带植物园,云南 昆明 650223; 2. 中国科学院研究生院,北京 100049)

摘要:目的 对锈毛千斤拔根进行化学成分研究。方法 采用硅胶、RP-18及MCI凝胶柱色谱法对锈毛千斤拔根的化学成分进行分离,采用波谱解析(MS、¹H-NMR和¹³C-NMR)等方法确定其结构。结果 共分离得到16个化合物,分别为 β -豆甾醇()、豆甾醇-3 β -O-D-吡喃葡萄糖苷()、 β -胡萝卜苷()、5-羟基-8- γ , γ -异戊烯基-6",6"-二甲基-吡喃(6,7:3",2")色原酮()、5,7-二羟基-6,8-二异戊烯基色原酮()、3,5,7,3',5'五羟基-4'-甲氧基黄烷()、flemichin D()、染料木素()、5,7,3',4'-四羟基异黄酮()、芒柄异黄酮()、大豆苷元()、5,7,4'-三羟基异黄酮-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷()、5,7-二羟基-4'-甲氧基异黄酮-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷()、5,7,4'-三羟基

* 收稿日期:2008-12-12

基金项目:中国科学院知识创新基地项目

作者简介:张雪(1982-),女,硕士研究生,主要研究方向为植物化学。E-mail:zhangx@xtbg.ac.cn

*通讯作者 宋启示 Tel:(0871)5160902 E-mail:songqs@xtbg.ac.cn

异黄酮-7-O- β -D-芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷()、对羟基苯甲酸酯()、白桦酸()。结论 首次从锈毛千斤拔根中得到16个化合物,其中主要成分为以染料木素为代表的7个异黄酮。

关键词:锈毛千斤拔;豆科;异黄酮;染料木素

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)06-0865-04

锈毛千斤拔 *Flemingia ferruginea* Grah. ex Wall. 是豆科千斤拔属植物。千斤拔始载于《植物名实图考》,近代本草多有收载,其活血化瘀、舒筋活络作用比较明显,同时也是治疗许多妇科疾病的良好药^[1]。锈毛千斤拔曾为妇科千金片的主要原料,后由于收购困难,被同属其他植物所替代。对千斤拔属植物化学成分的研究比较多,其主要成分为黄酮和异黄酮及其衍生物^[2],同时,药物活性的实验也都证明,千斤拔属植物所含的黄酮和异黄酮及其衍生物是其主要药效成分^[3]。目前对于锈毛千斤拔的成分研究还未见报道,本实验的目的是通过植物化学手段确定其中的化学成分,为进一步进行生理活性实验,确定锈毛千斤拔中药用活性成分提供根据。

1 仪器、试剂及材料

熔点在 XTRC-1 显微熔点仪上测定;核磁共振谱用 Bruker AM-400、DRX-500 测定,TMS 为内标;质谱用英国 VG 公司 VG Auto Spec-3000 型测定;色谱硅胶(200~300目)、薄层硅胶板(100 mm×50 mm)均为青岛海洋化工厂生产;大孔树脂 DM-130 由山东鲁抗医药股份有限公司生产;反相材料使用 MCI 凝胶。

锈毛千斤拔样品由千金药业集团提供,由中国科学院西双版纳热带植物园宋启示研究员鉴定为 *Flemingia ferruginea* Grah. ex Wall.。

2 提取与分离

锈毛千斤拔根 15 kg,粉碎,95%乙醇于室温提取3次,每次24 h。合并提取液,减压浓缩得到乙醇浸膏,浸膏用5倍量的水分散均匀后依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取,得到石油醚萃取物 109.4 g、氯仿萃取物 348.0 g、正丁醇萃取物 238.9 g。石油醚萃取物经过正相硅胶柱色谱得到化合物 (854.1 mg)、(315.5 mg)、(475.1 mg);氯仿萃取物经过正相硅胶柱色谱、反向材料色谱得到化合物 (383.5 mg)、(19.8 mg)、(190.0 mg)、(4 216.8 mg)、(18.8 mg)、(23.2 mg)、(13.9 mg)、(1 723.7 mg)、(19.6 mg)、(104.2 mg);正丁醇萃取物经过大孔树脂分段、硅胶色谱及反向材料色谱得到化合物 (198.5 mg)、(232.0 mg)、(14.5 mg)。

3 结构鉴定

化合物:无色针晶,mp 142~143 (氯仿)。其 IR、¹H-NMR 图谱与 β -豆甾醇的标准图谱完全一致,TLC 上的斑点位置及显色均相同,与 β -豆甾醇对照品混合熔点不下降,故化合物 鉴定为 β -豆甾醇。

化合物:白色粉末,mp 279~281 (甲醇),分子式 C₃₅H₅₈O₆。其 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与豆甾醇-3- β -O-D-吡喃葡萄糖苷对照品谱图一致,与对照品混合熔点不下降,故化合物 鉴定为豆甾醇-3- β -O-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物:白色粉末,mp 283~284 (甲醇)。其 MS、¹H-NMR 与 β -胡萝卜素对照品谱图一致,TLC 上的斑点位置及显色均相同,与对照品混合熔点不下降,故化合物 鉴定为 β -胡萝卜素。

化合物:黄色颗粒状晶体,mp 100~102 (甲醇),分子式 C₁₉H₂₀O₄。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 13.08 (1H, s, 5-OH), 8.01 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-2), 6.64 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-4'), 6.23 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-3), 5.75 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-5'), 5.15 (1H, t, *J* = 7.4 Hz, H-2''), 3.56 (2H, d, *J* = 7.4 Hz, H-3''), 1.79 (3H, s, H-5'''), 1.63 (3H, s, H-4'''), 1.46 (3H, s, H-6''Me), 1.46 (3H, s, H-6''Me)。¹³C-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 155.58 (C-2), 111.35 (C-3), 183.10 (C-4), 155.30 (C-5), 106.84 (C-6), 157.46 (C-7), 108.35 (C-8), 157.71 (C-9), 105.92 (C-10), 129.31 (C-4'), 115.95 (C-5'), 78.68 (C-6'), 28.2 (C-6''Me), 21.83 (C-1'''), 122.74 (C-2'''), 132.00 (C-3'''), 17.94 (C-4'''), 25.79 (C-8''')。以上数据与文献报道基本一致^[4],故化合物 鉴定为 5-羟基-8- γ , γ -异戊烯基-6'',6''-二甲基-吡喃(6,7:3'',2'')色原酮。

化合物:白色针状结晶,mp 144~146 (甲醇),分子式 C₁₉H₂₂O₄。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 12.94 (1H, s, 5-OH), 7.81 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-2), 6.24 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-3), 5.28 (1H, t, *J* = 7.0 Hz, H-2'), 5.23 (1H, t, *J* = 7.0 Hz, H-2'), 3.49 (2H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1'), 3.47 (2H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1'), 1.87 (3H, s, H-4'), 1.85 (3H, s, H-5'), 1.80 (3H, s, H-4'), 1.77 (3H, s, H-5')。¹³C-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 155.26 (C-2), 110.26 (C-3), 182.35 (C-4), 153.44 (C-5), 110.89 (C-6), 157.17

化合物 : 浅黄色针状结晶, mp 268 ~ 270 (甲醇), 分子式 $C_{15}H_{10}O_6$ 。 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.28 (1H, s, H-2), 7.57 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 7.06 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.91 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.72 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.63 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。 ^{13}C -NMR数据见表1。以上 1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据与文献报道基本一致^[9], 故化合物 鉴定为 5, 7, 3', 4'-四羟基异黄酮。

化合物 : 白色针状结晶, mp 269 ~ 270 (甲醇), 分子式 $C_{16}H_{12}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 8.44 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 8.14 (1H, s, H-2), 7.77 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 7.21 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6), 7.10 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.08 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 3.68 (3H, s, H-4'-OMe)。 ^{13}C -NMR数据见表1。以上 1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据与文献报道基本一致^[8], 故化合物 鉴定为 芒柄异黄酮。

化合物 : 无色针晶, mp 300 ~ 302 (氯仿), 分子式为 $C_{15}H_{10}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 8.44 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 8.14 (1H, s, H-2), 7.79 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 7.27 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 7.21 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6), 7.09 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8)。 ^{13}C -NMR数据见表1。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故化合物 鉴定为 大豆苷元。

化合物 : 白色针状结晶, mp 214 ~ 216 (甲醇), 分子式 $C_{21}H_{20}O_{10}$ 。 1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 12.92 (1H, s, 5-OH), 8.41 (1H, s, H-2), 7.38 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 6.71 (1H, s, H-8), 5.05 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'), 6.46 (1H, s, H-6), 5.41 (1H, s, 2''-OH), 5.14 (1H, m, 3''-OH), 5.13 (1H, m, 4''-OH), 4.60 (1H, s, 6''-OH), 3.70 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6''), 3.43 (3H, m, H-6'', 5''), 3.27 (2H, m, H-3'', 2''), 3.15 (1H, m, H-4'')。 ^{13}C -NMR数据见表1。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故化合物 鉴定为 5, 7, 4'-三羟基异黄酮-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 : 白色粉状结晶, mp 208 ~ 210 (甲醇), 分子式 $C_{22}H_{22}O_{10}$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 13.41 (1H, s, 5-OH), 8.34 (1H, s, H-2), 7.66 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2', 6'), 7.06 (2H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3', 5'), 7.19 (1H, s, H-8), 6.86 (1H, s, H-6), 4.20 ~ 4.60 (m, sugar protons), 3.67 (3H, s,

H-4'-OMe)。 ^{13}C -NMR数据见表1。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故化合物 鉴定为 5, 7-二羟基-4'-甲氧基异黄酮-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 : 白色粉状结晶, mp 220 ~ 222 (甲醇), 分子式 $C_{26}H_{27}O_{14}$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 8.25 (1H, s, H-2), 7.64 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 7.25 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 7.04 (1H, s, H-8), 6.81 (1H, s, H-6), 4.85 (1H, d, 葡萄糖端基质子), 4.67 (1H, d, 芹糖端基质子)。 ^{13}C -NMR数据见表1。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故化合物 鉴定为 5, 7, 4'-三羟基异黄酮-7-O- β -D-芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 : 无色针晶, mp 125 ~ 128 (氯仿)。其 ^{13}C -NMR、 1H -NMR图谱与对羟基苯甲酸酯的标准图谱完全一致, TLC上的斑点位置及显色均相同, 与对羟基苯甲酸酯对照品混合熔点不下降, 故化合物 鉴定为 对羟基苯甲酸酯。

化合物 : 无色针晶, mp 278 ~ 282 (甲醇)。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据与文献报道白桦酸数据完全一致^[13], 故鉴定化合物 为 白桦酸。

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2005.
- [2] Adityachaudhury N, Kirtaniya CL, Mukherjee B. Chalcones of *Flemingia chappar* Ham the structure and synthesis of flemichappararin [J]. *Tetrahedron*, 1971, 27: 2111-2117.
- [3] 陈敏, 罗思齐, 陈钧鸿. 蔓性千斤拔化学成分的研究[J]. *药学报*, 1990, 26(1): 42-48.
- [4] Ma W G, Fuzzati N, Li Q S, et al. Polyphenols from *Eriosema tuberosum* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(5): 1049-1061.
- [5] Ma W G, Fuzzati N, Xue Y, et al. Four chromones from *Eriosema tuberosum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(5): 1287-1291.
- [6] Barbara A S, Anthony D W, Topul R, et al. Prenylated flavanones from leaves of *Macaranga pleiotestemonia* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(4): 1273-1277.
- [7] Zhou H, He H P, Kong N C, et al. Three new indole alkaloids from the leaves of *Kopsia officinalis* [J]. *Helv Chim Acta*, 2006, 89(3): 515-519.
- [8] Murthy M S R, Rao E V. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of isoflavones [J]. *Magn Reson Chem*, 1986, 24: 225-230.
- [9] Lin Y L, Tsai W J, Chen I S, et al. Chemical constituents from *Mucuna membranacea* [J]. *J Chin Chem Soc*, 1998, 45(1): 213-217.
- [10] Philip L, Seppo K, Kristiina W. The phase transfer catalysed synthesis of isoflavone-O-glucosides [J]. *J Chem Soc Perkin I*, 1998, (16): 2481-2484.
- [11] 王景华, 王亚琳, 楼凤昌. 槐树种子的化学成分研究[J]. *中国药科大学学报*, 2001, 32(6): 471-473.
- [12] Ma W G, Fukushi Y, Hostettmann K. Isoflavonoid glycosides from *Eriosema tuberosum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(1): 251-254.
- [13] Siddiqui S, Hafeez F, Begum S. Oleanderol, a new pentacyclic triterpene from the leaves of *Nerium oleander* [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(2): 229-233.