

麻黄根的化学成分研究

陶华明^{1,3}, 王隶书^{4,5}, 崔占臣³, 赵大庆⁴, 刘永宏^{2*}

(1. 南方医科大学中医药学院, 广东 广州 501515; 2. 中国科学院南海海洋研究所, 广东 广州 510301;

3. 吉林大学化学学院, 吉林 长春 130012; 4. 长春中医药大学药学院, 吉林 长春 130117;

5. 吉林省中医科学院, 吉林 长春 130021)

摘要:目的 研究草麻黄 *Ephedra sinica* 根的化学成分。方法 麻黄根用 90%乙醇加热回流提取, 采用硅胶、Sephadex L H-20、RP-18 柱色谱进行分离纯化, 通过波谱分析 (MS、¹H-NMR、¹³C-NMR) 鉴定其结构。结果 从其醇提物的醋酸乙酯部分分离得到 9 个化合物, 包括 3 个单萜糖苷、1 个酯、2 个芳香酸、1 个木脂素和 2 个甾体, 分别鉴定为 (-)- α -松油醇-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (1)、(+)- α -松油醇-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (2)、香叶基- β -D-吡喃葡萄糖苷 (3)、(10E, 9S, 12S, 13S)-trihydroxy-10-octadecenoate (4)、2-羟基-5-甲氧基苯甲酸 (5)、异阿魏酸 (6)、倍半西班牙冷杉醇 B (sesquipinsapol B, 7)、胡萝卜苷 (8)、 β -谷甾醇 (9)。结论 除化合物 9 外, 其他 8 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 麻黄根; 单萜糖苷; 木脂素; 甾体

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)04-0533-04

草麻黄 *Ephedra sinica* Stapf 为麻黄科麻黄属植物, 主产于内蒙古、吉林、辽宁、河北、山西、河南、陕西等省区。据《中国药典》记载, 麻黄以干燥草质茎入药, 具有发汗平喘宣肺之功, 麻黄根止汗。迄今, 有关该植物化学成分研究主要对地上部分报道较多, 而对地下部分研究较少。已从该植物的根中分离得到 ephedrannin A^[1], ephedradines A ~ D^[2~5], feruloylhistamine^[6], maokonine^[7], mahuanins A ~ D^[8~10]。本实验对草麻黄根化学成分进行了系统的研究, 从中分离得到 9 个化合物, 利用光谱学分析并与文献对照, 分别鉴定为 (-)- α -松油醇-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (1)、(+)- α -松油醇-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (2)、香叶基- β -D-吡喃葡萄糖苷 (3)、(10E, 9S, 12S, 13S)-trihydroxy-10-octadecenoate (4)、2-羟基-5-甲氧基苯甲酸 (5)、异阿魏酸 (6)、倍半西班牙冷杉醇 B (sesquipinsapol B, 7)、胡萝卜苷 (8)、 β -谷甾醇 (9)。

1 仪器、试剂与材料

熔点用 XRC-1 显微熔点仪测定, 温度未校正; 旋光用 JASCO-20 型高分辨旋光光谱仪测定; 1D、2D-NMR 谱在氘代溶剂 (CDCl₃, CD₃OD, DMSO-d₆) 中用 Bruker AC 500 核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标, 偶合常数 *J* 用 Hz 表示; 质谱 ES-MS, HR-FAB-MS 在 Bruker Daltonics APEX 47e 质谱仪

上测定; Sephadex L H-20 (25 ~ 100 μ m, Pharmacia Fine Chemical Co. Ltd.), Chromatorex ODS (100 ~ 200 mesh, Fuji Silysia Chemical Co. Ltd.); 硅胶 H (青岛海洋化工厂), 薄层色谱用预制硅胶板 H (0.20 ~ 0.25 mm, 青岛海洋化工厂), 薄层色谱展开剂为石油醚-丙酮或氯仿-甲醇-水, 显色剂为 1% 三氯化铝-乙醇溶液或 10% 硫酸-乙醇溶液, 加热显色。麻黄根购于吉林省宏检药材公司, 经吉林省中医科学院严仲铠教授鉴定为麻黄科植物草麻黄 *Ephedra sinica* Stapf 的干燥根。

2 提取和分离

麻黄根 5.0 kg 粉碎后, 90%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 滤过后浓缩至浸膏, 加水均匀分散, 分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚部分 18 g、醋酸乙酯部分 100 g、正丁醇部分 153 g。将醋酸乙酯部分 100 g, 氯仿溶解后, 吸附在 200 g (200 ~ 300 目) 硅胶上, 溶剂挥干后直接经硅胶柱色谱 (10 cm $\times$ 80 cm, 1 kg, 200 ~ 300 目), 以氯仿-甲醇 (100:0 $\rightarrow$ 0:100) 梯度洗脱, TLC 检测合并相同部分, 共得到 8 个流份 (Fr. 1 ~ 8)。Fr. 2 经过反复硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯, 氯仿-甲醇) 纯化, 得到化合物 9 (1.8 g); Fr. 3 经过反复硅胶柱色谱 (石油醚-醋酸乙酯, 氯仿-甲醇) 纯化, 得到化合物 5 (19.7 mg)、6 (11 mg); Fr. 5 经过硅胶柱色谱 (氯仿-甲

收稿日期: 2009-10-17

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目 (40706046)

作者简介: 陶华明 (1980—), 男, 湖南永州人, 讲师, 博士, 研究方向为天然产物化学。

Tel: (020) 89023174 E-mail: taohm929@yahoo.com.cn

* 通讯作者 刘永宏 Tel: (020) 89023244 E-mail: yonghongliu@scsio.ac.cn

醇)、Sephadex L H-20、 C_{18} 反相硅胶柱色谱(甲醇-水)纯化,得到化合物 1(5.6 mg)、2(29.5 mg)、3(3.2 mg)、4(14.4 mg)、7(7.4 mg)、8(45 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1:无色油状物, $[\alpha]_D^{21} - 40.6^\circ (c 0.55, \text{MeOH})$ 。负离子 ESI-MS 给出分子离子峰 m/z : 315 $[M - 1]^-$, 结合 NMR 数据推出分子式为 $C_{16}H_{28}O_6$, 不饱和度为 3。从 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) 谱可以看到 3 个甲基信号及一系列葡萄糖质子信号, 其中 $\delta_H 4.49$ (1H, d, $J = 7.8$ Hz) 为葡萄糖端基质子的特征信号, 提示含有一个 β -取代的葡萄糖片段。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz) 和 DEPT 谱给出 16 个碳信号(表 1), 除 6 个明显的葡萄糖碳信号($\delta_C 98.5, 75.3, 78.3, 71.8, 77.5, 62.9$) 外, 还有 10 个碳信号, 其中 3 个甲基信号($\delta_C 23.0, 23.6, 25.1$); 3 个亚甲基信号($\delta_C 25.1, 28.1, 32.1$); 2 个次甲基($\delta_C 45.2, 121.9$); 2 个季碳($\delta_C 81.6, 134.9$), 推断母环结构是一个松油醇类单萜化合物。经与文献数据对比^[11,12], 完全一致, 将化合物 1 的结构确定为 $(-)-\alpha$ -松油醇-8- $O\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 [$(-)-\alpha$ -terpineol-8- $O\beta$ -D-glucopyranoside]。

化合物 2:无色油状物, $[\alpha]_D^{25} + 36.1^\circ (c 0.31, \text{MeOH})$ 。负离子 ESI-MS 给出分子离子峰 m/z : 315 $[M - 1]^-$, 结合 NMR 数据推出分子式为

$C_{16}H_{28}O_6$, 不饱和度为 3。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱信号与化合物 1 极为相似, 见表 1。与参考文献相比较完全一致^[11,12], 将化合物 2 的结构确定为 $(+)-\alpha$ -松油醇-8- $O\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 [$(+)-\alpha$ -terpineol-8- $O\beta$ -D-glucopyranoside]。

化合物 3:无色油状物, 负离子 ESI-MS 给出分子离子峰 m/z : 315 $[M - 1]^-$, 结合 NMR 数据推出分子式为 $C_{16}H_{28}O_6$, 不饱和度为 3。该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱信号与化合物 1 和 2 类似, 见表 1。从 $^1\text{H-NMR}$ 中可以看到明显的一系列葡萄糖质子信号, 其中 $\delta_H 4.31$ (1H, d, $J = 7.8$ Hz) 为葡萄糖端基质子的特征信号, 提示含有一个 β -取代的葡萄糖片段。在低场有 $\delta 5.39$ (1H, t, $J = 6.3$ Hz) 和 $\delta 5.13$ (1H, t, $J = 6.5$ Hz) 2 个烯烃质子信号; $\delta 4.37$ (2H, dd, $J = 6.3, 11.8$ Hz), $\delta 2.15$ (2H, t, $J = 6.5$ Hz) 和 $\delta 2.07$ (2H, t, $J = 7.4$ Hz) 3 个亚甲基信号, 3 个甲基信号 $\delta 1.63$ (3H, s), $\delta 1.69$ (3H, s), $\delta 1.71$ (3H, s)。从 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中可以看到 4 个烯碳信号($\delta_C 121.7, 125.1, 132.6, 141.9$), 提示该化合物存在两个碳碳双键。从质谱分析及不饱和度计算, 得出化合物 3 为非环单萜结构。经与参考文献数据对比^[13], 完全一致, 将化合物 3 的结构确定为香叶基- β -D-吡喃葡萄糖苷 (geranyl- β -D-glucopyranoside)。

表 1 化合物 1~3 的 NMR 数据(500/125 MHz, CD_3OD)

Table 1 NMR Data (500/125 MHz, CD_3OD) of compounds 1—3

碳位	1		2		3	
	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$
C-1	134.8		134.8		66.4	4.24 (2H, dd, 6.2, 11.8)
C-2	121.9	5.38 (1H, br s)	121.9	5.38 (1H, br s)	141.9	
C-3	28.1	2.11 (2H, m)	28.1	2.11 (2H, m)	121.7	5.39 (1H, t, 6.3)
C-4	45.2	1.68 (1H, m)	45.2	1.68 (1H, m)	40.7	2.07 (2H, t, 7.4)
C-5	25.1	2.06 (2H, m)	25.1	2.06 (2H, m)	27.5	2.15 (2H, t, 6.5)
C-6	32.1	1.95 (2H, m)	32.1	1.95 (2H, m)	125.1	5.13 (1H, t, 6.5)
C-7	23.6	1.64 (3H, s)	23.6	1.64 (3H, s)	132.6	
C-8	81.6		81.1		17.8	1.63 (3H, s)
C-9	23.0	1.21 (3H, s)	23.0	1.21 (3H, s)	25.9	1.69 (3H, s)
C-10	25.2	1.25 (3H, s)	25.2	1.25 (3H, s)	16.5	1.71 (3H, s)
C-1'	98.6	4.49 (1H, d, 7.8)	98.6	4.49 (1H, d, 7.8)	102.8	4.31 (1H, d, 7.8)
C-2'	75.3	3.16 (overlap)	75.3	3.16 (overlap)	75.1	3.20 (overlap)
C-3'	78.3	3.37 (overlap)	78.3	3.37 (overlap)	78.1	3.26 (overlap)
C-4'	71.8	3.34 (overlap)	71.8	3.34 (overlap)	71.8	3.32 (overlap)
C-5'	77.5	3.25 (overlap)	77.5	3.25 (overlap)	78.2	3.36 (overlap)
C-6'	62.9	3.67 (overlap)	62.9	3.67 (overlap)	62.9	3.70 (overlap)

化合物 4:白色固体, $[\alpha]_D^{25} - 18.3^\circ (c 0.9, \text{CHCl}_3)$ 。正离子 ESI-MS 给出分子离子峰 m/z : 345 $[M + 1]^+$ 。结合 NMR 数据推出分子式为 $C_{19}H_{36}O_3$, 不饱和度为 2。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500

MHz) 低场出现一对双键质子 $\delta 5.70$ (1H, dd, $J = 6.5, 15.6$ Hz, $C = H$), $\delta 5.82$ (1H, dd, $J = 6.0, 15.6$ Hz, $C = H$), 一个氧甲基信号 $\delta 3.66$ (3H, s, OCH_3), 3 个单氢信号 $\delta 3.47$ (1H, m, H-13), $\delta 3.94$

(1H, t, $J = 6.1$ Hz, H-12), 4.14 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, H-9), 一个甲基信号 0.89 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, CH₃), 及一系列亚甲基信号, 另外还出现积分分为3的一个宽单峰, 由3个低场单氢信号推断该化合物含有3个羟基, ¹³C-NMR中3个碳信号 δ 76.8, 74.7, 72.0 进一步证实了上述推断。¹³C-NMR中出现19个碳信号, 除3个羟基取代的碳外, 还有一个羰基碳 δ 174.4, 2个双键碳 δ 136.2, 129.8, 一个甲氧基信号 δ 51.5, 以上数据与文献数据完全一致^[14], 故将化合物4的结构确定为(10*E*, 9*S*, 12*S*, 13*S*)-trihydroxy-10-octadecenoate。

化合物5: 白色晶体, 负离子 ESI-MS 给出分子离子峰 m/z : 167 [M - 1]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 7.58 (1H, brs, H-6), 7.56 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-4), 6.86 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-3), 3.90 (3H, s, OCH₃)。 ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 123.2 (C-1), 152.7 (C-2), 115.9 (C-3), 125.3 (C-4), 148.7 (C-5), 113.9 (C-6), 56.5 (OCH₃)。质谱和核磁数据与文献数据一致^[15], 故将化合物5的结构确定为2-羟基-5-甲氧基苯甲酸。

化合物6: 白色晶体, 负离子 ESI-MS 给出分子离子峰 m/z : 193 [M - 1]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 7.19 (1H, brs, H-3), 6.80 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.09 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 7.62 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 6.34 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8), 3.90 (3H, s, OCH₃)。 ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 126.3 (C-1), 114.9 (C-2), 149.4 (C-3), 150.5 (C-4), 111.8 (C-5), 124.0 (C-6), 146.8 (C-7), 127.9 (C-8), 171.2 (C = O), 56.5 (OCH₃)。质谱和核磁数据与文献数据一致^[16], 故将化合物6的结构确定为异阿魏酸。

化合物7: 无色固体, 负离子 ESI-MS 给出分子离子峰 m/z : 539 [M - 1]⁻。¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 6.98 (1H, brs, H-2), 6.80 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.85 (1H, dd, $J = 1.8, 8.0$ Hz, H-6), 5.52 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7), 3.46 (2H, m, H-8), 3.82 (2H, m, H-9), 6.60 (1H, brs, H-2'), 6.57 (1H, brs, H-6'), 2.70 (2H, m, H-7'), 1.93 (1H, m, H-8'), 3.64 (2H, m, H-9'), 6.67 (1H, brs, H-2''), 6.65 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.56 (1H, dd, $J = 1.8, 8.0$ Hz, H-6''), 2.60 (2H, m, H-7''), 1.96 (1H, m, H-8''), 3.60 (2H, m, H-9'')。 ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 133.4 (C-1), 109.2 (C-2), 147.7 (C-3), 146.1 (C-4), 114.8 (C-5), 118.3 (C-6),

87.6 (C-7), 54.0 (C-8), 63.4 (C-9), 134.4 (C-1'), 113.1 (C-2'), 143.8 (C-3'), 146.1 (C-4'), 128.2 (C-5'), 117.1 (C-6'), 34.7 (C-7'), 42.9 (C-8'), 60.7 (C-9'), 132.5 (C-1''), 114.5 (C-2''), 147.4 (C-3''), 144.1 (C-4''), 112.2 (C-5''), 121.4 (C-6''), 34.8 (C-7''), 42.6 (C-8''), 60.8 (C-9'')。上述数据与文献数据一致^[17], 故鉴定化合物7为倍半西班牙冷杉醇 B (sesquipinsapol B)。

化合物8: 白色粉末, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 0.65 (3H, s, CH₃-18), 0.74 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, CH₃-27), 0.78 (3H, d, $J = 7.4$ Hz, CH₃-29), 0.83 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, CH₃-26), 0.90 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, CH₃-21), 0.95 (3H, s, CH₃-19), 2.86 (1H, m, glc-2), 3.00 ~ 3.14 (3H, m, glc-3 ~ 5), 3.45 (1H, m, H-3), 3.64 (1H, dd, $J = 5.9, 10.8$ Hz, glc-6a), 3.39 (1H, dd, $J = 11, 3.3$ Hz, glc-6b), 4.21 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, glc-1), 5.32 (1H, brs, H-6)。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 11.6 (C-18, 29), 18.4 (C-21), 18.8 (C-27), 19 (C-19), 19.6 (C-26), 20.5 (C-11), 22.5 (C-28), 23.8 (C-15), 25.4 (C-23), 27.7 (C-16), 28.6 (C-25), 29.2 (C-2), 31.2 (C-7), 31.3 (C-8), 33.2 (C-22), 35.4 (C-20), 36.1 (C-10), 36.7 (C-1), 38.2 (C-12), 39.5 (C-4), 41.8 (C-13), 45.1 (C-24), 49.5 (C-9), 55.3 (C-17), 56.1 (C-14), 61.0 (glc-C-6), 70.0 (glc-C-4), 73.3 (glc-C-2), 76.6 (glc-C-5), 76.6 (glc-C-3), 76.8 (C-3), 100.7 (glc-C-1), 121.1 (C-6), 140.3 (C-5)。质谱和核磁数据与文献数据一致^[18], 故将化合物8结构确定为 daucosterol, 即胡萝卜苷。

化合物9: 白色结晶, ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.67 (s, CH₃-18), 0.79 (d, $J = 7.0$ Hz, CH₃-27), 0.81 (d, $J = 7.3$ Hz, CH₃-29), 0.84 (d, $J = 7.0$ Hz, CH₃-26), 0.91 (d, $J = 6.4$ Hz, CH₃-21), 1.01 (s, CH₃-19), 3.45 (m, H-3), 5.35 (brs, H-6); 在 TLC 上多种溶剂系统展开时与 β -谷甾醇对照品对照, R_f 值一致, 且混合熔点不下降, ¹H-NMR 数据与文献一致^[19], 故鉴定化合物9为 β -谷甾醇。

参考文献:

- [1] Hikino H, Takahashi M, Konno C. Structure of ephedranin A, a hypotensive principle of roots [J]. *Tetrahedron Lett*, 1982, 23(6): 673-676.
- [2] Tamada M, Endo K, Hikino H, et al. Structure of ephedradine A, a hypotensive principle of *Ephedra* roots [J]. *Tetrahedron Lett*, 1979, 20(10): 873-876.
- [3] Tamada M, Endo K, Hikino H. Structure of ephedradine B, a hypotensive principle of *Ephedra* roots [J]. *Heterocycles*,

- 1979, 12(6): 783-786.
- [4] Konno C, Tamada M, Endo K, et al. Structure of ephedradine C, a hypotensive principle of *Ephedra* roots [J]. *Heterocycles*, 1980, 14(3): 295-298.
- [5] Hikino H, Ogata M, Konno C. Structure of ephedradine D, a hypotensive principle of *Ephedra* roots [J]. *Heterocycles*, 1982, 17(1): 155-158.
- [6] Hikino H, Ogata M, Konno C. Structure of feruloylhistamine, a hypotensive principle of *Ephedra* roots [J]. *Planta Med*, 1983, 48: 108-110.
- [7] Tamada M, Endo K, Hikino H. Maokonine, hypertensive principle of *Ephedra* roots [J]. *Planta Med*, 1978, 34: 291-293.
- [8] Kasahara Y, Shinomiya N, Konno C, et al. Structure of mahuanin C, a hypotensive principle of *Ephedra* roots [J]. *Heterocycles*, 1983, 20(9): 1741-1744.
- [9] Kasahara Y, Hikino H. Structure of mahuanin D, a hypotensive principle of *Ephedra* roots [J]. *Heterocycles*, 1983, 20(10): 1953-1956.
- [10] Hikino H, Shimoyama N, Kasahara Y. Structures of mahuanin A and B, hypotensive principles of *Ephedra* roots [J]. *Heterocycles*, 1982, 19(8): 1381-1384.
- [11] Yamahara I K, Kobayashi H, Okamoto M, et al. Cholagogic action and characteristics of (±)- α -terpineol- β -D-O-glucopyranoside, a new monoterpenoid glucoside [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(4): 1669-1675.
- [12] Kikuzaki H, Mayahara Y, Nakatani N. Galloylglucosides from berries of *Pimenta dioica* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63: 749-752.
- [13] 杨锡洪, 解万翠, 王维民, 等. β -D-吡喃葡萄糖苷类香料前体的合成及表征 [J]. *食品科学*, 2007, 28(11): 179-182.
- [14] Hiroshi S, Kiyoshi S. Syntheses of unsaturated trihydroxy C-18 fatty acids isolated from rice plants suffering from rice blast disease [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(9): 3632-3637.
- [15] Ibrahim R, Towers G, Mesh T. The identification of plant phenolic acids by chromatography [J]. *Arch Biochem Biophys*, 1960, 87: 125-128.
- [16] Takahira M, Kusano A, Shibano M, et al. Piscidic acid and fukiic acid esters from *Cimicifuga simplex* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(7): 2115-2119.
- [17] Barrero A F, Haidour A, Dorado M M. Sesquipsapols A and B: two sesquignans from *Abies pinsapo* [J]. *Nat Prod Lett*, 1993, 2(4): 255-262.
- [18] 林 绥, 李援朝, 郭玉瑜, 等. 地稔的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(8): 1192-1195.
- [19] 徐润生, 袁 珂, 殷明文, 等. 羽芒菊化学成分研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(7): 1015-1018.

芫花化学成分研究

宋丽丽¹, 李绪文², 颜佩芳², 陆 娟², 杨瑞杰², 金永日^{2*}

(1. 天津中医药大学 实验教学部, 天津 300193; 2. 吉林大学 化学学院, 吉林 长春 130021)

摘要:目的 研究芫花 *Daphne genkwa* 的化学成分。方法 使用色谱技术对芫花醇提物进行分离和纯化, 根据理化常数和波谱数据对化合物的结构进行鉴定。结果 共鉴定出 10 个化合物, 分别为芫花素 (genkwanin, 1)、3⁴-羟基芫花素 (3⁴-hydroxygenkwanin, 2)、芹菜素 (apigenin, 3)、山柰酚-3-O- β -D-(6^{''}-P-香豆酰)-吡喃葡萄糖苷 [kaempferol-3-O- β -D-(6^{''}-P-coumaroyl)-glucopyranoside, 4]、芫根苷 (yuenkanin, 5)、山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷 (kaempferol-3-O- β -D-glucoside, 6)、木犀草素-7-甲氧基-3⁴-O- β -D-葡萄糖苷 (luteolin-7-O-methylether-3⁴-O- β -D-glucoside, 7)、芫花素-5-O- β -D-葡萄糖苷 (genkwanin-5-O- β -D-glucoside, 8)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 9)、胡萝卜苷 (daucosterol, 10)。结论 化合物 6~8 为首次从该植物中分得。

关键词: 芫花; 黄酮; 芫花素

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)04-0536-03

芫花为瑞香科植物芫花 *Daphne genkwa* Sieb. et Zucc. 的干燥花蕾, 该植物主产于安徽、江苏、浙江、山东、福建、四川、湖北等地^[1]。芫花味苦、辛, 具有泻水逐饮、解毒杀虫的功效; 用于水肿胀满, 胸腹积水, 痰饮喘咳, 二便不利, 外治疥癣秃疮、冻疮等症^[2]。国内外学者对芫花化学成分及药理作用的研究, 主要集中于根和枝条方面, 发现其中主要功效成分为黄酮类及二萜原酸酯类化合物, 这些化合物具有镇咳、祛痰等作用^[3-5]。至今为止对芫花花蕾的

研究报道不多。为更好地开发利用芫花的药用资源, 本实验对芫花花蕾的化学成分进行了深入研究。本实验对芫花乙醇提取物进行了分离纯化, 从中分离得到了 10 个单体化合物, 经结构鉴定分别确认为芫花素 (1)、3⁴-羟基芫花素 (2)、芹菜素 (3)、山柰酚-3-O- β -D-(6^{''}-P-香豆酰)-吡喃葡萄糖苷 (4)、芫根苷 (5)、山柰酚-3-O- β -D-葡萄糖苷 (6)、木犀草素-7-甲氧基-3⁴-O- β -D-葡萄糖苷 (7)、芫花素-5-O- β -D-葡萄糖苷 (8)、 β -谷甾醇 (9)、胡萝卜苷 (10)。其中化合物

收稿日期: 2009-10-25

作者简介: 宋丽丽 (1982—), 女, 吉林省长春市人, 助理实验师, 主要从事分析化学教学、天然药物化学成分的研究工作。

Tel: 13702042270 E-mail: songlili20082003@yahoo.com.cn

*通讯作者 金永日 Tel: 13504401277 E-mail: jlinry@jlu.edu.cn