

• 专栏 •
• 中药与天然药 •

红凤菜黄酮类化学成分的研究

吕寒, 裴咏萍, 李维林* (江苏省中国科学院植物研究所南京中山植物园, 南京 210014)

摘要: 目的 对菊科三七草属植物红凤菜(*Gynura bicolor* DC.)的黄酮类化学成分进行研究。方法 采用硅胶、聚酰胺、Sephadex LH-20 柱层析等手段分离化合物, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 分离得到 5 个黄酮类化合物, 分别为槲皮素(I)、山柰酚(II)、槲皮苷(III)、异槲皮苷(IV)、芦丁(V)。结论 化合物I、III、IV为首次从该植物中分离得到。

关键词: 红凤菜; 黄酮

中图分类号: R284.1

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2010)07-0613-02

Studies on Flavonoids from *Gynura bicolor* DC.

LÜ Han, PEI Yongping, LI Weilin* (Institute of Botany, Jiangsu Province and the Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To isolate and identify the flavonoids from *Gynura bicolor* DC.. **METHODS** Compounds were isolated from the leaves of *G. bicolor* DC. by different kinds of column chromatography, their structure were identified with physicochemical properties and spectral data. **RESULTS** These compounds were identified as: quercetin (I), kaempferol (II), quercitrin (III), isoquercitrin (IV) and rutin (V). **CONCLUSION** Compounds I, III and IV were obtained from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Gynura bicolor* DC.; flavonoids

红凤菜(*Gynura bicolor* DC.)又名观音苋、紫背天葵、木耳菜、血皮菜、水三七, 为菊科多年生草本植物。该植物全草有活血、止血、解毒消肿的功效, 用于治疗痛经、血崩、咳血、创伤出血、溃疡久不收口; 其根有行气活血的功用, 用于治疗产后停瘀腹痛、血崩、疟疾^[1-2]。目前关于该植物的化学成分的研究较少, 主要含有有黄酮、挥发性萜类成分等^[3-5]。本试验对红凤菜中的黄酮类化学成分进行了系统分离, 为进一步研究和开发红凤菜提供依据。

1 材料与仪器

Bruker AV-300 核磁共振仪(瑞士 Bruker Biospin), TMS 内标。柱色谱用硅胶、薄层用硅胶 G(青岛海洋化工厂); 柱色谱用聚酰胺、聚酰胺薄膜(浙江路桥四甲生化塑料厂); 大孔树脂 D101(天津海光化工有限公司产品); 葡聚糖凝胶 LH-20(瑞典 Pharmacia); 芦丁对照品(中国药品生物制品检定所, 批号: 0080-9705)。实验所用试剂均为分析纯。

红凤菜于 8 月份采自江苏省南京市, 原植物经江苏省中国科学院植物研究所李维林研究员鉴定为菊科三七草属植物红凤菜(*Gynura bicolor* DC.)。

2 提取与分离

取红凤菜干品粉末 9 kg, 用 70%乙醇热回流提取 2 次, 每次 2 h, 提取液合并, 减压浓缩挥去乙醇, 冷却沉淀 24 h 后, 5 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 取上清液用大孔树脂依次用 10%乙醇、20%乙醇、50%乙醇、95%乙醇洗脱。合并 50%乙醇洗脱液, 采用硅胶柱层析以氯仿-甲醇系统洗脱, 其中氯仿洗脱部分以石油醚-乙酸乙酯反复硅胶柱层析, 得到化合物IV、V, 氯仿-甲醇(10:3)部分, 先后经过石油醚-丙酮硅胶柱层析, 结合聚酰胺乙醇-水柱层析和葡聚糖凝胶 LH-20 甲醇-水柱层析得到化合物I、II、III。

3 结构鉴定

化合物I: 黄绿色粉末, mp173~174 °C, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性。与芦丁对照品的

基金项目: 国家自然科学基金项目(30900123)

作者简介: 吕寒, 女, 硕士, 研究实习员 Tel: (025)84347081
研究员 Tel: (025)84347002 E-mail: lwlcnbj@mail.cnbg.net

E-mail: xiaohan1814@163.com *通信作者: 李维林, 男, 博士, 研

R_f值相同, 且与芦丁对照品的混合熔点不下降, 确认为芦丁。

化合物II: 黄色粉末, mp234~236 °C, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性。¹H-NMR(300 MHz, DMSO): δ3.36~3.64(6H, m, H-2''~6''), δ5.37(1H, d, *J*=4.7 Hz, H-1''), δ6.20(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), δ6.40(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), δ6.81(1H, d, *J*=8.3 Hz, H-5'), δ7.52(1H, d, *J*=8.3 Hz, H-6'), δ7.67(1H, dd, *J*=8.3 Hz, *J*=2.0 Hz, H-2'), δ9.13(1H, s, 3'-OH), δ9.71(1H, s, 4'-OH), δ10.84(1H, s, 7-OH), δ12.63(1H, s, 5-OH)。¹³C-NMR(75 MHz, DMSO): δ60.05(C-6''), δ71.17(C-4''), δ73.18(C-2''), δ75.75(C-3''), δ98.86(C-6), δ101.93(C-1''), δ103.53(C-10), δ115.12(C-2'), δ115.83(C-5'), δ120.92(C-6'), δ121.86(C-1'), δ133.39(C-3), δ144.81(C-3'), δ148.57(C-4'), δ156.32(C-2), δ161.14(C-5), δ164.94(C-7), δ177.24(C-4)。对照文献[6-7], 确认为异槲皮苷。

化合物III: 黄色粉末, mp183~185 °C, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性。¹H-NMR(300 MHz, DMSO): δ0.81(3H, d, *J*=5.7 Hz, 鼠李糖中-CH₃), δ3.20~3.97(4H, m, H-2''~5''), δ5.25(1H, d, *J*=1.3 Hz, H-1''), δ6.20(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), δ6.39(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), δ6.86(1H, d, *J*=8.3 Hz, H-5'), δ7.25(1H, d, *J*=8.3 Hz, H-6'), δ7.29(1H, dd, *J*=8.3 Hz, *J*=2.0 Hz, H-2'), δ9.32(1H, s, 3'-OH), δ9.69(1H, s, 4'-OH), δ10.85(1H, s, 7-OH), δ12.65(1H, s, 5-OH)。¹³C-NMR(75 MHz, DMSO): δ17.44 (鼠李糖中-CH₃), δ71.13(C-4''), δ98.63(C-6), δ101.79(C-1''), δ104.04(C-10), δ115.41(C-2'), δ115.61(C-5'), δ120.68(C-6'), δ121.05(C-1'), δ134.18(C-3), δ145.16(C-3'), δ148.39(C-4'), δ156.40(C-2), δ161.25(C-5), δ164.13(C-7), δ177.71(C-4)。对照文献[8-9], 确认为槲皮苷。

化合物IV: 黄色粉末, mp>300 °C, FeCl₃ 反应呈绿色, AlCl₃ 反应呈亮黄色, Molish 反应为阴性。EI-MS: *m/z*: 302。¹H-NMR(300 MHz, DMSO): δ6.18(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), δ6.40(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), δ6.88(1H, d, *J*=8.5 Hz, H-5'), δ7.53(1H, dd, *J*=8.3 Hz, *J*=2.0 Hz, H-6'), δ7.67(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), δ9.28(1H, s, 3-OH), δ9.34(1H, s, 3'-OH), δ9.57(1H, s, 4'-OH), δ10.76(1H, s, 7-OH), δ12.48(1H, s, 5-OH)。¹³C-NMR(75 MHz, DMSO): δ93.28(C-8), δ98.11(C-6), δ102.96(C-10), δ115.01

(C-2'), δ115.54(C-5'), δ119.91(C-6'), δ121.90(C-1'), δ135.67(C-3), δ145.00(C-3'), δ146.75(C-2), δ147.65(C-4'), δ156.08(C-9), δ160.67(C-5), δ163.82(C-7), δ175.78(C-4)。对照文献^[10], 确认为槲皮素(queracetin)。

化合物V: 黄色粉末, mp275~277 °C, FeCl₃ 反应呈绿色, AlCl₃ 反应呈亮黄色, Molish 反应为阴性。EI-MS: *m/z*: 286[M]⁺, 258, 121, 93。¹H-NMR(300 MHz, DMSO): δ6.19(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), δ6.43(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), δ6.92(2H, d, *J*=8.9 Hz, H-3', 5'), δ8.04(2H, d, *J*=8.9 Hz, H-2', 6'), δ9.38(1H, s, 3-OH), δ10.09(1H, s, 4'-OH), δ10.76(1H, s, 7-OH), δ12.47(1H, s, 5-OH)。¹³C-NMR(75 MHz, DMSO): δ93.43(C-8), δ98.16(C-6), δ103.01(C-10), δ115.40(C-3'), δ121.63(C-1'), δ129.46(C-2'), δ135.62(C-3), δ146.79(C-2), δ156.14(C-9), δ160.68(C-5), δ163.85(C-7), δ175.87(C-4)。对照文献[10], 确认为山柰酚。

REFERENCES

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edita. Flora Reipublicae Popularis Sinicae Vol. 77 (1) (中国植物志第七十七卷第一分册) [M]. Beijing: Science Press, 1999: 68.
- [2] Jiangsu New Medical College. Dictionary of Chinese Materia Medica(中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1997: 988-989.
- [3] TSAI T C, CHEN C W, YEH P Y. Stability study of anthocyanins: anthocyanins from *G. bicolor*, grape and hibiscus [J]. Tunghai J(东海学报), 1992, 33(10): 1085-1099.
- [4] LÜ Q, QING J, CHENG T. Study on essential oil components in stem and leaf of *Gynura Bicolor* DC [J]. J Guizhou Univ Tech: Nat Sci (贵州工业大学学报: 自然科学版), 2004, 33(2): 23-25.
- [5] ZHUO M, LÜ H, REN B R, et al. Studies on chemical constituents of *Gynura bicolor* DC. [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2008, 39(1): 30-32.
- [6] LIU R, DING L S, CHEN N Y, et al. Chemical constituents from root of *Rubus irenaeus* [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2003, 34(5): 394-396.
- [7] CHEN L, DU L J, DING Y, et al. Studies on chemical constituents from flowers of *Apocynum venetum* [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2005, 30(17): 1340-1342.
- [8] YU M, LI Z L, LI N, et al. Chemical constituents of the aerial parts of *Polygonum capitatum* [J]. J Shenyang Pharm Univ(沈阳药科大学学报), 2008, 25(8): 633-635.
- [9] YANG M H, KONG L Y. Chemical constituents of *Rhododendron irroratum* Franch [J]. Pharm Clin Res(药学与临床研究), 2007, 15(3): 199-201.
- [10] YU D Q, YANG J S. Handbook of Analytical Chemistry(分析化学手册) [M]. Vol 5. Beijing: Chemical Industry Press, 1989: 734.

收稿日期: 2009-11-16