

# 裸花紫珠黄酮苷类化合物的分离与结构鉴定

潘争红<sup>1,2</sup>, 颜冬兰<sup>2</sup>, 宁德生<sup>1\*</sup>, 谷陟欣<sup>2</sup>, 李典鹏<sup>1</sup>, 黄胜<sup>2,3</sup>, 刘金磊<sup>1</sup>

(1. 广西植物研究所 广西植物功能物质研究与利用重点实验室, 广西 桂林 541006;  
2. 九芝堂股份有限公司, 长沙 410008; 3. 海南九芝堂药业有限公司, 海口 570311)

**[摘要]** 目的:研究裸花紫珠95%乙醇提取物的化学成分。方法:采用硅胶, MCI, C<sub>18</sub>等柱色谱方法对裸花紫珠中化学成分进行分离纯化, 并经波谱数据分析和文献对照鉴定化合物结构。结果:从裸花紫珠叶95%乙醇提取物中分离得到8个化合物, 分别鉴定为木犀草苷(1), 木犀草素-3'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(2), 木犀草素-4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(3), 芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖醛酸苷丁酯(4), 木犀草素-3'-O-(6"-E-咖啡酰)-β-D-吡喃葡萄糖苷(5), 木犀草素-4'-O-(6"-E-咖啡酰)-β-D-吡喃葡萄糖苷(6), 木犀草素-7-O-(6"-E-咖啡酰)-β-D-吡喃葡萄糖苷(7), 木犀草素-7-O-(6"-E-阿魏酰)-β-D-吡喃葡萄糖苷(8)。结论:化合物4为首次从该植物分离得到。

**[关键词]** 裸花紫珠; 黄酮苷类; 化学成分

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)24-0026-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.sjfx.2015240026

**Isolation and Structure Identification of Flavonoid Glycosides in *Callicarpa nudiflora*** PAN Zheng-hong<sup>1,2\*</sup>, YAN Dong-lan<sup>2</sup>, NING De-sheng<sup>1\*</sup>, GU Zhi-xin<sup>2</sup>, LI Dian-peng<sup>1</sup>, HUANG Sheng<sup>2</sup>, LIU Jin-lei<sup>1</sup> (1. Guangxi Key Laboratory of Functional and Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany, Guilin 541006, China; 2. Jiuzhitang Co. Ltd., Changsha 410008, China; 3. Hainan Jiuzhitang Pharmaceutical Co. Ltd., Haikou 570311, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents of 95% ethanol extract of *Callicarpa nudiflora*. **Method:** The compounds were separated and purified by silica gel, MCI, and C<sub>18</sub> column chromatography, while their structures were identified by analyzing their spectral data and comparing with the previously reported literatures. **Result:** Eight compounds were isolated from 95% ethanol extract of *C. nudiflora* and their structures were respectively identified as luteoloside (1), dracocephalosite (2), juncein (3), apigenin-7-O-β-D-glucuronide buthyl ester (4), luteolin-3'-O-(6"-E-caffeoyl)-β-D-glucopyranoside (5), luteolin-4'-O-β-D-(6"-E-caffeoyl)-glucopyranoside (6), luteolin-7-O-(6"-E-caffeoyl)-β-D-glucopyranoside (7), luteolin-7-O-(6"-E-feruloyl)-β-D-glucopyranoside (8). **Conclusion:** Compound 4 was isolated from this plant for the first time.

**[Key words]** *Callicarpa nudiflora*; flavonoid glycosides; chemical constituents

裸花紫珠主要分布于广东、广西、海南等地,其中以海南五指山所产为上品,国外也有分布,如印度、越南、马来西亚及新加坡等地。其根、叶均可入药,有抗菌止血,消炎解毒,散瘀消肿,驱风祛湿等功效<sup>[1]</sup>。药理研究显示裸花紫珠具有抗炎<sup>[2]</sup>、止

血<sup>[3]</sup>、抑菌<sup>[4]</sup>、增加免疫<sup>[2]</sup>及细胞毒<sup>[5]</sup>等活性。而抗炎止血<sup>[6]</sup>、抗氧化<sup>[7]</sup>等活性与其丰富的黄酮等酚类化合物有关,开展该类化学成分的研究非常必要。本研究从裸花紫珠叶中分离得到8个黄酮苷类化合物,分别对它们进行详细的<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C-NMR数据归

**[收稿日期]** 20141218(009)

**[基金项目]** 海南省中药现代化专项(2015ZY20);海南省重大科技项目(ZDZX2013008-01-04);九芝堂股份有限公司博士后工作站自主项目;广西植物功能物质研究与利用重点实验室主任基金项目(ZRJJ2013-8)

**[第一作者]** 潘争红,副研究员,博士,从事天然药物化学成分与活性研究,E-mail:pan7260@126.com

**[通讯作者]** \*宁德生,助理研究员,硕士,从事天然产物化学研究,E-mail:ndshgxb@sina.com

属,其中芹菜素-7-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖醛酸苷丁酯为首次从该植物中分离得到。

### 1 材料

DRX-600 MHz 型超导核磁共振仪(瑞士 Bruker),BS110S 型电子天平(北京赛多利斯天平有限公司),1100 和 1200 系列分析型高效液相色谱仪(美国 Agilent)。硅胶(100~200 目)及 TLC 检测用硅胶 GF<sub>254</sub>板(青岛海洋化工厂),MCI gel(日本 Mitsubishi chemical corporation),羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20,瑞士 Amershan Biosciences),高效液相所用试剂为色谱纯,其他所用试剂均为分析纯。

裸花紫珠采自海南省五指山,由海南九芝堂药业公司提供,由广西植物研究所黄俞淞副研究员鉴定为马鞭草科紫珠属裸花紫珠 *Callicarpa nudiflora*,凭证保存在广西植物功能物质研究与利用重点实验室。

### 2 提取与分离

取干燥的裸花紫珠约 20 kg,粉碎至粗粉,用 95% 乙醇浸提 3 次,提取液减压浓缩至浸膏后用水分散,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。将正丁醇提取物(650 g)进行 100~200 目硅胶柱色谱,三氯甲烷-甲醇(20:1~1:1)梯度洗脱,经 TLC 分析合并得 10 个流份(Fr. 1~Fr. 10)。Fr. 2 经 Sephadex LH-20, C<sub>18</sub> 反复柱色谱纯化后再经 HPLC 制备得到化合物 4(8 mg), 5(9 mg), 6(6 mg), 7(11 mg), 8(15 mg); Fr. 6 经 MCI, Sephadex LH-20, C<sub>18</sub> 反复柱色谱分离得到化合物 1(35 mg), 2(10 mg), 3(42 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1 黄色针晶,<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.44(1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 7.41(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 6.90(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.79(1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.75(1H, s, H-3), 6.44(1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 5.07(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''); <sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 164.5(C-2), 103.2(C-3), 182.0(C-4), 161.2(C-5), 99.6(C-6), 163.0(C-7), 94.8(C-8), 157.0(C-9), 105.4(C-10), 121.4(C-1'), 113.6(C-2'), 145.8(C-3'), 150.0(C-4'), 116.0(C-5'), 119.2(C-6'), 100.0(C-1''), 73.2(C-2''), 77.2(C-3''), 69.6(C-4''), 76.4(C-5''), 60.7(C-6'')。以上波谱数据与文献[8]一致,故鉴定化合物 1 为木犀草素。

化合物 2 黄色针晶,<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.94(1H, s, 5-OH), 7.78(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 7.63(1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 6.97(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.80(1H, s, H-3), 6.55(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.21(1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 4.75(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''); <sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 164.3(C-2), 103.3(C-3), 181.8(C-4), 161.4(C-5), 98.9(C-6), 163.5(C-7), 94.2(C-8), 157.4(C-9), 103.7(C-10), 121.9(C-1'), 114.4(C-2'), 145.7(C-3'), 150.7(C-4'), 116.5(C-5'), 121.7(C-6'), 101.9(C-1''), 73.3(C-2''), 77.4(C-3''), 70.1(C-4''), 76.0(C-5''), 60.9(C-6'')。以上波谱数据与文献[8]一致,故鉴定化合物 2 为木犀草素-3'-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 3 黄色针晶,<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.93(1H, s, 5-OH), 7.55(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 7.51(1H, dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 7.25(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.85(1H, s, H-3), 6.52(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.22(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-6), 4.90(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''); <sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 164.3(C-2), 103.9(C-3), 181.8(C-4), 161.4(C-5), 99.0(C-6), 163.3(C-7), 94.1(C-8), 157.4(C-9), 104.1(C-10), 124.8(C-1'), 113.6(C-2'), 147.0(C-3'), 148.6(C-4'), 116.2(C-5'), 118.6(C-6'), 101.2(C-1''), 73.2(C-2''), 77.3(C-3''), 69.9(C-4''), 75.9(C-5''), 60.7(C-6'')。以上波谱数据与文献[8]一致,故鉴定化合物 3 为木犀草素-4'-*O*- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 4 白色粉末,<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.98(1H, s, 5-OH), 7.95(2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.94(2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.86(1H, s, H-6), 6.84(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.46(1H, s, H-3), 5.30(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''); 4.05(2H, t, *J* = 6.6 Hz, H-1'''), 1.56(2H, m, H-2'''), 1.33(2H, m, H-3'''), 0.83(3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-4'''); <sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 数据见表 1,以上波谱数据与文献[9]一致,故鉴定化合物 4 为芹菜素-7-*O*- $\beta$ -*D*-葡萄糖醛酸苷丁酯。

化合物 5 黄色粉末,<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 12.92(1H, s, 5-OH), 7.69(1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-2'), 7.64(1H, dd, *J* = 9.0, 2.4

Hz, H-6'), 7.34 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-7'''), 6.98 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.84 (1H, s, H-3), 6.83 (1H, s, H-5'''), 6.56 (2H, s, H-2'''), 6.51 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 6.20 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6), 6.08 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-8'''), 5.14 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 4.49 (1H, dd,  $J = 12.0, 1.8$  Hz, H<sub>a</sub>-6''), 4.22 (1H, dd,  $J = 12.0, 6.6$  Hz, H<sub>b</sub>-6''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 数据见表1, 以上波谱数据与文献[10]一致, 故鉴定化合物5为木犀草素-3'-*O*-(6''-*E*-咖啡酰)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

表1 化合物4-8的<sup>13</sup>C-NMR数据(DMSO-*d*<sub>6</sub>)

Table 1 <sup>13</sup>C-NMR data of compounds 4-8 in DMSO-*d*<sub>6</sub>

位置	4	5	6	7	8
2	162.4	163.1	163.1	164.5	164.5
3	103.1	103.3	103.9	103.0	103.0
4	182.0	181.8	181.6	181.9	181.9
5	161.4	161.5	161.4	161.2	161.2
6	99.5	99.0	99.0	99.3	99.4
7	168.7	164.2	164.6	162.7	162.7
8	94.7	94.1	94.1	94.8	94.8
9	156.9	157.3	157.3	156.8	156.9
10	105.5	103.8	103.7	105.4	105.4
1'	121.0	121.6	124.8	121.3	121.4
2'	128.6	113.4	113.7	113.5	113.6
3'	116.0	145.2	147.0	145.7	145.8
4'	161.2	150.6	148.3	149.9	149.9
5'	116.0	116.6	115.9	115.9	116.0
6'	128.6	121.6	118.3	119.1	119.1
1''	99.3	100.3	100.9	99.6	99.6
2''	72.8	73.1	73.2	73.0	73.0
3''	75.2	75.8	75.6	76.2	76.2
4''	71.2	70.3	69.9	69.9	69.9
5''	75.5	73.9	74.0	73.8	73.8
6''	164.3	63.8	63.2	63.3	63.3
1'''	64.4	125.2	125.3	125.5	125.5
2'''	30.0	115.7	114.9	115.0	111.0
3'''	18.5	145.5	145.7	145.4	149.4
4'''	13.5	148.3	148.7	148.5	147.9
5'''		115.9	115.7	115.5	115.4
6'''		119.5	121.3	121.0	123.0
7'''		145.4	145.4	145.3	114.1
8'''		113.2	113.7	113.5	145.3
9'''		166.6	166.4	166.6	166.5
3'''-OCH <sub>3</sub>					55.6

化合物6 黄色粉末, <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.93 (1H, s, 5-OH), 7.50 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 7.50 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-7'''), 7.40 (1H, dd,  $J = 9.0, 2.4$  Hz, H-6'), 7.22 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 7.04 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'''), 7.02 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz, H-6'''), 6.74 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-5'''), 6.69 (1H, s, H-3), 6.42 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 6.29 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-8'''), 6.18 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6), 4.98 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 4.43 (1H, dd,  $J = 12.0, 1.8$  Hz, H<sub>a</sub>-6''), 4.22 (1H, dd,  $J = 12.0, 6.6$  Hz, H<sub>b</sub>-6''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 数据见表1, 以上波谱数据与文献[11]一致, 故鉴定化合物6为木犀草素-4'-*O*-(6''-*E*-咖啡酰)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物7 黄色粉末, <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.92 (1H, s, 5-OH), 7.46 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-7'''), 7.45 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.2$  Hz, H-6'), 7.43 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-2'), 7.01 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'''), 6.92 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.90 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz, H-6'''), 6.78 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-8), 6.75 (1H, s, H-3), 6.66 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'''), 6.52 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 6.26 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-8'''), 5.20 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1''), 4.46 (1H, br d,  $J = 12.0$  Hz, H<sub>a</sub>-6''), 4.20 (1H, dd,  $J = 12.0, 6.6$  Hz, H<sub>b</sub>-6''), 3.85 (1H, t,  $J = 7.6$  Hz, H-5''); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 数据见表1, 以上波谱数据与文献[12]一致, 故鉴定化合物7为木犀草素-7-*O*-(6''-*E*-咖啡酰)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物8 黄色粉末, <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.98 (1H, s, 5-OH), 7.47 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-β), 7.40 (1H, dd,  $J = 8.2, 2.2$  Hz, H-6'), 7.38 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-2'), 7.17 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'''), 6.93 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.9$  Hz, H-6'''), 6.86 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5'), 6.74 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.67 (1H, s, H-3), 6.66 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5'''), 6.48 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 6.40 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-α), 5.15 (1H, d,  $J = 7.6$  Hz, H-1''), 4.45 (1H, dd,  $J = 12.0, 1.8$  Hz, H<sub>a</sub>-6''), 4.17 (1H, dd,  $J = 12.0, 6.6$  Hz, H<sub>b</sub>-6''), 3.74 (3H, s, Ar-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 数据见表

1, 以上波谱数据与文献[12]一致, 故鉴定化合物 8 为木犀草素-7-O-(6"-E-阿魏酰)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

[参考文献]

[1] 中国医学科学院药用植物资源开发研究所, 中国医学科学院药物研究所, 北京医科大学药学院, 等. 中药志. 第五册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1994: 147.

[2] 陈颖, 杨国才. 裸花紫珠抗炎作用及增强免疫功能的实验研究[J]. 广东微量元素科学, 2006, 13(8): 39-41.

[3] 陈颖, 杨国才. 裸花紫珠对大鼠血液流变学的影响[J]. 中国药物与临床, 2007, 7(4): 293-294.

[4] 符健, 邝少轶, 王世雄. 裸花紫珠片的抗菌消炎和止血作用研究[J]. 海南大学学报: 自然科学版, 2002, 20(2): 154-157.

[5] Mei W L, Zhuang H, Cui H B, et al. A new cytotoxic iridoid from *Callicarpa nudiflora* [J]. Nat Prod Res,

2010, 24(10): 899-904.

[6] 梁纪军, 徐凯, 李留法, 等. 裸花紫珠总黄酮的抗炎、止血作用研究[J]. 现代中西医结合杂志, 2009, 18(26): 3161-3162.

[7] 宁德生, 李典鹏, 黄胜, 等. 七种紫珠属植物水提取物中总黄酮、总酚酸及其抗氧化活性的测定[J]. 广西植物, 2012, 32(6): 845-848.

[8] 王祝年, 韩壮, 崔海滨, 戴好富. 裸花紫珠的化学成分[J]. 热带亚热带植物学报, 2007, 15(4): 359-362.

[9] 洪俊丽, 秦民坚, 吴刚, 等. 水蔓菁中的酚性成分[J]. 中国天然药物, 2008, 6(2): 126-129.

[10] 周志强. 裸花紫珠化学成分的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2013.

[11] Xi Z X, Chen W S, Wu Z J, et al. Anti-complementary activity of flavonoid from *Gnaphalium affine* D. Don [J]. Food Chem, 2012, 130(1): 165-170.

[12] 高飞鹏, 汪豪, 叶文才, 等. 裸花紫珠叶的化学成分[J]. 中国药科大学学报, 2010, 41(2): 120-123.

[责任编辑 顾雪竹]

---

## 《中国实验方剂学杂志》入选 2015—2016 年度 CSCD(E)

经过中国科学院“中国科学引文数据库(Chinese Science Citation Database, 简称 CSCD)”定量遴选、专家定性评估,《中国实验方剂学杂志》入选 2015—2016 年度 CSCD(E)。

2015—2016 年度 CSCD 收录来源期刊 1200 种, 其中中国出版的英文期刊 194 种, 中文期刊 1006 种。CSCD 来源期刊分为核心库和扩展库两部分, 其中核心库 872 种(以备注栏中 C 为标记); 扩展库 328 种(以备注栏中 E 为标记)。

CSCD 具有建库历史最为悠久、专业性强、数据准确规范、检索方式多样、完整、方便等特点, 自提供使用以来, 深受用户好评, 被誉为“中国的 SCI”。CSCD 是我国第一个引文数据库, 曾获中国科学院科技进步二等奖。该数据库已在我国科研院所、高等学校的课题查新、基金资助、项目评估、成果申报、人才选拔以及文献计量与评价研究等多方面作为权威文献检索工具获得广泛应用。