

五色梅黄酮类化学成分研究

陈柳生,周伟明,王如意*,祝红
(广东食品药品职业学院,广州 510520)

[摘要] 目的:研究五色梅 *Lantana camara* Linn. 的黄酮类化学成分。方法:五色梅乙醇提取物经大孔树脂初步分离后,采用各种柱色谱法进行分离纯化,根据理化性质及波谱数据鉴定其结构。结果:分离并鉴定了 9 个黄酮类化合物,分别为:3-甲氧基槲皮素(1)、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷(2)、3,7-二甲氧基槲皮素(3)、木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷(4)、5,6,7-三羟基-4'-甲氧基二氢黄酮(5)、胡麻素(6)、泽兰替灵(7)、高车前素(8)、异野樱素(9)。结论:以上所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 五色梅;化学成分;黄酮

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)22-0100-04

[doi] 10.11653/syfy2013220100

Study on Chemical Constituents of Flavonoids from *Lantana camara*

CHEN Liu-sheng, ZHOU Wei-ming, WANG Ru-yi*, ZHU Hong
(Guangdong Food and Drug Vocational College, Guangzhou 510520, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of flavonoids from *Lantana camara*. **Method:** The EtOH extracts from *L. camara* were initially separated by macroporous adsorptive resin, and then were isolated and purified by different column chromatographic methods. The structures of the flavonoids were identified by their physicochemical properties and spectroscopic data. **Result:** Nine compounds were isolated and identified as 3-methoxyquercetin (1), quercetin-3-*O*- β -D-glucoside (2), 3, 7-dimethoxyquercetin (3), luteolin-7-*O*- β -D-glucoside (4), 5, 6, 7-trihydroxy-4'-methoxyflavanone (5), pedalitin (6), eupatilin (7), hispidulin (8), isosakuranetin (9). **Conclusion:** All the compounds are isolated from this plant for the first time.

[Key words] *Lantana camara*; chemical constituents; flavonoids

五色梅又名马缨丹、臭草、如意草等,为马鞭草科、马缨丹属植物。原产美洲热带,现广布于热带和亚热带各地;我国广东、海南、福建、台湾、广西、湖南等地均有野生和栽培。五色梅具有清热解毒、散瘀消肿、祛湿杀虫之功效,其根、叶、花均可作药用^[1]。属许多国家的民间药;在中、南美洲,用其叶的泥剂治疗疼痛、水痘、麻疹,或以其他剂型治疗发烧、感冒、风湿、哮喘和高血压;在加纳,用全植物

浸剂治疗支气管炎,将其根粉加到奶中喂食儿童以治疗胃痛;亚洲一些国家用其叶治疗刀伤、风湿、溃疡,或用作驱虫剂^[2]。目前对五色梅的黄酮类化学成分研究较少;作者对五色梅的黄酮类化学成分进行了较为系统的分离,从中得到 9 个黄酮类化合物,均为首次从该植物中分离得到。

1 材料

Bruker AV500 MHz/DRX500 超导核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司),TMS 为内标;VG Auto Spec 3000 有机磁质谱仪(美国 Varian 公司);WRX-1S 型显微热分析仪(上海精密科学仪器有限公司),温度未校正;柱色谱及薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂);AB-8 型大孔吸附树脂(沧州宝恩化工有限公司);反相 ODS 填料(Merck 公司);柱色谱用聚酰胺(台州市路桥四甲生化塑料厂);Sephadex LH-20 填

[收稿日期] 20130223(011)

[基金项目] 广东食品药品职业学院科研项目(2010YZ012)

[第一作者] 陈柳生,硕士,实验师,从事中药资源与质量研究, Tel:020-28854900, E-mail: chenls@gdyzy.edu.cn

[通讯作者] *王如意,硕士,实验师,从事中药资源与质量研究, Tel:020-28854900, E-mail: rouewong@126.com

料(Pharmacia 公司);所用试剂均为分析纯。五色梅于 2010 年 3 月采集于广州市天河区龙洞,经广东省中药研究所鉴定为马鞭草科马缨丹属植物 *Lantana camara* Linn. 的干燥全株。

2 提取与分离

取五色梅干燥全株 10 kg,用 70% 乙醇回流提取 3 次,每次 2.5 h,合并提取液,提取液减压回收至无醇味,制成浸膏。上述浸膏加入适量蒸馏水捏溶后超声处理 2 h,过滤,滤液上 AB-8 型大孔吸附树脂吸附 24 h,依次用蒸馏水、50% 乙醇、90% 乙醇洗脱。弃去水洗脱部分,50% 乙醇洗脱液经硅胶、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱多次分离得到化合物 **1** (20 mg),化合物 **2** (124 mg),化合物 **3** (86 mg),化合物 **4** (72 mg),化合物 **5** (51 mg)。90% 乙醇洗脱液经聚酰胺柱层析,得到化合物 **6~9** 的粗品,再经 Sephadex LH-20、ODS 柱色谱多次纯化得到化合物 **6** (28 mg),化合物 **7** (15 mg),化合物 **8** (75 mg),化合物 **9** (35 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 黄色针状结晶,盐酸-镁粉反应阳性。EI-MS (m/z): 316 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.72, 10.78, 9.65, 9.42 (各 1H, s, -OH \times 4), 7.54 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 7.43 (1H, dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.75 (3H, s, CH₃O-3)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 155.8 (C-2), 137.7 (C-3), 178.0 (C-4), 161.7 (C-5), 98.7 (C-6), 164.5 (C-7), 93.6 (C-8), 156.3 (C-9), 104.2 (C-10), 120.9 (C-1'), 115.8 (C-2'), 145.3 (C-3'), 148.8 (C-4'), 115.6 (C-5'), 120.8 (C-6'), 59.8 (CH₃O-3)。以上数据与文献[3]报道的基本一致,鉴定该化合物为 3-甲氧基槲皮素(3-methoxyquercetin),即 5,7,3',4'-四羟基-3-甲氧基黄酮。

化合物 **2** 黄色粉末,mp 236~238 °C;盐酸-镁粉反应阳性,Molish 反应为阳性,提示该化合物为一黄酮苷。ESI-MS (m/z): 465 [M + H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.64, 10.86, 9.74, 9.24 (各 1H, s, -OH \times 4), 7.58 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.48 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, Glc-H₁), 3.20~3.40 (4H, m,

Glc-H_{2,3,4,5}), 3.75 (1H, dd, $J = 2.4, 18.0$ Hz, Glc-H_{6 α}), 3.58 (1H, dd, $J = 5.4, 18.0$ Hz, Glc-H_{6 β})。 ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.0 (C-2), 133.2 (C-3), 177.4 (C-4), 161.4 (C-5), 98.6 (C-6), 164.0 (C-7), 93.7 (C-8), 156.3 (C-9), 104.1 (C-10), 121.4 (C-1'), 115.4 (C-2'), 144.6 (C-3'), 148.7 (C-4'), 116.2 (C-5'), 121.8 (C-6'), 101.0 (C-1''), 74.2 (C-2''), 77.8 (C-3''), 69.8 (C-4''), 76.3 (C-5''), 61.3 (C-6'')。以上数据与文献[4]报道的基本一致,鉴定该化合物为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖(querletin-3-O- β -D-glucoside),即 5,7,3',4'-四羟基-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **3** 黄色针状结晶,mp 249~250 °C;盐酸-镁粉反应阳性。EI-MS (m/z): 330 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 12.62 (1H, s, OH-5), 7.60 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, H-6'), 6.94 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.45 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.28 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.90 (3H, s, CH₃O-3), 3.83 (3H, s, CH₃O-7)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 155.6 (C-2), 137.9 (C-3), 178.3 (C-4), 161.5 (C-5), 98.2 (C-6), 165.2 (C-7), 92.5 (C-8), 156.3 (C-9), 104.2 (C-10), 120.9 (C-1'), 115.9 (C-2'), 145.4 (C-3'), 149.1 (C-4'), 115.6 (C-5'), 120.8 (C-6'), 59.8 (CH₃O-3), 56.4 (CH₃O-7)。以上数据与文献[5]报道的基本一致,鉴定该化合物为 3,7-二甲氧基槲皮素(3,7-dimethoxyquercetin),即 5,3',4'-三羟基-3,7-二甲氧基黄酮。

化合物 **4** 黄色粉末,mp 253~254 °C。盐酸-镁粉反应阳性,Molish 反应为阳性,提示该化合物为一黄酮苷。ESI-MS (m/z): 471 [M + Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.98, 10.02, 9.45 (各 1H, s, -OH \times 3), 7.46 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.42 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.80 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.76 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.07 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, Glc-H₁)。 ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.5 (C-2), 103.2 (C-3), 182.1 (C-4), 161.0 (C-5), 99.7 (C-6), 163.0 (C-7), 94.7 (C-8), 156.9 (C-9), 105.4 (C-10), 121.4 (C-1'), 113.6 (C-2'), 145.7 (C-3'), 150.0 (C-4'), 116.1 (C-5'), 119.4 (C-6'), 100.5 (C-1''), 73.2 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.8 (C-4''), 77.3 (C-5''), 60.8 (C-6'')。以上数据与文献[6-7]报道的基

本一致, 鉴定该化合物为木犀草素-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (luteolin-7-*O*- β -*D*-glucoside), 即 5, 3', 4'-三羟基-7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 5 淡黄色粉末, 盐酸-镁粉反应阳性。ESI-MS (m/z): 303 [M + H]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.89, 9.65, 8.15 (各 1H, s, -OH \times 3), 7.38 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.23 (1H, d, J = 0.9 Hz, H-8), 5.38 (1H, dd, J = 2.9, 13.0 Hz, H-2), 3.85 (3H, s, CH₃O-4'), 3.24 (1H, dd, J = 13.0, 17.2 Hz, H-3a), 2.78 (1H, dd, J = 2.9, 17.2 Hz, H-3b)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.5 (C-2), 42.1 (C-3), 196.8 (C-4), 148.0 (C-5), 126.4 (C-6), 155.6 (C-7), 92.5 (C-8), 157.1 (C-9), 102.6 (C-10), 129.0 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 157.2 (C-4'), 56.4 (CH₃O-4')。以上数据与文献[8]报道的基本一致, 鉴定该化合物为 5, 6, 7-三羟基-4'-甲氧基二氢黄酮 (5, 6, 7-trihydroxy-4'-methoxyflavanone)。

化合物 6 黄色针晶, mp 263 ~ 264 °C; 盐酸-镁粉反应阳性。ESI-MS (m/z): 315 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.08 (1H, s, OH-5), 7.46 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 7.40 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.82 (1H, s, H-8), 6.75 (1H, s, H-3), 3.93 (3H, s, CH₃O-7)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.5 (C-2), 103.0 (C-3), 182.2 (C-4), 151.5 (C-5), 127.3 (C-6), 156.6 (C-7), 91.4 (C-8), 152.6 (C-9), 105.1 (C-10), 120.3 (C-1'), 113.6 (C-2'), 145.7 (C-3'), 150.0 (C-4'), 116.0 (C-5'), 121.0 (C-6'), 56.9 (CH₃O-7)。以上数据与文献[9]报道的基本一致, 鉴定该化合物为胡麻素 (pedalitin), 即 5, 6, 3', 4'-四羟基-7-甲氧基黄酮。

化合物 7 黄色结晶, mp 235 ~ 237 °C; 盐酸-镁粉反应阳性。ESI-MS (m/z): 343 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.10 (1H, s, OH-5), 10.75 (1H, s, OH-7), 7.66 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, J = 8.6, 2.0 Hz, H-6'), 7.10 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5'), 6.90 (1H, s, H-3), 6.60 (1H, s, H-8), 3.80, 3.87, 3.93 (3H, s, -OCH₃ \times 3)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.5 (C-2), 103.2 (C-3), 182.2 (C-4), 152.8 (C-5), 131.2 (C-6), 152.6 (C-7), 94.0 (C-8), 157.1 (C-9), 104.5 (C-10), 121.5 (C-1'), 114.0 (C-2'),

148.4 (C-3'), 151.7 (C-4'), 115.5 (C-5'), 120.6 (C-6'), 59.9 (CH₃O-6), 55.9 (CH₃O-4'), 55.7 (CH₃O-3')。以上数据与文献[10]报道的基本一致, 鉴定该化合物为泽兰替灵 (eupatilin), 即 5, 7-二羟基-6, 3', 4'-三甲氧基黄酮。

化合物 8 黄色粉末, mp 281 ~ 283 °C; 盐酸-镁粉反应阳性。EI-MS (m/z): 300 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.07, 10.70, 10.32 (各 1H, s, -OH \times 3), 7.95 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, s, H-3), 6.57 (1H, s, H-8), 3.75 (3H, s, CH₃O-6)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 164.0 (C-2), 103.6 (C-3), 182.1 (C-4), 152.8 (C-5), 131.4 (C-6), 157.5 (C-7), 94.3 (C-8), 152.5 (C-9), 104.2 (C-10), 121.5 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 161.1 (C-4'), 59.9 (CH₃O-6)。以上数据与文献[11]报道的基本一致, 鉴定该化合物为高车前素 (hispidulin), 即 5, 7, 4'-三羟基-6-甲氧基黄酮。

化合物 9 无色针晶, mp 194 ~ 195 °C; 盐酸-镁粉反应阳性。EI-MS (m/z): 286 [M]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.65 (1H, s, OH-5), 10.80 (1H, s, OH-7), 7.42 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.96 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5'), 5.89 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.88 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.49 (1H, dd, J = 2.9, 13.0 Hz, H-2), 3.76 (3H, s, CH₃O-4'), 3.28 (1H, dd, J = 13.0, 17.2 Hz, H-3a), 2.75 (1H, dd, J = 2.9, 17.2 Hz, H-3b)。¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 78.4 (C-2), 42.0 (C-3), 196.6 (C-4), 163.4 (C-5), 96.0 (C-6), 166.5 (C-7), 94.5 (C-8), 162.7 (C-9), 102.4 (C-10), 130.5 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 114.2 (C-3', 5'), 159.2 (C-4'), 55.4 (CH₃O-4')。以上数据与文献[12]报道的基本一致, 鉴定该化合物为异野樱素 (isosakuranetin), 即 5, 7-二羟基-4'-甲氧基二氢黄酮。

[参考文献]

- [1] 马金花, 罗强, 袁颖. 马缨丹的综合利用价值及其发展前景[J]. 西昌农业高等专科学校学报, 2003, 17 (1): 28.
- [2] 周晔. 马缨丹挥发油的化学成分分析[J]. 亚太传统医药, 2009, 5(7): 25.
- [3] 高丽, 林朝展, 祝晨. 长柄紫珠化学成分研究[J]. 中草药, 2011, 42(7): 1289.

HPLC-MS 联用分析不同制法四逆汤中化学成分

王海燕,周严严,容蓉*,王晓莉,蒋海强,杨勇
(山东中医药大学,济南 250355)

[摘要] 目的:采用 HPLC-MS 联用技术对不同提取方法制备的四逆汤中主要化学成分进行结构指认。方法:以传统水提法、有效部位组合法制备四逆汤,采用 C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),以乙腈(含 0.01% 醋酸)-2 mmol·L⁻¹ 醋酸铵溶液(含 0.01% 醋酸)为流动相梯度洗脱,柱温 30 °C;流速 0.6 mL·min⁻¹;进样量 2 μL。质谱条件:正离子模式,干燥器流速:10 L·min⁻¹;雾化气压力:30 psi;碎片电压:70 V。结果:HPLC-MS 共定性出传统水提液 28 个化学成分,有效部位组合液中 30 个化学成分,并对各成分的药材归属进行了确认。结论:为明确四逆汤的药效成分物质基础提供了依据。

[关键词] 四逆汤; 高效液相色谱-质谱联用; 定性分析

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)22-0103-05

[doi] 10.11653/syfy2013220103

HPLC-MS Analysis of Chemical Constituents in Sini Decoction Prepared by Different Extraction Methods

WANG Hai-yan, ZHOU Yan-yan, RONG Rong*, WANG Xiao-li, JIANG Hai-qiang, YANG Yong
(Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Ji'nan 250355, China)

[Abstract] **Objective:** To identify the structure of the main chemical constituents in Sini decoction prepared by different extraction methods by HPLC-MS. **Method:** The Sini decoction was prepared by boiling water extraction method and combination of active parts method. C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) column was adopted. The gradient mobile phase consisted of acetonitrile (containing 0.01% acetic acid) and 2 mmol·L⁻¹ ammonium acetate solution (containing 0.01% acetic acid) at a flow rate of 0.6 mL·min⁻¹; the column

[收稿日期] 20130709(012)

[基金项目] 山东省高等学校科技计划项目(Z09LF31)

[第一作者] 王海燕,在读硕士,从事中药复方活性成分与质量控制研究, Tel:18354155988, E-mail:wanghaiyanml@163.com

[通讯作者] *容蓉,博士后,教授,从事中药复方活性成分与质量控制研究, Tel: 0531-89628593, E-mail:rosierong@163.com

- [4] 张忠立,左月明,杨雅琴,等. 栀子中的黄酮类化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(4):299.
- [5] 王欣,汪红,王强. 加杨雄花序的化学成分研究[J]. 中国药科大学学报,2000,31(3):171.
- [6] 马俊利,李春钢,张博男,等. 甜荞麦花叶化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(13):94.
- [7] 王涛,李超,濮社班,等. 泽兰的化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(5):83.
- [8] Yadava R N, Singh A, Reddy K I S. Flavanone glycoside from seeds of *Crotalaria prostrata* [J]. J Inst Chem, 1999,71(6):231.
- [9] 胡永美,杜彰礼,汪豪,等. 芝麻花黄酮类化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2007,32(7):603.
- [10] Liu Y L, Mabry T. Flavonoids from *Artemisia frigida* [J]. Phytochemistry,1981,20(6):1389.
- [11] 田璞玉,王金梅,康文艺. 华丽芒毛苣苔化学成分研究[J]. 中国药学杂志,2011,46(23):1795.
- [12] 张杰,李林玺,刘绣华,等. 白沙蒿化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2012,37(2):238.

[责任编辑 邹晓翠]