

甜荞麦花叶化学成分研究

马俊利¹, 李春钢¹, 张博男², 韩淑英^{2*}

(1. 唐山职业技术学院基础医学部, 河北 唐山 063004;

2. 华北煤炭医学院药理教研室, 河北 唐山 063000)

[摘要] 目的: 研究甜荞麦 *Fagopyrum esculentum* 花叶的化学成分。方法: 采用反复硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20 柱色谱法等进行分离纯化, 并通过理化常数测定和光谱分析鉴定其化学结构。结果: 从荞麦花叶中分离鉴定了 8 个化合物, 分别为槲皮素(1), 山柰酚(2), 山柰酚-3-*O*-*D*-吡 葡萄糖苷(3), 槲皮苷(4), 木犀草素-7-*O*-*D*-葡萄糖苷(5), 芦丁(6) 胡萝卜苷(7), -谷甾醇(8)。结论: 化合物 3, 5 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 1, 2, 4, 6 为首次从甜荞麦花叶中分离得到。

[关键词] 甜荞麦花叶; 黄酮; 化学成分; 结构鉴定

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)13-0094-03

Study on Chemical Constituents from Flower and Leaves of *Fagopyrum esculentum*

MA Jun-li¹, LI Chun-gang¹, ZHANG Bo-nan², HAN Shu-ying^{2*}

(1. Tangshan Vocational and Technical College, Tangshan 063004, China;

2. Dept of Pharmacology, Northchina Coal Medical College, Tangshan 063000, China)

[Abstract] **Objective:** To study on chemical constituents from the flower and leaves of *Fagopyrum esculentum*. **Method:** The compounds were isolated by column chromatography and identified on the basis of physico-chemical constants and spectral analysis. **Result:** Eight compounds were obtained and identified, which were quercetin (1), kaempferol (2), kaempferol-3-*O*-*D*-glucopyranoside (3), quercitrin (4), luteolin-7-*O*-*D*-glucopyranoside (5), rutin (6), daucosterol (7) and -sitosterol (8), respectively. **Conclusion:** Compounds 3, 5 were obtained from this genus for the first time. Compounds 1, 2, 4, 6 were obtained from the flower and leaves of *F. esculentum* for the first time.

[Key words] *Fagopyrum esculentum*; flavonoid; chemical constituents; identification

甜荞麦花叶为荞麦属甜荞麦 *Fagopyrum esculentum* 的干燥花叶。前期研究发现甜荞麦花叶具有降糖、降脂、抑制体内外糖基化终产物的形成等作用^[1-2]。为了阐明其药效物质基础, 采用现代分离手段和波普技术对甜荞麦花叶进行了系统的化学成分研究。从甜荞麦花叶 75% 乙醇提取物分离得到 8

个化合物, 根据理化常数测定和光谱数据分析, 分别鉴定为槲皮素 (quercetin, 1), 山柰酚 (kaempferol, 2), 山柰酚-3-*O*-*D*-吡 葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*-*D*-glucopyranoside, 3), 槲皮苷 (quercitrin, 4), 木犀草素-7-*O*-*D*-吡 葡萄糖苷 (luteolin-7-*O*-*D*-glucopyranoside, 5), 芦丁 (rutin, 6), 胡萝卜苷 (daucosterol, 7), -谷甾醇 (-sitosterol, 8)。化合物 3, 5 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 1, 2, 4, 6 为首次从甜荞麦花叶中分离得到。

1 仪器与试剂

核磁共振光谱用 Bruker ARX-300 型核磁共振仪测定 (TMS 内标, 瑞士 Bruker 公司); ESI-MS 谱用

[收稿日期] 2010-07-06

[基金项目] 唐山市“十一五”重点工程项目(072631B-1)

[第一作者] 马俊利, 讲师, 研究方向: 中药活性成分, Tel: 0315-2736327, E-mail: woshimajunli@163.com

[通讯作者] * 韩淑英, 教授, 研究方向: 中药药理学, Tel: 0315-3725870, E-mail: shuyinghan59@yahoo.com.cn

LCQ Advantage 型 LC-MS 质谱仪测定 (美国 Thermofinnigan 公司);熔点用 Yanaco MP-S3 显微熔点测定仪 (未校正, 日本 Yanaco 公司) 测定;薄层色谱及柱色谱用硅胶 (青岛海洋化工厂);葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 为 (瑞士 Pharmacia 公司);所用试剂均为分析纯。

实验用药材采自内蒙古库伦旗,为秋冬季因霜冻未结果而自然干燥的甜荞麦花叶,由华北煤炭医学院韩刚教授鉴定为甜荞麦 *F. esculentum* 的干燥花叶。

2 提取与分离

干燥甜荞麦花叶 2 kg,用体积分数为 75% 乙醇回流提取 3 次,合并提取液,减压浓缩得浸膏,将浸膏混悬于适量的水中,分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取。乙酸乙酯萃取层经硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇梯度洗脱,将所得流份,进行反复硅胶柱色谱,结合 Sephadex LH-20 柱色谱法和重结晶处理法得到化合物 1(15 mg),2(9 mg),3(10 mg),4(8 mg),5(6 mg),6(>1 g),7(15 mg),8(10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色粉末 (甲醇), mp 284 ~286。盐酸-镁粉反应阳性,三氯化铁-铁氰化钾反应阳性。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): 12.50 (1H, s, 5-OH), 10.81 (1H, s, 7-OH), 9.60 (1H, s, 3-OH), 9.38 (1H, s, 3'-OH), 9.32 (1H, s, 4'-OH); 7.69 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-2), 7.56 (1H, dd, *J*₁=8.5 Hz, *J*₂=1.8 Hz, H-6), 6.91 (1H, d, *J*=8.5 Hz, H-5), 6.42 (1H, d, *J*=1.5 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J*=1.5 Hz, H-6)。以上数据与文献 [3] 报道的一致,且与对照品槲皮素 (中国药品生物制品检定所,批号 100081-200907) 共薄层, R_f 值一致,故鉴定该化合物为槲皮素 (quercetin)。

化合物 2 黄色针晶 (甲醇), mp 273 ~275。盐酸-镁粉反应阳性,三氯化铁-铁氰化钾反应阳性。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): 12.49 (1H, s, 5-OH), 6.92 (2H, d, *J*=7.5 Hz, H-3, 5), 8.04 (2H, d, *J*=7.5 Hz, H-2, 6), 6.20 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 6.44 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8)。以上数据与文献 [4] 报道一致,且与对照品山柰酚 (天津一方科技有限公司,批号 110861-200808,) 共薄层, R_f 值一致,故鉴定该化合物为山柰酚 (kaempferol)。

化合物 3 浅黄色粉末 (甲醇), mp 163 ~165;盐酸-镁粉反应阳性,三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, Molish 反应阳性。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中: 12.60 (1H, s, 5-OH), 10.62 (1H, s, 7-OH), 10.17 (1H, s, 4-OH), 8.04 (2H, d, *J*=9.0 Hz, H-2, 6), 6.89 (2H, d, *J*=9.0 Hz, H-2, 6), 6.42 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-6), 5.46 (1H, d, *J*=7.2 Hz, H-1)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) 177.5 (C-4), 164.2 (C-7), 161.3 (C-5), 156.3 (C-2), 160.1 (C-4), 156.5 (C-9), 133.5 (C-3), 131.0 (C-6), 131.0 (C-2), 121.1 (C-1), 115.2 (C-3), 115.2 (C-5), 104.1 (C-10), 100.9 (C-1), 98.8 (C-6), 93.7 (C-8), 77.6 (C-5), 76.5 (C-3), 74.2 (C-2), 69.6 (C-4), 60.9 (C-6)。以上数据与文献 [5] 报道一致,故鉴定该化合物为山柰酚-3-*O*-*D*-吡葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*-*D*-glucopyranoside)。

化合物 4 黄色结晶 (甲醇), mp 181 ~183;盐酸-镁粉反应呈阳性,三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): 12.62 (1H, br s, 5-OH), 10.89 (1H, br s, 7-OH), 9.67 (1H, br s, 4'-OH), 9.34 (1H, br s, 3'-OH), 7.28 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2), 7.24 (1H, dd, *J*=8.3, 2.0 Hz, H-6), 6.86 (1H, d, *J*=8.3 Hz, H-5), 6.36 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 5.24 (1H, br s, H-1), 0.80 (3H, d, *J*=5.7 Hz, H-6)。以上数据与文献 [6] 报道一致,且与对照品槲皮苷 (中国药品生物制品检定所,批号 111538-200403) 共薄层, R_f 值一致,故鉴定该化合物为槲皮苷 (quercitrin)。

化合物 5 黄色粉末 (甲醇), mp 250 ~252;盐酸-镁粉反应阳性,三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, Molish 反应阳性。¹H-NMR (300MHz, DMSO-*d*₆): 12.99 (1H, s, H-5), 10.03 (1H, br s, H-4), 9.46 (1H, br s, H-3), 7.44 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-6), 7.42 (1H, br s, H-2), 6.89 (1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5), 6.75 (1H, s, H-3), 6.78 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-8), 6.43 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-6), 5.08 (1H, d, *J*=7.2 Hz, H-1)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) 182.1 (C-4), 164.5 (C-2), 163.1 (C-7), 161.3 (C-5), 157.1 (C-9), 150.3 (C-4), 145.9 (C-3),

121.5 (C-1), 119.3 (C-6), 116.1 (C-5), 113.7 (C-2), 105.6 (C-10), 103.3 (C-3), 100.4 (C-1), 99.7 (C-6), 94.8 (C-8), 77.2 (C-5), 76.6 (C-3), 73.2 (C-2), 69.6 (C-4), 60.7 (C-6)。以上数据与文献[7]报道一致,故鉴定该化合物为木犀草素-7-O-*D*-吡葡萄糖苷 (luteolin-7-O-*D*-glucopyranoside)。

化合物 6 黄色粉末(甲醇), mp 177 ~179, 盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, Molish 反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): 12.60 (1H, s, 5-OH), 6.18 (1H, d, *J*=.8 Hz, H-6), 6.37 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-8), 7.54 (1H, br s, H-2), 7.52 (1H, br s, H-6), 6.84 (1H, d, *J*=8.7 Hz, H-5), 5.34 (1H, d, *J*=6.3 Hz, H-1), 4.37 (1H, br s, H-1), 1.00 (3H, d, *J*=6.0 Hz, CH₃)。以上数据与文献[8]报道一致,且与对照品芦丁(中国药品生物制品检定所,批号 100080-200707)共薄层, R_f 值一致,故鉴定该化合物为芦丁(rutin)。

化合物 7 白色粉末(氯仿-甲醇), mp 294 ~296, Liebermann-Burchard 反应阳性, 10% 硫酸乙醇溶液显紫色。与已知标准品胡萝卜苷共薄层, R_f 值一致,与胡萝卜苷混合后的熔点不下降,故鉴定化合物 7 为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物 8 白色针晶(石油醚), mp 137 ~138

, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 10% 硫酸乙醇溶液显紫色, 与已知标准品-谷甾醇共薄层, R_f 值一致,与-谷甾醇混合后的熔点不下降,故鉴定化合物 8 为-谷甾醇(-sitosterol)。

[参考文献]

- [1] 韩淑英, 陈晓玉, 王志路, 等. 荞麦花总黄酮对体内外蛋白质非酶糖基化的抑制作用[J]. 中国药理学通报, 2004, 20(11): 1242.
- [2] 韩淑英, 张宝忠, 朱丽莎, 等. 荞麦花总黄酮对实验性大鼠型糖尿病高脂血症的防治作用[J]. 中国药理学通报, 2003, 19(4): 477.
- [3] 田磊, 徐丽珍, 杨世林. 金荞麦地上部分化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 1997, 22(12): 740.
- [4] 石心红, 刘有强, 孔令义. 沙戟中黄酮类成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(5): 395.
- [5] 陈龙, 杜力军, 丁怡, 等. 罗布麻花化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(17): 1340.
- [6] 杨建波, 吉腾飞, 王爱国, 等. 光叶珙桐化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(7): 777.
- [7] 凌云, 何板作, 鲍燕燕, 等. 浮萍的化学成分研究[J]. 中草药, 1999(2): 88.
- [8] 黄洪波, 包文芳, 杨芳芳, 等. 灯盏花的化学成分研究[J]. 沈阳药科大学学报, 2001, 18(4): 266.

[责任编辑 邹晓翠]