

复方肠胃康中黄酮类成分的研究*

□刘明生** (海南医学院热带药用植物研究开发省重点实验室 海口 571101)

郭小明 (山西医科大学药学院 太原 030001)

张俊清 (海南医学院热带药用植物研究开发省重点实验室 海口 571101)

张淑秋 (山西医科大学药学院 太原 030001)

摘要:目的:研究传统中药复方肠胃康中的黄酮类成分。方法:采用多种柱色谱对复方肠胃康进行分离纯化,利用理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果:从复方肠胃康中分离得到5个黄酮类化合物,分别鉴定为槲皮素(1)、山奈酚-3-O-芸香糖苷(2)、芦丁(3)、山奈酚(4)和洋芹素(5)。结论:化合物1-5均为首次从该复方中分离得到黄酮类化合物。

关键词:肠胃康 化学成分 黄酮

doi: 10.3969/j.issn.1674-3849.2010.05.027

复方肠胃康是海南省拳头成药产品,国家中药保护品种,年产值过亿元,由牛耳枫和辣蓼两味药材组成的复方,临床上用于治疗急慢性胃肠炎及其所引起的腹胀、腹痛和腹泻等疾病^[1]。其中牛耳枫为交让木科(*Daphniphyllaceae*)交让木属(*Daphniphyllum*)植物牛耳枫(*Daphniphyllum calycinum* Benth.)的干燥全株^[2],有报道^[3]从中分离得到生物碱和黄酮类化合物;辣蓼为蓼科(*Polygonaceae*)蓼属(*Polygonum*)植物水辣蓼(*Polygonum hydropiper* L.)的干燥全草^[4],主要含有黄酮、倍半萜和酚酸类成分^[5],关于复方肠胃康化学成分的研究尚未见文献报道。本文首次对该复方中的化学成分进行研究,分离得到5个黄酮类化合物,分别鉴定为槲皮素(1)、山奈酚-3-芸香糖苷(2)、芦丁(3)、山奈酚(4)、洋芹素(5),化合物1-5均

为首次从该复方中分离得到。

一、仪器与材料

XT-5型数字显微熔点测定仪(未校正);Brucker AV-500/600核磁共振仪(TMS内标);AB-8型大孔树脂为天津南开大学化工厂产品;薄层色谱用硅胶(GF254)和柱色谱用硅胶(200~300目)为青岛海洋化工厂产品;Sephadex LH-20为Pharmacia公司产品;所用试剂均为分析纯。

牛耳枫和辣蓼均由中国医学科学院药用植物研究所海南分所提供,经陈伟平研究员鉴定为牛耳枫和辣蓼。

二、提取分离

按肠胃康处方比例,称取两味药材共7.8kg,水

收稿日期:2009-11-17

修回日期:2010-03-03

* 科学技术部国家科技支撑计划(2007BAI05):益智、海马等南药产品的研发,负责人:刘明生。

** 联系人:刘明生,教授,主要研究方向:热带药用植物(南药、黎药)的研究开发,Tel: 0898-66893460, E-mail: mingsliu2002@yahoo.com。

煎煮3次,加水量依次为10倍、8倍、6倍,煎煮时间为2h、1.5h、1h,滤过,合并滤液并浓缩,最终得浸膏1210g。取浸膏1000g,加水溶解,上AB-8型大孔吸附树脂柱,依次用水、30%乙醇、60%乙醇、90%乙醇洗脱,收集洗脱液,浓缩,分别得30%乙醇洗部位(178g)和90%乙醇洗部位干粉(3.1g)。30%乙醇洗部位(70g)经反复硅胶柱色谱分离及Sephadex LH-20柱色谱分离,得到化合物1(60mg)、2(12mg)、3(18mg);90%乙醇部位(3.1g)经反复硅胶柱色谱分离及Sephadex LH-20柱色谱分离,得到化合物4(20mg)、5(6mg)。

三、结构鉴定

化合物1:黄色针晶(甲醇),mp 314~315℃,盐酸-镁粉及三氯化铁反应反应阳性。与槲皮素对照品共薄层,其薄层行为与槲皮素一致,与槲皮素对照品混合后,熔点不下降。¹H-NMR(DMSO-d₆)δ:12.48(1H,s,5-OH),6.40(1H,d,J=2.0Hz,H-8),6.18(1H,d,J=2.0Hz,H-6),7.53(1H,dd,J=9.0,1.5Hz,H-6'),7.64(1H,d,J=1.5Hz,H-2'),6.87(1H,d,J=9.0Hz,H-5')。以上数据与文献^[6]报道的槲皮素一致,故鉴定化合物1为槲皮素。

化合物2:黄色针晶(甲醇),mp 190~192℃,可溶于甲醇、乙醇。盐酸-镁粉及三氯化铁反应阳性。¹H-NMR(CD₃OD)δ:8.05(2H,d,J=8.0Hz,H-2',6'),6.88(2H,d,J=8.0Hz,H-3',5'),6.38(1H,d,J=2.0Hz,H-8),6.18(1H,d,J=2.0Hz,H-6),5.11(1H,d,J=7.2Hz,H-1''),4.51(1H,s,H-1'''),1.12(3H,d,J=6.0Hz,-CH₃),3.24~3.79(m,H-sugar);¹³C-NMR(C₅D₅N)δ:158.55(C-2),135.50(C-3),179.33(C-4),162.95(C-5),100.08(C-6),166.43(C-7),94.99(C-8),159.33(C-9),105.51(C-10),122.72(C-1'),132.37(C-2',C-6'),116.12(C-3',C-5'),161.50(C-4'),104.65(C-1''),102.41(C-1'''),17.92(C-6'''),78.12~68.54(C-sugar)。以上数据与文献^[7]报道的山奈酚-3-O-芸香糖苷数据一致,故化合物2鉴定为山奈酚-3-O-芸香糖苷。

化合物3:黄色针晶(甲醇),mp 174~176℃,盐酸-镁粉及三氯化铁反应阳性。¹H-NMR(DMSO-d₆)δ:12.57(1H,s,5-OH),6.38(1H,d,J=2.0Hz,H-8),6.18(1H,d,J=2.0Hz,H-6),7.51(1H,dd,J=9.0,1.5Hz,H-6'),7.54(1H,d,J=1.5Hz,H-2'),6.83(1H,d,J=9.0Hz,H-5'),5.32(1H,d,J=7.2Hz,H-1''),5.28(1H,d,J=

2.0Hz,H-1'''),0.97(3H,d,J=6.0Hz,-CH₃);¹³C-NMR(DMSO-d₆)δ:156.55(C-2),133.36(C-3),177.44(C-4),161.28(C-5),98.84(C-6),164.29(C-7),93.77(C-8),156.74(C-9),104.01(C-10),121.74(C-1'),115.32(C-2'),144.84(C-3'),148.52(C-4'),116.32(C-5'),121.26(C-6'),101.26(C-1''),74.18(C-2''),76.51(C-3''),70.10(C-4''),75.96(C-5''),67.10(C-6''),100.82(C-1'''),70.46(C-2'''),70.64(C-3'''),71.94(C-4'''),68.34(C-5'''),17.79(C-6''')。以上数据与文献报道^[8]的芦丁一致,故化合物3鉴定为芦丁。

化合物4:黄色针晶(甲醇),mp 275~277℃,可溶于甲醇、乙醇。盐酸-镁粉及三氯化铁反应阳性。¹H-NMR(CD₃OD)δ:8.07(2H,d,J=8.0Hz,H-2',6'),6.89(2H,d,J=8.0Hz,H-3',5'),6.38(1H,d,J=2.0Hz,H-8),6.16(d,J=2.0Hz,H-6);¹³C-NMR(C₅D₅N)δ:148.01(C-2),137.14(C-3),177.36(C-4),160.55(C-5),99.24(C-6),165.60(C-7),94.44(C-8),158.24(C-9),104.52(C-10),123.72(C-1'),130.67(C-2',6'),116.28(C-3',5'),162.51(C-4')。以上数据与文献报道^[9]的山奈酚一致,故化合物4鉴定为山奈酚。

化合物5:黄色针晶(甲醇),mp 252~255℃,可溶于甲醇、乙醇。盐酸-镁粉及三氯化铁反应阳性。¹H-NMR(DMSO-d₆)δ:6.78(1H,s,H-3),6.18(1H,d,J=2.5Hz,H-6),6.47(1H,d,J=2.5Hz,H-8),7.93(2H,d,J=8.0Hz,H-2',6'),6.92(2H,d,J=8.0Hz,H-3',5'),12.97(1H,s,5-OH);¹³C-NMR(C₅D₅N)δ:164.75(C-2),102.86(C-3),181.78(C-4),161.36(C-5),99.04(C-6),163.75(C-7),94.13(C-8),157.44(C-9),103.59(C-10),121.21(C-1'),128.57(C-2',6'),161.53(C-4'),116.08(C-3',5')。以上数据与文献报道^[10]的洋芹素一致,故化合物5鉴定为洋芹素。

参考文献

- 1 叶维法. 消化病学进展. 天津:天津科学技术出版社,1982.
- 2 汤彦承. 中国植物区系与其它地区区系的联系及其在世界区系中的地位和作用.云南植物研究,2000,22(1):1~26.
- 3 赫小江,周俊,野出学,等. 牛耳枫中的新生物碱-牛耳枫碱 A.云南植物研究,1993,15(2):205~207.
- 4 全国中草药汇编编撰委员会.全国中草药汇编.北京:北京人民卫生出版社,1986:896.
- 5 云南省地方志编撰委员会. 云南省医药志七十卷.昆明:云南人民出版社,1995:533.
- 6 柴兴云,李萍,唐力英. 山银花化学成分研究. 中国中药杂志,2004,29(9):865~867.

- 7 姚莉韵,陆阳,陈泽乃. 木芙蓉叶化学成分研究.中草药,2003,34(3):201~203.
- 8 许文东,林厚文,丘峰,等. 蛇莓黄酮苷类化学成分研究.中国药学杂志,2007,42(13):981~983.
- 9 唐祥怡,袁春平,张执侯,等. 湖北羊蹄甲化学成分的研究.中国中药杂志,1992,17(10):613~615.
- 10 李晓强,武静莲,曹斐华.白花泡桐叶化学成分的研究.中药材,2009,31(6):850~852.

Flavonoids from Prescription Changweikang

Liu Mingsheng¹, Guo Xiaoming², Zhang Junqing¹, Zhang Shuqiu²

(1. Provincial Key Laboratory of R&D of Tropical Herbs, Hainan Medical College, Haikou 571101, China;
2. College of Pharmaceutics, Shanxi Medical University, Taiyuan 030001, China)

Abstract: This work aimed to study the chemical constituents of flavonoids in the prescription Changweikang. The constituents were isolated by various column chromatographies and their structures were elucidated through physico-chemical properties and spectroscopic analysis. Five flavonoids were isolated from Changweikang and their structures were identified as Quercetin (1), Kaempferol-3-O-rutinoside (2), Rutin (3), Kaempferol (4) and Apigenin (5). Compounds 1-5 were obtained from the prescription Changweikang for the first time.

Keywords: Prescription Changweikang, Chemical constituents, Flavonoids

(责任编辑:李沙沙,责任译审:张立崑)