

## 艾纳香的化学成分研究(I)

朱廷春<sup>1,2</sup>, 文永新<sup>1\*</sup>, 王恒山<sup>2</sup>, 黄永林<sup>1</sup>

(1. 广西壮族自治区广西植物研究所, 广西 桂林 541006; 2. 广西师范大学 化学化工学院, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 从艾纳香中分离了3个化合物, 并通过波谱分析鉴定了其结构, 分别为花椒油素(I)、艾纳香素(II)和二氢槲皮素-7,4'-二甲醚(III)。其中, 花椒油素为首次从该属植物中分出。

**关键词:** 地艾纳香; 花椒油素; 二氢黄酮; 二氢黄酮醇

**中图分类号:** Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2008)01-0139-03

## Chemical constituents in *Blumea balsamifera* (I)

ZHU Ting-Chun<sup>1,2</sup>, WEN Yong-Xin<sup>1\*</sup>,  
WANG Heng-Shan<sup>2</sup>, HUANG Yong-Lin<sup>1</sup>

(1. *Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and the Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, China*; 2. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China*)

**Abstract:** Three constituents were isolated from *Blumea balsamifera*, and their structures were elucidated by spectroscopic evidence. They were xanthoxylin (I), blumeatin (II) and dihydroquercetin-7,4'-dimethylether (III). Compound I is obtained from genus *Blumea* for the first time.

**Key words:** *Blumea balsamifera*; xanthoxylin; flavanones; flavanonols

艾纳香(*Blumea balsamifera*)又称大风艾、大艾、冰片艾等,属菊科多年生木质草本植物,产于我国广西、贵州、广东、云南等省。《中药大辞典》记载:艾纳香性味温辛,有温中活血去风除湿、消炎镇痛之功效。可用于治疗寒湿泻痢、腹痛肠鸣、跌打刀伤和高血压等症。临床主要用于经期提前、产后血崩、产后浮肿、不孕症、阴疮等症(广西壮族自治区卫生厅,1996)。

艾纳香的化学成分中除了有人对挥发油(周欣等,2001)、黄酮(林永成等,1988;邓芹英等,1996;Fazilatun等,2004)等成分作过研究外,其他成分的研究未见报道。本文对其乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位进行了化学成分研究,以期为该中药的开发利用和质量评价提供科学依据。采用硅胶柱

层析法进行分离,利用UV,IR,<sup>13</sup>CNMR,<sup>1</sup>HNMR分析结合文献,得到并鉴定了3个化合物,分别为花椒油素(I),艾纳香素(II)和二氢槲皮素-7,4'-二甲醚(III)。

### 1 仪器与试剂

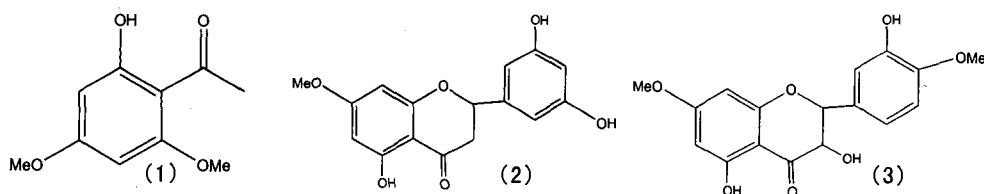
使用BRUKER公司的AMX-500型核磁共振仪,上海精密仪器厂的熔点测定仪、紫外光谱仪,Perkin Elmer Spectrum one傅立叶红外仪测定相应数据。柱层析用的硅胶为青岛海洋化工厂产品,石油醚,乙酸乙酯,氯仿,甲醇等均为分析纯试剂。药材采自广西天峨县,经广西植物研究所韦发南研究员鉴定为菊科艾纳香属植物艾纳香。

收稿日期: 2006-10-09 修回日期: 2007-04-28

基金项目: 广西自然科学基金(0448087); 广西科技攻关项目(0630002-4B); 广西科学研究与技术开发计划(05112001-3B2)[Supported by Natural Science Foundation of Guangxi(0448087); Key Technologies Research and Development Program of Guangxi(0630002-4B); Scientific Research and Technology Development Program of Guangxi(05112001-3B2)]

作者简介: 朱廷春(1981-),男,河北邯郸人,硕士,研究方向为天然有机化学。

\* 通讯作者(Author for correspondence, E-mail: wyx@gxib.cn)



## 2 样品的提取和分离

将 8 kg 艾纳香叶阴干,以 95%乙醇提取三次,浓缩得到浸膏 200 g,然后分别用石油醚,乙酸乙酯萃取,乙酸乙酯萃取部位 90 g 经硅胶柱层析(300-400 目硅胶,300 g)以石油醚-乙酸乙酯(100:0,90:1,75:5,30:5,1:1,0:100)系统梯度洗脱,依次得到 I (3 g)、II (18 mg)、III (24 mg)。

## 3 化合物的结构鉴定

**化合物 I**:无色针状晶体(石油醚),mp80~81 °C。<sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz, δ): 2.63 (3H, s, -CH<sub>3</sub>), 3.84 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.87 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 5.94 (1H, d, J = 2.4Hz, H-3), 6.07 (1H, d, J = 2.4Hz, H-5), 14.06 (1H, s, -OH)。 <sup>13</sup>CNMR (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz, δ): 32.89 (-CH<sub>3</sub>), 55.54 (2 × OCH<sub>3</sub>), 90.75 (C-5), 93.50 (C-3), 106.02 (C-1), 162.92 (C-2), 166.09 (C-6), 167.60 (C-4), 203.15 (C=O)。化合物 I 的<sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR 光谱数据与文献报道相一致(郑庆安等,2001)。鉴定该化合物为花椒油素,分子式为 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>,分子量为 196。化合物 I 的结构图见图(1)。

**化合物 II**:淡黄色粉末,mp220~221 °C。FeCl<sub>3</sub> test:(+);UV max(MeOH):331(sh),287,228(sh),207;NaOMe 331(sh),287,243(sh),213;AlCl<sub>3</sub> 77,309,211;AlCl<sub>3</sub>/HCl 375,308,223,206;NaOAc331 (sh),287,229;NaO Ac/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 331 (sh),287,231 nm;IR bands (KBr disc):3215,1620,1451,1388,1302,1205,1088,826,728,562 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>HNMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 500MHz, δ): 2.75 (1H,dd,J=2.9,17.1Hz,H-3a),3.22(1H,dd,J=12.5,17.1Hz,H-3b),3.86 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 5.43 (1H, dd, J = 2.9, 12.5Hz, H-2), 6.04 (1H, d, J = 2Hz, H-6), 6.06 (1H, d, J = 2Hz, H-8), 6.89 (2H, s, H-2' and H-6'), 7.05 (1H, s, H-4'), 8.10 (2H, s,

3', 5'-OH), 12.16 (1H, s, 5-OH); <sup>13</sup>CNMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 125MHz, δ):196.72(C-4),167.97(C-7),164.11(C-5),163.27(C-9),145.51(C-3' or C-5'),145.14(C-5' or C-3'),130.61(C-1'),118.37(C-4'),115.14(C-6'),113.84(C-2'),102.88(C-10),94.53(C-6),93.67(C-8),79.17(C-2),55.34(7-OCH<sub>3</sub>),42.68(C-3)。化合物 II 的 UV, IR, <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR 光谱数据与文献(Fazilatun 等,2004)报道相一致,故鉴定该化合物为艾纳香素,分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>,分子量为 302。其结构见图(2)。

**化合物 III**:淡黄色粉末,mp165~166 °C。FeCl<sub>3</sub> test:(+);UV max(MeOH):335(sh),288,229(sh),206;NaOMe 354,289,245(sh),212;AlCl<sub>3</sub> 382,314,223,206;AlCl<sub>3</sub>/HCl 380(sh),309,285(sh),223,206;NaOAc 357(sh),288,228;NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 335(sh),288,230 nm;IR bands(KBr disc):3427,1637,1512,1451,1282,1142,1087,1014,815 cm<sup>-1</sup>;<sup>1</sup>HNMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 500MHz, δ): 3.87 (3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 3.89 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 4.67 (1H, dd, J = 6.5, 11.5Hz, H-3), 4.83 (1H, s, 3-OH), 5.09 (1H, d, J = 11.5Hz, H-2), 6.07 (1H, d, J = 2.2, H-6), 6.09 (1H, d, J = 2.2Hz, H-8), 6.99 (1H, d, J = 1.5Hz, H-6'), 7.02 (1H, s, H-2'), 7.10 (1H, d, J = 1.5Hz, H-5'), 7.80 (1H, s, 3'-OH), 11.70 (1H, s, 5-OH); <sup>13</sup>CNMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 125MHz, δ): 197.5(C-4),168.4(C-7),163.8(C-5),163.0(C-9)148.0(C-4'),146.4(C-3'),130.0(C-1'),119.5(C-6'),114.5(C-2'),111.3(C-5'),101.2(C-10),94.9(C-6),93.8(C-8),83.5(C-2),72.3(C-3),55.4(7-OCH<sub>3</sub>, 4'-OCH<sub>3</sub>)。化合物 III 的 UV, IR, <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR 光谱数据与文献(Fazilatun Nessa 等,2004)报道相一致,故鉴定该化合物为二氢槲皮素-7,4'-二甲醚。分子式为 C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>,分子量为 332。其结构见图(3)。

## 4 结论

从艾纳香中分离出了 3 个化合物,经过理化常

数测定和波谱分析鉴定为花椒油素(xanthoxylin, I),艾纳香素(blumeatin, II),二氢槲皮素-7,4'-二甲醚(dihydroquercetin-7,4'-dimethylether, III)。其中花椒油素为首次从该属植物中分出。花椒油素是花椒果皮中的挥发油成分之一,它具有驱虫止蛔的功效,此外,花椒油素及其衍生物还具有杀菌、抗微生物、防霉作用,对某些药物引起的子宫、肠、膀胱等肌肉收缩有直接的抑制使用(朱咏华等,1999),其机理仍在研究当中。赵金华等报导二氢黄酮类化合物对脂质过氧化物及活性自由基具有清除作用,药理学研究发现艾纳香素及其结构改造后的衍生物具有降压、抗凝血、辐射防护及抗氧化作用,并发现其良好的肝保护作用(赵金华等,1997)。

### 参考文献:

- 广西壮族自治区卫生厅. 1996. 广西中药材标准(第2册)[M]. 南宁:广西科学技术出版社:256
- 林永成,龙康侯,邓一军. 1988. 中药艾纳香化学成分研究[J]. 中山大学学报(自然科学版),27(2):77-78
- Zhou X(周欣),Yang XS(杨小生),Zhao C(赵超). 2001. Chemical components of volatile oil from Folium et Cacume *Blumea balsamifera* originated from Guizhou(艾纳香挥发油化学成分的气相色谱-质谱分析)[J]. *J Instrumental Analysis*(分析测试学报),20(5):76-78
- Deng QY(邓芹英),Ding CM(丁丛梅),Zhang WH(张维汉),et al. 1996. Studies on the flavonoid constituents in *Blumea balsamifera*(艾纳香中黄酮化合物的研究)[J]. *Chin J Magnetic Res*(波谱学杂志),13(5):76-78
- ZHAO JH(赵金华),XU SB(许实波). 1997. Effects of *Blumea* flavanones on lipid peroxidation and active oxygen radicals(艾纳香二氢黄酮对脂质过氧化及活性氧自由基的作用)[J]. *Chin Pharm Bull*(中国药理学通报),13(5):438-441
- Fazilatun N,Zhari I,Nornisah M,et al. 2004. Free radical-scavenging activity of organic extracts and of pure flavonoids of *Blumea balsamifera* leaves[J]. *Food Chem*,88(1):243-252
- Zheng QA(郑庆安),Zhang CK(张灿奎),Xiang Y(向瑛),et al. 2001. Chemical constituents from *Zanthoxylum piasezki*(川陕花椒化学成分研究)[J]. *Chin Trad Herbal Drug*(中草药),32(5):399-40
- Zhu YH(朱咏华). 1999. The synthesis of xanthoxylin(花椒油素的合成)[J]. *Hunan Chem Industry*(湖南化工),29(6):27-28

## 《广西植物》投稿须知

●文稿务必论点明确、论据可靠、数据准确、行文精练;图片清晰、层次分明。每篇论文以控制在11000字以内(约6个印刷页码)为宜,研究简报不超过4000字(约2个印刷页码)。

●来稿请用5号字隔行(或1.5倍行距)打印,初稿需一式2份(图版、照片必须有1份原件)。投稿时:作者可提出要求回避的同行专家1~2名,也可推荐3~5名非作者单位的审稿人;须附全体作者签名,声明无一稿多投、无泄密、署名无误,如含外籍作者,也附其同意发表的信函;须注明详细通讯地址、联系电话及E-mail,若有变动请及时告知编辑部,以便邮寄修改稿、样刊及稿酬等。

●文责作者自负。文稿修改定稿后,需提供电子版文件,同时须附1份内容与之一致的打印稿。

●来稿如不符合本刊规范要求,本刊编辑部将退请作者修改后再接受审稿,并以符合要求的稿件收到日为收稿日期。凡本刊送审稿件,不论录用与否,均需支付审稿费,每篇100元(英文120元)。稿件处理情况一般于收稿后3个月内通知作者。

●收到稿件和决定录用的稿件,通过邮件给作者回执。本刊编辑部严格执行“三级审稿制”和“三校一读制”,其中初校样寄作者认真校对(在校稿上改),除录入错误外,不得再作大的改动,并签名后尽快寄回。

●发表费(版面费、铜版图费)请按通知交纳。汇款后请及时告知。编辑部收款后即寄去报销单据(须告知准确的通讯地址)。稿件一经刊登,酌付稿酬(含电子版、光盘版等),并赠送第一作者样刊2本。凡在本刊发表的论文,其相关成果如获省部级以上奖励者,需提供获奖证书复印件。

●来稿请挂号寄:广西桂林市雁山广西植物编辑部(邮编541006)。来稿请勿投寄个人或他人转交,以免延误收稿时间。

写作要求,参考文献格式,插图、图版、表格要求,符号、量与单位、数字的用法等详见“广西植物研究所网站→学术期刊”(网址:<http://www.gxib.cn>)