

文章编号: 1006-2858(2010)10-0803-05

中药黄蜀葵花化学成分分离与鉴定 (II)

李春梅¹, 王涛^{1,3}, 张祎^{1,2}, 韩立峰^{1,3}, 刘二伟^{1,3}, 高秀梅^{1,3}

(1. 天津中医药大学 中医药研究院, 天津 300193; 2. 天津中医药大学 中药学院, 天津 300193;
3. 天津市中药化学与分析重点实验室, 天津 300193)

摘要: 目的 研究中药黄蜀葵 (*Abelmoschus manihot* (L.) Medic.) 花的化学成分, 为进一步开发利用该植物资源提供依据。方法 采用正相硅胶、反相 ODS、Sephadex LH-20 等柱色谱以及高效液相色谱等手段进行分离纯化, 并通过理化性质与光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从黄蜀葵花体积分数为 95% 的乙醇提取物的大孔吸附树脂洗脱物中分离鉴定了 9 个以槲皮素为母核的黄酮类化合物, 分别为槲皮素 (quercetin 1)、金丝桃苷 (hyperoside 2)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷 (quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside 3)、槲皮素-3-O-β-D-6''-乙酰葡萄糖苷 (quercetin-3-O-β-D-6''-acetylglucopyranoside 4)、槲皮素-3-O-刺槐糖苷 (quercetin-3-O-rubinoside 5)、槲皮素-3-O-芸香糖苷 (quercetin-3-O-rutinoside 6)、槲皮素-3-O-β-D-木糖基-(1→2)-β-D-半乳糖苷 (quercetin-3-O-β-D-xylopyranosyl(1→2)-β-D-galactopyranoside 7)、槲皮素-3'-O-β-D-葡萄糖苷 (quercetin-3'-O-β-D-glucopyranoside 8) 以及槲皮素-7-O-β-D-葡萄糖苷 (quercetin-7-O-β-D-glucopyranoside 9)。结论 化合物 4、5、7 和 9 为首次从秋葵属植物中分离得到。

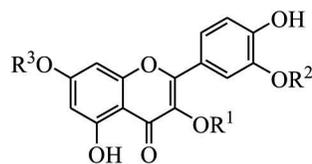
关键词: 秋葵属; 黄蜀葵花; 化学成分; 黄酮; 槲皮素糖苷; 结构鉴定

中图分类号: R 914; R 284 文献标志码: A

黄蜀葵 (*Abelmoschus manihot* (L.) Medic.) 系锦葵科秋葵属植物, 其花性味甘、寒、滑, 无毒, 具有清热利湿、消炎解毒之功效, 内服主治五淋、水肿; 外用治疗痈疽肿毒、汤水烫伤^[1]。现代药理学研究其总黄酮提取物具有抗炎、保护心脑血管缺血损伤和心脑血管缺氧损伤作用, 临床用于治疗慢性肾炎、糖尿病肾病、口腔溃疡和烧伤等^[2-4]。作者在前期研究中已经从其体积分数为 95% 的乙醇提取物的大孔吸附树脂的体积分数为 70% 的乙醇洗脱物中分离得到了 7 个以杨梅素为母核的黄酮类化合物^[5]。现继续对上述洗脱物进行深入研究, 从中得到 9 个以槲皮素为母核的黄酮类化合物。通过理化性质以及谱学分析 (¹H-NMR、¹³C-NMR) 鉴定了它们的结构 (化合物 1~9 的化学结构式见图 1), 其中化合物 4、5、7 和 9 为首次从秋葵属植物中分离得到。

1 仪器与材料

VARIAN 400MR 超导核磁共振波谱仪 (美国



- 1 R¹ = R² = R³ = H
- 2 R¹ = Gal, R² = R³ = H
- 3 R¹ = Glc, R² = R³ = H
- 4 R¹ = 6''-acetylglucopyranosyl, R² = R³ = H
- 5 R¹ = Rha $\xrightarrow{6}$ Gal, R² = R³ = H
- 6 R¹ = Rha $\xrightarrow{6}$ Glc, R² = R³ = H
- 7 R¹ = Xyl $\xrightarrow{2}$ Gal, R² = R³ = H
- 8 R¹ = R³ = H, R² = Glc
- 9 R¹ = R² = H, R³ = Glc

Glc-β-D-glucopyranosyl Gal-β-D-galactopyranosyl
Rha-α-L-rhamnopyranosyl Xyl-β-D-xylopyranosyl

Fig 1 Structures of compounds 1-9

Varian 公司, NOANA 400MHz TMS 为内标)。

正相柱色谱用硅胶 (48~75 μm)、薄层色谱用硅胶 H (10~40 μm) (青岛海洋化工厂), 薄层色谱硅胶预板、高效硅胶 GF₂₅₄ (天津思利达科技有限公司), 反相 ODS、Chromatorex ODS MB 100-

收稿日期: 2009-12-14

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目 (09JCYB JC16300); 教育部留学回国人员科研启动基金 (教外司留: [2010] 609); “重大新药创制”科技重大专项项目-现代中药新药发现和评价技术平台资助项目 (2009ZX09311-002); 科技部国际合作资助项目 (2008DFB30070)

作者简介: 李春梅 (1983-), 女 (汉族), 山东济宁人, 硕士研究生, E-mail lcn0319@163.com; 张祎 (1974-), 女 (汉族), 河北唐山人, 副教授, 博士, 主要从事中药化学研究, Tel 022-59596163 E-mail zhw wxzh@hotmail.com.

40/75(40~75 μm) (Fuji Silisia Chemical Ltd, Japan), Sephadex LH-20 (Ge Healthcare BioSciences AB, Sweden), D101大孔吸附树脂(净品级, 天津海光化工有限公司), HPLC用Cosmosil 5C₁₈ MS-II分析柱及制备柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm)、(250 mm \times 20 mm, 5 μm) (Nacal Tesque Inc, Kyoto, Japan)。氯仿、甲醇、乙腈、丙酮、冰醋酸等所用试剂(色谱纯或分析纯, 天津康科德科技有限公司)。

黄蜀葵花采自河南省南罗山县, 由天津中医药大学中药标本馆李天祥副教授鉴定为黄蜀葵 (*Abelmoschus manihot* (L.) Medic.) 的干燥花。

2 提取与分离

取黄蜀葵的干燥花 2.8 kg 用 10、8 倍量的体积分数为 95% 的乙醇依次加热回流提取 3、2、2 h 减压回收溶剂, 得到浸膏 648 g。取其中的 500 g 经过 D101 大孔吸附树脂, 用水、体积分数为 70% 乙醇、体积分数为 95% 乙醇、丙酮依次洗脱, 减压回收体积分数为 70% 的乙醇洗脱部分, 得到洗脱物 120 g。取其中的 96 g 进行硅胶柱色谱分离, 用 CHCl_3 -MeOH 体积比 100:3 \rightarrow 10:1、 CHCl_3 -MeOH-H₂O 体积比 7:3 \rightarrow 1 \rightarrow 6:4:1 甲醇进行洗脱, 得到 9 个组分 AmE1(1.0 g)、AmE2(2.5 g)、AmE3(4.2 g)、AmE4(4.7 g)、AmE5(16.0 g)、AmE6(22.0 g)、AmE7(23.2 g)、AmE8(12.2 g)、AmE9(6.2 g)。取 AmE4(3.5 g) 进行反相 ODS 柱色谱, 用 MeOH-H₂O 体积比 30:70~100:0 进行梯度洗脱, 得到 6 个组分 AmE4-1(770.0 mg)、AmE4-2(581.0 mg)、AmE4-3(280.5 mg)、AmE4-4(408.3 mg)、AmE4-5(915.4 mg)、AmE4-6(382.0 mg)。AmE4-4(408.3 mg), 经高效液相色谱(流动相为 MeOH-H₂O-HAc 体积比 40:60:0.01, 检测波长 254 nm, 流速 9.0 mL \cdot min⁻¹), 得到化合物 4(27.7 mg)。AmE4-5(915.0 mg) 经高效液相色谱(流动相为 MeOH-H₂O-HAc 体积比 50:50:0.01, 检测波长 254 nm, 流速 9.0 mL \cdot min⁻¹), 得到化合物 1(143.8 mg)。取 AmE5(12.0 g), 经 ODS 柱色谱, 用 MeOH-H₂O 体积比 20:80~100:0 进行梯度洗脱, 得到 8 个组分 AmE5-1(0.166 g)、AmE5-2(0.929 g)、AmE5-3(0.275 g)、AmE5-4(0.216 g)、AmE5-5(0.130 g)、AmE5-6(1.265 g)、AmE5-7(1.334 g)、AmE5-8(5.688 g)。AmE5-8(1.417 g) 经高效液相色谱(流动相为 MeOH-H₂O-HAc 体

积比 50:50:0.01 和 CH_3CN -MeOH-H₂O-HAc 体积比 13:8:79:0.01, 检测波长 254 nm, 流速 9.0 mL \cdot min⁻¹), 得到化合物 2(71.4 mg)、3(61.9 mg) 和 8(361 mg)。取 AmE8(8.0 g), 经 ODS 柱色谱, MeOH-H₂O 体积比 10:90~100:0 梯度洗脱, 得到 10 个组分 AmE8-1(0.320 g)、AmE8-2(0.234 g)、AmE8-3(0.316 g)、AmE8-4(0.211 g)、AmE8-5(1.459 g)、AmE8-6(3.409 g)、AmE8-7(0.146 g)、AmE8-8(0.198 g)、AmE8-9(1.045 g)、AmE8-10(0.084 g)。AmE8-6(2.590 g) 经葡聚糖凝胶柱色谱(甲醇洗脱)、高效液相色谱(流动相为 MeOH-H₂O-HAc 体积比 35:65:0.01 和 CH_3CN -H₂O-HAc 体积比 14:86:0.01, 检测波长 254 nm, 流速 9.0 mL \cdot min⁻¹), 得到化合物 5(29.0 mg)、6(28.6 mg)、7(28.5 mg) 和 9(3.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色粉末。254 nm 紫外灯下为黄色暗斑, 体积分数为 10% 的硫酸乙醇液显色呈棕黄色, 推测可能为黄酮类化合物。¹H-NMR (400 MHz, DM SO-d₆) 谱中, 低场区的 δ 12.49 (1H, s) 提示结构中存在 5-OH。相对高场的芳香区 δ 6.17 (1H, d, J=2.0 Hz) 和 6.40 (1H, d, J=2.0 Hz) 分别为 5,7-二氧取代黄酮 A 环 6,8 位的质子信号; δ 6.87 (1H, d, J=8.5 Hz)、7.55 (1H, dd, J=8.5, 2.0 Hz)、7.67 (1H, d, J=2.0 Hz) 提示结构中存在 ABX 自旋系统, 分别为 B 环 5',6',2' 位质子信号。¹³C-NMR (100 MHz, DM SO-d₆) 谱中的碳信号归属见表 1。上述波谱数据与文献 [6] 中报道的槲皮素的波谱数据基本一致, 故鉴定化合物 1 为槲皮素 (quercetin)。

化合物 2 黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DM SO-d₆) 谱中, 低场区以及芳香区的 δ 6.18 (1H, br. s, H-6)、6.38 (1H, br. s, H-8)、6.81 (1H, d, J=8.4 Hz, H-5'), 7.53 (1H, d, J=2.0 Hz, H-2'), 7.66 (1H, dd, J=8.4, 2.0 Hz, H-6'), 12.64 (1H, s, 5-OH) 质子信号提示其具有与化合物 1 相同的槲皮素母核。高场区的 δ 5.37 (1H, d, J=7.6 Hz) 以及 δ 3.27~3.66 (6H, m) 提示结构中存在一个糖片段。¹³C-NMR (100 MHz, DM SO-d₆) 谱中, 在 δ 60~90 糖区内出现的 δ 60.0, 67.8, 71.1, 73.1, 75.7 碳信号以及 δ 101.7 糖端基碳信

号,提示该糖为半乳糖。另外,化合物 2 中 C-3 位的化学位移值由化合物 1 的 135.7 位移至 133.3 提示半乳糖与槲皮素的 3 位相连。其具体的碳信号归属见表 1。上述波谱数据与文献 [7] 中的槲皮素-3-O- β -D-半乳糖苷(金丝桃苷)数据对照基本一致,故鉴定化合物 2 为金丝桃苷(hyperoside)。

化合物 3 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DM SO-}d_6$) 谱中, δ 6.19 (1H, br. s, H-6)、6.40 (1H, br. s, H-8)、6.85 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.58 (2H, m, H-6', 2'), 12.66 (1H, s, 5-OH) 为槲皮素母核质子信号。 δ 5.46 (1H, d, $J = 7.2$ Hz) 为糖端基质子信号,结合 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DM SO-}d_6$) 谱中的 δ 60.8, 69.8, 74.0, 76.4, 77.4, 100.8 碳信号,推测该糖为葡萄糖。利用与化合物 2 类似的苷化位移推测法,确定该糖与槲皮素的 3 位相连。根据上述波谱数据再结合文献 [8], 确定化合物 3 为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷(queretin-3-O- β -D-glucopyranoside)。

化合物 4 淡黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DM SO-}d_6$) 谱中, δ 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)、6.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8)、6.84 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.55 (2H, m, H-2', 6'), 12.62 (1H, s, 5-OH) 质子信号提示其母核为槲皮素。高场区的 δ 5.39 (1H, d, $J = 7.6$ Hz) 为糖端基质子信号,且为 β 构型苷键。由 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DM SO-}d_6$) 谱中的 δ 1.74 (3H, s) 及 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DM SO-}d_6$) 谱中的 δ 169.8 推测有乙酰基存在。 δ 100.9 为葡萄糖端基碳信号,与化合物 3 比较,葡萄糖 C-6'' 信号向低场位移 1.8, C-5'' 信号向高场位移至 73.8, 说明乙酰化位置在 C-6''。根据上述波谱数据并结合文献 [9], 确定化合物 4 为 queretin-3-O- β -D-6''-acetylglucopyranoside。

化合物 5 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DM SO-}d_6$) 谱中, δ 5.34 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1''), 6.22 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6)、6.43 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-8)、6.85 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.56 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.68 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 12.61 (1H, s, 5-OH) 以及 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DM SO-}d_6$) 谱数据(表 1) 与化合物 2 相比较,提示二者含有相同的金丝桃苷结构片段。氢谱中的 δ 1.09 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 5'''-CH₃), 4.44 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-1''') 以及相应

的一组碳谱数据(表 1) 说明结构中还存在一个鼠李糖。另外, 6'' 位在 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中的碳信号由化合物 2 的 60.0 向低场位移至 65.1; 而 5'' 位的碳信号 δ 75.8 向高场位移至 72.9, 提示鼠李糖与半乳糖的 6'' 位相连。上述波谱数据与文献 [10] 中的槲皮素-3-O-刺槐糖苷数据对照基本一致, 故鉴定化合物 5 为槲皮素-3-O-刺槐糖苷(queretin-3-O-robinoside)。

化合物 6 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DM SO-}d_6$) 谱中, δ 5.34 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 6.19 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6)、6.38 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-8)、6.84 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.56 (2H, m, H-2', 6'), 12.58 (1H, s, 5-OH) 以及 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DM SO-}d_6$) 谱中的数据(表 1) 与化合物 3 比较, 提示二者均含有槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷结构片段。氢谱中的 δ 1.00 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, 5'''-CH₃), 4.39 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-1''') 质子信号以及相应的一组碳谱数据(表 1) 说明结构中还存在 1 个鼠李糖。另外, 6'' 位的碳信号由化合物 3 的 δ 60.8 向低场位移至 δ 66.9 而 5'' 位的碳信号 δ 77.4 向高场位移至 δ 75.8 提示鼠李糖与葡萄糖的 6'' 位相连。上述波谱数据与文献 [11] 中的槲皮素-3-O-芸香糖苷数据对照基本一致, 故确定化合物 6 为槲皮素-3-O-芸香糖苷(queretin-3-O-rutinoside)。

化合物 7 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DM SO-}d_6$) 谱中, δ 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)、6.40 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-8)、7.53 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.76 (1H, dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, H-5'), 12.70 (1H, s, 5-OH) 质子信号提示其母核为槲皮素。高场区的 δ 4.56 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1'''), 5.70 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'') 为 2 个糖端基质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DM SO-}d_6$) 谱中, 在 δ 59~80 内共有 9 个碳信号, 说明 2 个糖分别为六碳糖和五碳糖。与文献 [5] 中的类似化合物数据相对照, 确定其外侧糖为 β -D-木糖, 则另一糖为 β -D-半乳糖, 且木糖与半乳糖的 2'' 位相连。根据上述波谱数据并参考文献 [12], 确定化合物 7 为 queretin-3-O- β -D-xybpyranosyl(1 \rightarrow 2)- β -D-galactopyranoside。

化合物 8 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DM SO-}d_6$) 谱中, δ 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)、6.48 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8)、6.97 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.84 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-

6'), 7.96(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 12.45(1H, s, 5-OH) 质子信号提示其母核为槲皮素, δ 4.78 (1H, d, J = 7.0 Hz) 为糖端基质子信号。¹³C-NMR (100 MHz, DM SO-d₆) 谱中所出现的一组与糖相关的碳信号(表1)提示取代糖为葡萄糖, 且可能与槲皮素母核的3'位相连。该化合物的氢谱以及碳谱数据与文献[13]中的槲皮素-3'-O-β-D-葡萄糖苷数据基本一致, 故确定化合物8为槲皮素-3'-O-β-D-葡萄糖苷(querletin-3'-O-β-D-glucopyranoside)。

化合物9黄色粉末。¹H-NMR (400 MHz, DM SO-d₆)谱中, δ 6.42(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6)、6.76(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8)、6.89(1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.56(1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-

6'), 7.72(1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 12.52(1H, s, 5-OH) 质子信号提示其母核为槲皮素, δ 5.07 (1H, d, J = 7.6 Hz) 以及 δ 3.20~3.70(6H, m) 提示结构中可能存在一个糖片段。从端基质子的偶合常数(J = 7.6 Hz)可以推测该糖为β-D 构型; 另外糖上处于 δ 3.20~3.70区间的其他质子的化学位移值与分裂情况, 与化合物3及8中所连接的葡萄糖2~6位质子情况基本一致, 因此推测化合物9中连接的糖为β-D-葡萄糖。与化合物1相比较, 6位以及8位质子信号均向低场位移, 说明该糖与槲皮素母核的7位相连。其氢谱数据与文献[14]中的槲皮素-7-O-β-D-葡萄糖苷氢谱数据相吻合, 故确定化合物9为槲皮素-7-O-β-D-葡萄糖苷(querletin-7-O-β-D-glucopyranoside)。

Table 1 ¹³C-NMR data(δ) for 1-8 measured in DMSO-d₆

Position	1	2	3	4	5	6	7	8
2	146.8	156.0	156.0	156.2	156.2	156.3	155.1	146.2
3	135.7	133.3	133.2	133.0	133.4	133.1	132.9	136.0
4	175.8	177.3	177.2	177.2	177.3	177.2	177.2	175.9
5	160.7	161.1	161.1	161.1	161.1	161.1	161.1	160.6
6	98.2	98.7	98.7	98.6	98.6	98.7	98.5	98.2
7	163.9	164.7	164.6	164.3	164.0	164.3	164.2	163.9
8	93.3	93.5	93.5	93.5	93.5	93.5	93.3	93.7
9	156.1	156.2	156.2	156.4	156.3	156.4	156.1	156.2
10	103.0	103.6	103.6	103.7	103.8	103.7	103.6	103.0
1'	121.9	121.8	121.5	121.4	121.0	123.0	122.2	123.5
2'	115.0	115.1	115.1	115.0	115.1	115.1	115.1	115.7
3'	145.0	144.7	144.7	144.7	144.7	144.6	144.8	145.3
4'	147.7	148.4	148.4	148.4	148.4	148.3	148.4	148.7
5'	115.6	115.2	116.0	116.0	115.9	116.1	115.7	116.0
6'	120.0	120.9	121.0	120.9	121.8	121.3	121.0	122.2
Glc or GalH''		101.7	100.8	100.9	101.9	101.1	98.2	102.3
2''		71.1	74.0	73.8	71.0	74.0	79.7	73.3
3''		73.1	76.4	76.1	73.5	76.3	73.5	75.9
4''		67.8	69.8	69.7	68.0	69.9	67.6	69.5
5''		75.7	77.4	73.8	72.9	75.8	75.8	77.2
6''		60.0	60.8	62.6	65.1	66.9	59.8	60.5
Rha						99.9	100.6	104.5
2'''						70.5	70.4	73.8
3'''						70.3	70.2	76.1
4'''						71.8	71.7	69.3
5'''						68.2	68.1	65.6
6'''						17.8	17.6	
M eCOO					169.8			
M eCOO					20.0			

4 结论

从黄蜀葵花体积分数为95%的乙醇提取物的大孔吸附树脂洗脱物中分离鉴定了9个以槲皮素为母核的黄酮类化合物, 分别为槲皮素(querletin 1)、金丝桃苷(hyperoside 2)、槲皮素-3-O-

β-D-葡萄糖苷(querletin-3-O-β-D-glucopyranoside 3)、槲皮素-3-O-β-D-6''-乙酰葡萄糖苷(querletin-3-O-β-D-6''-acetylglucopyranoside 4)、槲皮素-3-O-刺槐糖苷(querletin-3-O-robinoside 5)、槲皮素-3-O-芸香糖苷(querletin-3-O-rutinoside 6)、槲皮素-3-O-β-D-木糖基-(1 \rightarrow 2)-

β -D-半乳糖苷 (quercetin-3-O- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-galactopyranoside 7)、槲皮素-3'-O- β -D-葡萄糖苷 (quercetin-3'-O- β -D-glucopyranoside 8)以及槲皮素-7-O- β -D-葡萄糖苷 (quercetin-7-O- β -D-glucopyranoside 9)。其中化合物 4 5 7 和 9 为首次从秋葵属植物中分离得到。

参考文献:

- [1] 李时珍. 本草纲目 [M]. 校点本. 北京: 人民卫生出版社, 1977: 1045.
- [2] 徐锡兰, 邬嘉琛, 黄启金, 等. 黄蜀葵花胶囊治疗慢性肾炎湿热型 43 例 [J]. 山东中医药大学学报, 2000 24(5): 345- 347.
- [3] 尹莲芳, 刘璐, 弓玉祥, 等. 中药黄蜀葵花对肾病大鼠尿中透明质酸的影响 [J]. 新中医, 2000 32(9): 32- 33
- [4] 李庆林, 陈志武, 马传庚. 黄蜀葵花总黄酮对心肌损伤的保护作用及其机制 [J]. 中国药理学通报, 2001 17(4): 466- 468
- [5] 李春梅, 王涛, 张祎, 等. 中药黄蜀葵花化学成分的分离与鉴定 (I) [J]. 沈阳药科大学学报, 2010 27 (9): 711- 714

- [6] 叶冠, 范明松, 黄成钢. 苋苋草中的黄酮类化学成分分离与鉴定 [J]. 中草药, 2006 37(6): 821- 823.
- [7] 程秀丽, 张素琼, 李青山. 罗布麻叶中黄酮类化合物研究 [J]. 中药材, 2007, 30(9): 1086- 1088
- [8] 张存莉, 王冬梅, 朱玮, 等. 黑刺蒺藜茎的化学成分研究 (I) [J]. 中国药学杂志, 2006 41(20): 1540- 1542
- [9] 王玉波, 赵静峰, 李干鹏, 等. 红芽大戟化学成分研究 [J]. 药学学报, 2004 39(6): 439- 441.
- [10] 梁侨丽, 丁林生. 枳椇叶的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 1996 27(10): 581- 583.
- [11] 刘荣华, 余伯阳. 山里红叶化学成分研究 [J]. 中药材, 2006 11(29): 1169- 1173
- [12] SKORSKA M, MATLAWSKA I. Quercetin and its glycosides in the flowers of *Asclepias syriaca* L [J]. Acta Polonae Pharmaceutica 2000 57(4): 321- 324
- [13] 王先荣, 周正华, 杜安全, 等. 黄蜀葵花黄酮成分的研究 [J]. 中国天然药物, 2004 2(2): 91- 93
- [14] 傅德贤, 邹磊, 杨秀伟. 芙蓉菊中黄酮类化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008 20(2): 265- 268

Isolation and identification of chemical constituents from the flowers of *Abelmoschus manihot* (L.) Medic. (II)

LI Chunmei¹, WANG Tao^{1,3}, ZHANG Yi^{1,2}, HAN Lifeng^{1,3}, LIU Erwei^{1,3}, GAO Xiumei^{1,3}

(1. Institute of Traditional Chinese Medicine Research, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193 China; 2. College of Traditional Chinese Medicine, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193 China; 3. Key Laboratory of Traditional Chinese Medicinal Chemistry and Analytical Chemistry of Tianjin, Tianjin 300193 China)

Abstract Objective To study the chemical constituents from the flowers of *Abelmoschus manihot* (L.) Medic **Methods** The compounds were isolated by chromatography by using silica gel, ODS, Sephadex LH-20 and HPLC, and identified by the chemical and physical methods especially spectral analysis **Results** Nine flavonoids which have quercetin skeleton were isolated. The structures of them were identified as quercetin (1), hyperoside (2), quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside (3), quercetin-3-O- β -D-6''-acetylglucopyranoside (4), quercetin-3-O-rutinoside (5), quercetin-3-O-rutinoside (6), quercetin-3-O- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-galactopyranoside (7), quercetin-3'-O- β -D-glucopyranoside (8) and quercetin-7-O- β -D-glucopyranoside (9), respectively. **Conclusions** Compounds 4 5 7 and 9 are obtained from *Abelmoschus* genus for the first time.

Key words *Abelmoschus*, *Abelmoschus manihot* (L.) Medic; chemical constituent; flavonoid; quercetin glycoside; structure identification