

文章编号: 100622858(2010)0720533206

刺五加叶中黄酮类成分的分离与鉴定

王知斌, 高慧媛, 吴立军

(沈阳药科大学 中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 目的 分离、鉴定刺五加叶提取物中的化学成分。方法 采用硅胶柱、ODS 开放柱和制备液相等色谱方法分离, 并通过 NMR 和 MS 等谱学技术确定结构。结果 从提取物中分离得到 9 个黄酮类化合物, 分别鉴定为异鼠李素-3-O-刺槐二糖苷(isorhamnetin-3-O-robinobioside 1)、山柰酚-3-O-刺槐二糖苷(kämpferol-3-O-robinobioside 2)、金丝桃苷(hyperin 3)、异鼠李素-3-O-B-D-半乳糖苷(isorhamnetin-3-O-B-D-galactopyranoside 4)、异鼠李素-3-O-B-D-鼠李糖基-(1y 6)-[A-L-鼠李糖基-(1y 2)]-B-D-半乳糖苷(isorhamnetin-3-O-A-L-rhamnopyranosyl-(1y 6)-[A-L-rhamnopyranosyl-(1y 2)]-B-D-galactopyranoside 5)、山柰酚-3-O-A-L-鼠李糖基-(1y 2)-B-D-葡萄糖苷(kämpferol-3-O-A-L-rhamnopyranosyl-(1y 2)-B-D-glucopyranoside 6)、槲皮素-3-O-A-L-阿拉伯糖基-(1y 2)-B-D-半乳糖苷(quercetin-3-O-A-L-arabinopyranosyl-(1y 2)-B-D-galactopyranoside 7)、槲皮素(quercetin 8)山柰酚(kämpferol 9)。其中化合物 1、2、4-7 为首次从五加属植物中分离得到。结论

关键词: 刺五加叶; 化学成分; 黄酮; 结构鉴定

中图分类号: R 914 R 284 **文献标志码:** A

刺五加系五加科五加属植物刺五加(Acanthopanax senticosus Ham s)的干燥根及根茎或茎, 具有益气健脾、补肾安神的功能^[1]。刺五加的各部位均含有黄酮类化合物, 以叶中含量为最高, 研究表明黄酮类化合物是刺五加中的活性成分^[2]。目前刺五加野生资源已严重不足, 被国家列为三级保护濒危品种^[3]。而刺五加叶也具有较高的药用价值^[3], 将其开发利用, 有利于保护药用刺五加资源, 因此对刺五加叶进行深入的化学成分研究具有重要意义。作者从刺五加叶的乙醇提取物中分离得到 9 个黄酮类化合物, 并使用 NMR 和 MS 谱对其结构进行了鉴定, 分别为异鼠李素 23D 刺槐二糖苷(isorhamnetin23D 2robinobioside 1)、山柰酚 23D 刺槐二糖苷(kämpferol23D 2robinobioside 2)、金丝桃苷(hyperin 3)、异鼠李素 23D 2B-D 半乳糖苷(isorhamnetin23D 2B-D 2galactopyranoside 4)、异鼠李素 23D 2B-D 2鼠李糖基 2(1y 6)-[A-L 2鼠李糖基 2(1y 2)]2B-D 半乳糖苷(isorhamnetin23D 2A-L 2rhamnopyranosyl 2(1y 6) 2[A-L 2rhamnopyranosyl 2(1y 2)]2B-D 2galactopyranoside 5)、山柰酚 23D 2A-L 2鼠李糖基 2(1y 2) 2B-D 葡萄糖苷(kämpferol23D 2A-L 2rhamnopyranosyl 2(1y 2) 2B-D 2glucopyranoside 6)、槲皮素 23D 2A-L 2阿拉伯糖基 2(1y 2) 2B-D 半乳糖苷(quercetin23D 2A-L 2arabinopyranosyl 2(1y 2) 2B-D 2galactopyranoside 7)、槲皮素(quercetin 8)山柰酚(kämpferol 9)。化合物 129 的结构式见图 1。

1 仪器与材料

1 仪器与材料

NM1A27Q JNM2ECA600 核磁共振光谱仪(TMS 为内标, 日本 Joel 公司), ACQUITY Ultra Performance LCTM 色谱仪(美国 Waters 公司), HPLC 仪(LC210AT 泵, SPD210A UV2VIS 检测器, Anastar 色谱工作站, 日本 Shimadzu 公司), 制备色谱柱 COSMOS IL 5C₁₈2PAQ(250 mm @ 20 mm id)日本 Nacal 公司。

柱色谱硅胶(BW200 日本 Fuji Silysia 公司, 40~106 Lm), 反相 ODS(Chromatorex ODS DM1020T, 日本 Fuji Silysia 公司, 71~154 Lm), 薄层色谱板(正相预制板, Silica gel 60F254 德国 Merck 公司, 0125 mm), 反相预制板(F254S 德国

收稿日期: 2009120221

作者简介: 王知斌(19762), 男(汉族), 山东阳谷人, 博士研究生, Tel 13840424721; 吴立军(19452), 男(汉族), 黑龙江肇东人, 教授, 博士, 主要从事植物化学成分分离鉴定和中药现代化研究, Tel 024223986481, E-mail wulijun111@hotmail.com。

Merck 公司, 0125 mm), 薄层显色试剂 [$10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 体积分数为 10% 的硫酸溶液], 其他试剂均为分析纯。刺五加叶购自黑龙江省方正县, 由沈阳药科大学孙启时教授鉴定为刺五加 (*Acanthopanax senticosus* Ham.) 的干燥叶。

2 提取分离

刺五加干燥叶 (118 kg) 经体积分数为 79% 的乙醇溶液回流提取 3 次, 提取液真空减压回收, 得

乙醇提取物 (400 g)。提取物依次经乙酸乙酯、正丁醇萃取, 得乙酸乙酯萃取物 (78 g)。乙酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱, 以己烷-乙酸乙酯和氯仿-甲醇溶剂梯度洗脱, 得到 12 个馏分 (Fr1-12), Fr1-9 经反相 ODS (甲醇-水) 及 HPLC (甲醇-水) 等方法得到化合物 1 (1110 mg)、2 (719 mg)、3 (20914 mg)、4 (619 mg)、5 (1015 mg)、6 (1218 mg)、7 (918 mg), Fr1-6 经反相 ODS (甲醇-水) 及 HPLC (甲醇-水) 等方法得到化合物 8 (812 mg)、9 (510 mg)。

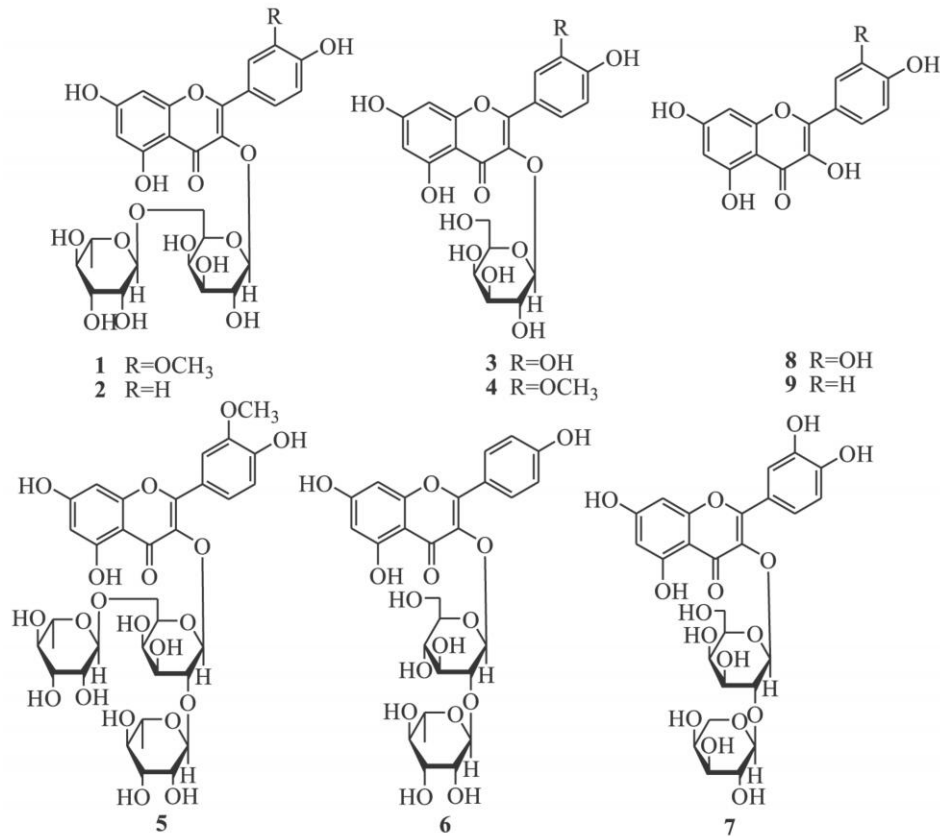


Fig 1 The structures of compounds 1-9

3 结构鉴定

化合物 1 黄色粉末 (甲醇), 盐酸 2-萘酚反应和 Molish 反应均呈阳性, 示可能为黄酮苷类化合物。薄层酸水解显示分子中含有半乳糖和鼠李糖。ESI-MS (m/z): 647 [$\text{M} + \text{Na}$]⁺, 624 [M]⁻, 623 [$\text{M} - \text{H}$]⁻。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ 6.118 (1 H, d, $J = 210\text{ Hz}$), 6.137 (1 H, d, $J = 210\text{ Hz}$) 为 5, 7-二氧取代黄酮 A 环 6, 8 位质子信号, δ 8.102 (1 H, d, $J = 210\text{ Hz}$), 7.158 (1 H, dd, $J = 81.0, 210\text{ Hz}$), 6.188 (1 H, d, $J = 81.0\text{ Hz}$) 为黄酮 B 环 2, 6, 7 位质子信号, 示 B 环为 3, 4-二氧取代的 ABX 系统, δ 5.122 (1 H, d, $J = 71.6\text{ Hz}$) 推测

为半乳糖端基质子信号, 偶合常数示半乳糖为 B 型, δ 4.153 (1 H, d, $J = 11.4\text{ Hz}$) 推测为鼠李糖端基质子信号, δ 1.118 (3 H, s, $J = 61.2\text{ Hz}$) 为鼠李糖的甲基质子信号, δ 3.196 (3 H, s) 为与苯环相连的甲氧基质子信号。 ^{13}C NMR 谱数据见表 1。化合物中糖的连接方式和核磁信号的归属是通过 HMQC, HMBC, ^1H ^2H COSY 谱完成的。在 HMBC 谱中, δ 5.122 ($\text{H}_{21\text{d}}$) 与 δ 1.118 ($\text{C}_{2\text{b}}$) 之间的远程相关说明半乳糖连接在异鼠李素的 3 位上, δ 4.153 ($\text{H}_{21\text{e}}$) 与 δ 6.714 ($\text{C}_{26\text{d}}$) 和 δ 3.175 ($\text{H}_{26\text{d}}$)、 δ 3.145 ($\text{H}_{26\text{b}}$) 与 δ 1.0119 ($\text{C}_{21\text{e}}$) 之间的远程相关说明异鼠李糖连接在半乳糖的 6 位上, δ 3.196 (H_{2OCH_3}) 与 δ 1.4814 ($\text{C}_{23\text{c}}$) 之间的远程相关说明甲

氧基连接在异鼠李素的 3c位上。综合上述信息并结合文献 [4], 鉴定化合物 1为异鼠李素 23D 刺槐二糖苷 (isorhamnetin23D 2robinobioside)。该化合物为首次从该属植物中分离得到。

化合物 2 黄色粉末 (甲醇), 盐酸 镁粉反应、M olish反应均呈阳性, 示可能为黄酮苷类化合物。薄层酸水解显示分子中含有半乳糖、鼠李糖和山柰酚。ESI⁺MS (m /z): 617 [M + Na]⁺、594 [M]⁻、593 [M - H]⁻。 ¹H⁺NMR (600 MHz CD₃OD) D 6121(1 H, d J= 210 Hz)、6141(1 H, d J= 210 Hz)为 5, 7-二氧取代黄酮 A 环 6, 8 位

质子信号, D 8109(2 H, d J= 819 Hz)、6188(2 H, d J= 819 Hz)为黄酮 B 环 2c, 3c, 5c, 6c位质子信号, D 5104(1 H, d J= 716 Hz)为半乳糖端基质子信号, 偶合常数示半乳糖为 B 型, D 4151(1 H, d J= 114 Hz)为鼠李糖端基质子信号, D 1118(3 H, d J= 612 Hz)为鼠李糖的甲基质子信号。 ¹³C⁺NMR谱数据见表 1。化合物 2 中糖的核磁信号与化合物 1 中糖的核磁信号基本一致。综合上述信息并结合文献 [5], 鉴定化合物 2为山柰酚 23D 刺槐二糖苷 (kaempferol23D 2robinobioside)。该化合物为首次从该属植物中分离得到。

Table 1 ¹³C⁺NMR data of compounds 1,2(150 MHz CD₃OD)

Position	D _{comp 1}	D _{comp 2}	D _{comp 3}	D _{comp 4}	D _{comp 5}	D _{comp 6}	D _{comp 7}
2	1581.4	1591.4	1581.8	1581.6	1581.4	1581.5	1581.2
3	1351.5	1351.8	1351.8	1351.5	1341.4	1341.5	1351.2
4	1791.4	1791.7	1791.6	1791.5	1791.3	1791.4	1791.2
5	1631.0	1631.0	1631.1	1631.1	1631.2	1631.3	1631.1
6	1001.0	1001.0	991.9	991.9	991.8	991.7	991.8
7	1661.0	1661.1	1661.1	1661.0	1651.7	1651.7	1651.8
8	941.9	941.9	941.7	941.7	941.7	941.6	941.6
9	1581.8	1581.6	1581.5	1581.5	1581.4	1581.5	1581.4
10	1051.7	1051.6	1051.7	1051.8	1061.0	1061.0	1051.8
1c	1221.9	1221.7	1231.0	1231.0	1231.4	1231.2	1231.1
2c	1141.6	1321.5	1171.8	1141.6	1141.7	1321.2	1171.5
3c	1481.4	1161.2	1451.9	1481.4	1481.5	1161.1	1461.0
4c	1501.9	1611.7	1501.0	1501.8	1501.6	1611.4	1491.8
5c	1161.0	1161.2	1161.1	1161.0	1161.0	1161.1	1161.2
6c	1231.8	1321.5	1231.0	1231.6	1231.3	1321.2	1231.4
OCH ₃	571.0			571.0	571.2		
1d	1051.0	1051.6	1051.4	1051.4	1021.8	1001.3	1011.5
2d	731.1	731.0	731.2	731.2	771.9	801.1	801.1
3d	751.0	751.1	751.1	751.1	751.6	781.4	751.2
4d	701.0	701.2	701.1	701.0	701.6	711.9	701.3
5d	751.5	751.4	771.2	771.3	751.5	791.0	771.0
6d	671.4	671.4	621.0	621.2	671.2	621.7	621.0
1E	1011.9	1011.9			1011.9	1021.7	1051.4
2E	721.1	721.1			721.4	721.5	741.7
3E	721.3	721.3			721.5	721.3	761.9
4E	731.9	731.9			741.0	741.1	711.0
5E	691.7	691.8			691.8	701.0	661.6
6E	181.0	181.0			171.4	171.6	
1dd					1001.8		
2dd					721.1		
3dd					721.3		
4dd					731.9		
5dd					691.7		
6dd					181.0		

化合物 3 黄色粉末 (甲醇), 盐酸 镁粉反应 呈阳性, 示可能为黄酮苷类化合物。ESI⁺MS(m /

z): 487[M + Na]⁺、464[M]⁻、463[M - H]⁻。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ 6.12 (1 H, d, J = 211 Hz)、6.14 (1 H, d, J = 211 Hz) 为 5, 7-二氧取代黄酮 A 环 6, 8 位质子信号, δ 7.18 (1 H, d, J = 211 Hz)、7.15 (1 H, dd, J = 812, 211 Hz)、6.18 (1 H, d, J = 812 Hz) 为黄酮 B 环 2c, 6c, 5d 位质子信号, 示 B 环为 3c, 4c-二氧取代, δ 5.17 (1 H, d, J = 716 Hz) 为的端基质子信号。推测该化合物为金丝桃苷, 该化合物的¹H NMR 和¹³C NMR 谱数据与金丝桃苷对照品数据基本一致, 故鉴定化合物 3 为金丝桃苷 (hyperin)。

化合物 4 黄色粉末 (甲醇), 盐酸 镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性, 示可能为黄酮苷类化合物。薄层酸水解显示分子中含有半乳糖。ESI MS (m/z): 501[M + Na]⁺、478[M]⁻、477[M - H]⁻。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ 6.19 (1 H, d, J = 210 Hz)、6.13 (1 H, d, J = 210 Hz) 为典型的 5, 7-二氧取代黄酮 A 环 6, 8 位质子信号, δ 8.10 (1 H, d, J = 210 Hz)、7.15 (1 H, dd, J = 810, 210 Hz)、6.18 (1 H, d, J = 810 Hz) 为黄酮 B 环 2c, 6c, 5d 位质子信号, 示 B 环为 3c, 4c-二氧取代的 ABX 系统, δ 5.13 (1 H, d, J = 713 Hz) 为半乳糖端基质子信号, 偶合常数示半乳糖为 B 型。¹³C NMR 谱数据见表 1, 该化合物的¹³C NMR 谱数据与文献 [6] 中数据基本一致, 故鉴定化合物 4 为异鼠李素 2-O-β-D-半乳糖苷 (isorhamnetin-2-O-β-D-galactopyranoside)。该化合物为首次从该属植物中分离得到。

化合物 5 黄色粉末 (甲醇), 三氯化铁 铁氰化钾反应、盐酸 镁粉反应、Molish 反应均呈阳性, 示可能为多羟基取代的黄酮苷类化合物。薄层酸水解显示分子中含有半乳糖和鼠李糖。ESI MS (m/z): 793[M + Na]⁺、770[M]⁻、769[M - H]⁻。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ 6.18 (1 H, d, J = 210 Hz)、6.13 (1 H, d, J = 210 Hz) 为典型的 5, 7-二氧取代黄酮 A 环 6, 8 位质子信号, δ 8.10 (1 H, d, J = 210 Hz)、7.15 (1 H, dd, J = 812, 210 Hz)、6.19 (1 H, d, J = 812 Hz) 为黄酮 B 环 2c, 6c, 5d 位质子信号, 示 B 环为 3c, 4c-二氧取代的 ABX 系统, δ 5.18 (1 H, d, J = 812 Hz) 为半乳糖端基质子信号, 偶合常数示半乳糖为 B 型。δ 5.15 (1 H, d, J = 114 Hz, H₂1d), 4.55 (1 H, d, J = 114 Hz, H₂1d) 为鼠李糖端基质子信号, δ 0.18 (3 H, d, J = 612 Hz, H₂6), 1.17 (3 H, d, J = 612 Hz

H₂6d) 为鼠李糖的甲基质子信号。¹³C NMR 谱数据见表 1, 该化合物的¹H NMR 和¹³C NMR 谱数据与文献 [7] 中数据基本一致, 故鉴定化合物 5 为异鼠李素 2-O-β-D-鼠李糖基 2-(1-y-6)-2-O-β-D-2-鼠李糖基 2-(1-y-2)-β-D-2-半乳糖苷 (isorhamnetin-2-O-β-D-2-rhamnopyranosyl-(1-y-6)-2-O-β-D-2-rhamnopyranosyl-(1-y-2)-β-D-2-galactopyranoside)。该化合物为首次从该属植物中分离得到。

化合物 6 黄色粉末 (甲醇), 盐酸 镁粉反应、Molish 反应均呈阳性, 示可能为黄酮苷类化合物。薄层酸水解显示分子中含有葡萄糖和鼠李糖。ESI MS (m/z): 617[M + Na]⁺、594[M]⁻。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ 6.18 (1 H, d, J = 210 Hz)、6.13 (1 H, d, J = 210 Hz) 为 5, 7-二氧取代黄酮 A 环 6, 8 位质子信号, δ 8.10 (2 H, d, J = 816 Hz)、6.18 (2 H, d, J = 816 Hz) 为黄酮 B 环 2c, 3c, 5c, 6d 位质子信号, 示 B 环为对位氧取代的 AA'BB' 系统, δ 5.17 (1 H, d, J = 714 Hz) 为葡萄糖端基质子信号, 偶合常数示葡萄糖为 B 型。δ 5.12 (1 H, d, J = 114 Hz) 为鼠李糖端基质子信号, δ 0.19 (3 H, d, J = 611 Hz) 为鼠李糖的甲基质子信号。¹³C NMR 谱数据见表 1, 该化合物的¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆) 谱数据与文献 [8] 中数据基本一致, 故鉴定化合物 6 为山柰酚 2-O-β-D-鼠李糖基 2-(1-y-2)-β-D-葡萄糖苷 (kaempferol-2-O-β-D-2-rhamnopyranosyl-(1-y-2)-β-D-2-glucopyranoside)。该化合物为首次从该属植物中分离得到。

化合物 7 黄色粉末 (甲醇), 盐酸 镁粉反应、Molish 反应均呈阳性, 示可能为黄酮苷类化合物。薄层酸水解显示分子中含有半乳糖和阿拉伯糖。ESI MS (m/z): 619[M + Na]⁺、597[M + H]⁺。¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ 6.18 (1 H, d, J = 118 Hz)、6.13 (1 H, d, J = 118 Hz) 为典型的 5, 7-二氧取代黄酮 A 环 6, 8 位质子信号, δ 7.12 (1 H, d, J = 210 Hz)、7.16 (1 H, dd, J = 812, 210 Hz)、6.18 (1 H, d, J = 812 Hz) 为黄酮 B 环 2c, 6c, 5d 位质子信号, 示 B 环为 3c, 4c-二氧取代的 ABX 系统, δ 5.13 (1 H, d, J = 712 Hz) 为半乳糖端基质子信号, 偶合常数示半乳糖为 B 型, δ 4.17 (1 H, d, J = 710 Hz) 为阿拉伯糖端基质子信号, 偶合常数示阿拉伯糖为 A 型。该化合物的¹H NMR 和¹³C NMR 谱数据与文献 [9] 中数据基本一致, 故鉴定化合物 7 为槲皮素 2-O-β-D-阿拉

伯糖基 2(1y 2) β D 半乳糖苷 (querce tin2 β D 2A2 L 2arab inopyranosyl2(1 y 2) β D 2galactopyranoside)。该化合物为首次从该属植物中分离得到。

化合物 8 黄色粉末 (甲醇), 三氯化铁 FeCl_3 铁氰化钾反应、盐酸 Mg 粉反应反应均呈阳性, 示可能为多羟基取代的黄酮类化合物。 ^1H NMR (270 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 6.117 (1 H, d, J = 11.6 Hz)、6.138 (1 H, d, J = 11.6 Hz)为 δ 7.2 氧取代黄酮 A 环 δ 8 位质子信号, δ 7.166 (1 H, d, J = 21.0 Hz)、7.154 (1 H, dd, J = 8.15, 21.0 Hz)、6.188 (1 H, d, J = 8.15 Hz)为黄酮 B 环 δ 2c δ 6c δ 5d 位质子信号, 示 B 环为 δ 3c δ 4c 二氧取代, 低场区 δ 12.148 (1 H, brs)为黄酮 A 环 δ 5 位羟基活质子信号。据 ^1H NMR 谱推测该化合物为槲皮素。经与对槲皮素对照品进行共薄层检测, 用 3 种剂系统展开 Rf 值均一致, 显色完全相同, 故鉴定化合物 8 为槲皮素 (quercetin)。

化合物 9 黄色粉末 (甲醇), 三氯化铁 FeCl_3 铁氰化钾反应、盐酸 Mg 粉反应反应均呈阳性, 示可能为多羟基取代的黄酮类化合物。 ^1H NMR (270 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 6.118 (1 H, d, J = 11.9 Hz)、6.142 (1 H, d, J = 11.9 Hz)为 δ 7.2 氧取代黄酮 A 环 δ 8 位质子信号, δ 8.104 (2 H, d, J = 8.19 Hz)、 δ 6.193 (2 H, d, J = 8.19 Hz)为黄酮 B 环 δ 2c δ 6c 和 δ 3c δ 5d 位质子信号, 示 B 环为 δ 4c 位氧取代, 低场区 δ 12.148 (1 H, brs)为 δ 5 位羟基活质子信号。据 ^1H NMR 谱推测该化合物为山柰酚。经与对山柰酚对照品进行共薄层检测, 用 3 种溶剂系统展开 Rf 值均一致, 显色完全相同, 故鉴定化合

物 9 为山柰酚 (kaempferol)。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 143- 144.

[2] 陈貌连, 宋凤瑞, 郭明全, 等. 刺五加叶中黄酮类化合物的结构鉴定 [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23 (5): 805- 808.

[3] 谢新, 狄留庆. 刺五加叶化学成分和药理作用研究进展 [J]. 中国现代中药, 2008, 10 (11): 6- 9.

[4] YASUKAWA K, TAKIDO M. A flavonol glycoside from *Lysimachia mauritiana* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26 (4): 1224- 1226.

[5] ADELL J BARBERA O, MARCO J F flavonoid glycosides from *Anthyllis sericea* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27 (9): 2967- 2970.

[6] 张玉梅, 谭宁华. 墨西哥落羽杉的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19 (5): 801- 803.

[7] RASTRELLI L, SATURNINO P, SCHETTINO O, et al Studies on the constituents of *Chenopodium pallidicaule* seeds isolation and characterization of two new flavonol glycosides [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1991, 43 (8): 2020- 2024.

[8] NAKANO K, MURAKAMI K, NOHARA T, et al The constituents of *Paris verticillata* M v BIEB [J]. *Chemical & pharmaceutical bulletin*, 1981, 29 (5): 1445- 1451.

[9] ALESSANDRA B, JOSE M P, NUNZIATINA D T, et al Furostanol saponins and quercetin glycosides from the leaves of *Helleborus viridis* L. [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65 (21): 2921- 2928.

Isolation and identification of chemical constituents of flavones from the leaves of *Acanthopanax senticosus* Harms

WANG Zhibin, GAO Huiyuan, WU Lijun

(School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016 China)

Abstract Objective To investigate the chemical constituents of the extract from the leaves of *Acanthopanax senticosus* Harms. Methods The chemical constituents were isolated by various isolation methods (silica gel)

ODS and HPLC column chromatography) and their structures were elucidated by the analysis of spectral data (NMR and MS). Results Nine flavone compounds were obtained and elucidated as following isorhamnetin 3-O-2robinobioside (1), kaempferol 3-O-2robinobioside (2), hyperin (3), isorhamnetin 3-O-2galactopyranoside (4), isorhamnetin 3-O-2arabinopyranosyl(1y 6)-2[4-O-2arabinopyranosyl(1y 2)]-2galactopyranoside (5), kaempferol 3-O-2arabinopyranosyl(1y 2)-2galactopyranoside (6), quercetin 3-O-2arabinopyranosyl(1y 2)-2galactopyranoside (7), quercetin (8), kaempferol (9). Conclusions Compounds 1, 2, 4, 7 are isolated from the *Acanthopanax* genus for the first time.

Key words *Acanthopanax senticosus* Ham. chemical constituent, flavone, structural identification

(上接第 532 页)

[7] LI Xingcong, EL SOHLY H N, HUFFORD C D. NMR assignments of ellagic acid derivatives[J]. Magnetic Resonance in Chemistry, 1999, 37: 856- 859.

[8] NGOC L T, RYO Y, MAKOTO S et al Isolation and Structural Elucidation of Some Glycosides from the Rhizomes of Smaller Galanga (*Alpinia officinarum* Hance)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50: 4919- 4924

[9] LATTE K P, KALOGA M, SCHAFER A, et al A new ellagitannin, nbutyl gallate, two aryltetralin lignans and an unprecedented diterpene ester from *Pelargonium reniforme*[J]. Phytochemistry 2008, 69: 820- 826

[10] 冯浩, 王智民, 董歌扬, 等. 赶黄草化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(4), 260- 262

[11] 李宁, 李锐, 冯志国, 等. 刀豆的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(11): 676- 678

[12] 卢川, 吴兆华, 高慧媛, 等. 板栗种皮化学成分的分
离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(5):
357- 359.

Constituents with antidiabetic activity from the involucre of *Castanea mollissima* Blume

ZHANG L in¹, GAO Huizhuan¹, Masaki BABA², Yoshihito OKADA², Toru OKUYAMA², WU Lijun¹

(1. School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016 China; 2 Meiji Pharmaceutical University, Department of Natural Medicine and Phytochemistry, Tokyo 2042 8588 Japan)

Abstract Objective To study the antidiabetic constituents of the involucre of *Castanea mollissima* Blume. Methods Compounds were isolated through various chromatography techniques. They were elucidated on the basis of physicochemical and NMR analysis and their antidiabetic activity were evaluated by AR inhibitory screening. Results Nine compounds were obtained and identified as kaempferol (1), gallic acid (2), 3, 4, 6-trihydroxybenzoic acid (3), ellagic acid (4), Benzyl 2-O-glucopyranoside (5), nbutyl gallate (6), 2, 4, 6-trihydroxybenzoic acid (7), methyl gallate (8), stigmast-4-en-3, 6-dione (9), respectively. Conclusions Among them, compounds 5, 7 are isolated from this genus for the first time. Nine compounds show the AR inhibitory activities with different degree and compounds 4 and 5 exhibit much stronger inhibitory effects than positive control and other compounds.

Key words *Castanea mollissima* Blume involucre, chemical constituent, structural identification, antidiabetic activity