

文章编号:1001-6880(2014)7-1038-05

益智茎叶中黄酮类化学成分研究

李洪福^{1,2},谭银丰^{1,2},王 勇^{1,2},魏 娜¹,李永辉^{1,2},张俊清^{1,2*}¹海南医学院药学院; ²海南医学院 海南省热带药用植物研究与开发重点实验室,海口 571101

摘要:对益智茎叶中黄酮类化学成分进行研究,采用多种色谱方法进行分离纯化,运用多种谱学方法并结合理化性质对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果从益智茎叶 95% 乙醇提取物中共分离得到 11 个黄酮类化合物,其中包括 8 个黄酮类化合物,分别鉴定为:良姜素(izalpinin)(1)、杨芽黄素(tectochrysin)(2)、白杨素(chrysin)(3)、芹菜素(apigenin)(4)、刺槐素(acacetin)(5)、5-羟基-4',7-二甲氧黄酮(5-hydroxy-4',7-dimethoxyflavone)(6)、山奈酚-4'-O-甲醚(kaempferol-4'-O-methylether)(7)、5,7,4'-三甲氧基黄酮(5,7,4'-trimethoxyflavone)(8)和 3 个二氢黄酮类化合物,分别鉴定为:乔松素(pinocembrin)(9)、球松素(pinostrobin)(10)和二氢山萘酚(dihydrokaempferol)(11)。所有化合物均为首次从该植物茎叶中分离得到,其中化合物 6、8 和 10 为首次从该属植物中分离得到。

关键词:益智;黄酮;化学成分

中图分类号:R284.2

文献标识码:A

Chemical Constituents of Flavones Part from the Stems and Leaves of *Alpinia oxyphylla* Miq.

LI Hong-fu^{1,2}, TAN Yin-feng^{1,2}, WANG Yong^{1,2}, WEI Na¹, LI Yong-hui^{1,2}, ZHANG Jun-qing^{1,2*}¹School of Pharmacy, Hainan Medical University, Haikou 571101, China; ²Hainan Provincial

Key Laboratory of R&D of Tropical Herbs, Hainan Medical University, Haikou 571101, China

Abstract: To study the chemical constituents of flavones from the stems and leaves of *Alpinia oxyphylla* Miq.. The chemical constituents were isolated by using various column chromatographies and their structures were elucidated on basis of physicochemical constants and spectral data analysis. Consequently, eight flavones and three flavanones were obtained from the 95% ethanol extracts of the stems and the leaves of *Alpinia oxyphylla* Miq.. Their structures were determined to be izalpinin(1), tectochrysin(2), chrysin(3), apigenin(4), acacetin(5), 5-hydroxy-4',7-dimethoxyflavone(6), kaempferol-4'-O-methylether(7), 5,7,4'-trimethoxyflavone(8), pinocembrin(9), pinostrobin(10), and dihydro-kaempferol(11). All those compounds were obtained from the parts of stems and leaves of *A. oxyphylla* Miq. for the first time, and compounds 6,8, and 10 were obtained from this genus for the first time.

Key words: *Alpinia oxyphylla* Miq.; flavonoids; chemical constituents

益智 *Alpinia oxyphylla* Miq. 为姜科植物益智的干燥成熟果实,具有温脾止泻,固精缩尿的功效,用于脾寒泄泻,腹中冷痛,肾虚遗尿,小便频繁,遗精白浊等症^[1]。益智主要分布在广东和海南,福建、广西、云南亦有栽培。海南各县山区均有产,尤以保亭、陵水、琼中、澄迈、崖县等地最多。益智是我国四大南药之一,也是黎族地区常用药,在海南黎族地区以益智仁晒干磨粉用于止胃痛^[2]。现代药理学研

究表明,益智仁具有抑制回肠收缩及前列腺素合成,抑制细胞中 NO 的产生和脱粒作用,强心、抗肿瘤、抗过敏、抗溃疡、镇痛等作用^[3]。由文献报道可知,目前对益智化学成分的研究主要集中在益智果实的化学成分研究方面,从中分离得到了二芳基庚烷类、倍半萜类、黄酮类、酚酸类等多种类型化合物。而对益智茎叶化学成分研究主要集中在挥发油的化学成分研究,未见对益智茎叶系统化学成分分离的研究报道^[4,5]。根据植物资源化学揭示的规律,同一植物的不同部位,往往含有相同或相似的化学成分,故有必要开展益智茎叶的化学成分研究,无论在拓展益智新的药用部位,还是在资源消耗的减少、成本的

收稿日期:2013-07-02 接受日期:2013-09-27

基金项目:海南医学院科研培育基金项目(HY2012-018);国家“十二五”区域基地项目(SQ2010BAJY1411-07-02);海口市重点科技计划项目(ZDXM20110037)

* 通讯作者 Tel:86-898-66893460; Email:jzhang2011@163.com

降低、环境的保护等方面都有极好的效益。本课题组对采自海南琼中地区的益智茎叶的化学成分进行了系统的分离鉴定,现对分离得到的黄酮类化学成分进行报道。通过硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 等色谱分离手段,共分离得到 11 个黄酮类单体化合物,其中包括 8 个黄酮类化合物和 3 个二氢黄酮类化合物,其结构分别鉴定为良姜素(izalpinin)(1)、杨芽黄素(tectochrysin)(2)、白杨素(chrysin)(3)、芹菜素(apigenin)(4)、刺槐素(acacetin)(5)、5-羟基-4',7-二甲氧黄酮(5-hydroxy-4',7-dimethoxyflavone)(6)、山奈酚-4'-O-甲醚(kaempferol-4'-O-methylether)(7)、5,7,4'-三甲氧基黄酮(5,7,4'-trime thoxyflavone)(8)、乔松素(pinocembrin)(9)、球松素(pinostrobin)(10)和二氢山柰酚(dihydrokaempferol)(11)。所有化合物均为首次从该植物茎叶中分离得到,其中化合物 6、8 和 10 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

XT-5 显微熔点测定仪(未校正),核磁共振用 BRUKER-AV-500 型核磁共振仪,薄层色谱和柱色谱用硅胶均由青岛海洋化工厂生产,ODS 反相填料(40~60 μm)由江苏汉邦科技有限公司生产,Sephadex LH-20 由 Pharmacia biotech Sweden 生产,普通色谱用试剂均为分析纯,均为天津科密欧化学试剂公司生产。氘代试剂由中国科学院武汉波谱公司生产。

药材采自海南琼中地区,经海南医学院药学院生药学教研室田建平副教授鉴定为姜科山姜属植物益智 *Alpinia oxyphylla* Miq.。凭证标本保存在海南医学院药学院中药标本馆。

2 提取与分离

益智茎叶 20 kg,阴干,粉碎后分批用 95% 乙醇回流提取,每次 2 h,回流提取 3 次,合并提取液,减压浓缩至膏状。得到益智茎叶乙醇提取浸膏 2.5 kg。将所得浸膏用温水混悬后依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取。分别得到石油醚萃取部位 230 g、二氯甲烷萃取部位 150 g、乙酸乙酯萃取部位 850 g 和正丁醇萃取部位 50 g。将二氯甲烷萃取部位经硅胶柱色谱,石油醚-醋酸乙酯(100:1→1:1)梯度洗脱,最后用甲醇洗脱,用 TLC 检测合并后得到 6 个组分 Fr. 1~6。其中在组分 Fr. 1 的 10~13

号瓶中出现黄色粉末状化合物,经 TLC 检测合并后,再经氯仿重结晶得到化合物 1(15 mg)。在组分 Fr. 1 的 33~38 号瓶中析出大量黄色块状结晶,取出结晶,得到化合物 2(256 mg)。组分 Fr. 2 中 97~99 号瓶经 TLC 检测显示两个主要的斑点,利用制备薄层色谱得到这两个化合物,分别为化合物 3(8 mg)和化合物 6(5 mg)。组分 Fr. 2 中 100~101 号瓶合并后利用 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离纯化,以甲醇-水洗脱,得到化合物 4(7 mg)、5(10 mg)和 8(5 mg)。组分 Fr. 3 中 108~126 号瓶出现大量黄色粉末,经 TLC 检测色谱行为一致,合并后用甲醇反复洗涤得到化合物 7(256 mg)。组分 Fr. 3 中 130~135 号瓶合并后经硅胶柱色谱,以氯仿-丙酮为洗脱溶剂分离纯化,得到化合物 9(17 mg)、10(8 mg)和 11(11 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 黄色粉末(氯仿),硅胶薄层层析结果在日光下显淡黄色斑点,1% AlCl₃ 显色后,紫外灯(365 nm)下呈亮黄色荧光斑点,盐酸-镁粉反应显红色,故初步推断为黄酮类化合物。mp. 190~192 °C。ESI-MS:*m/z* 285 [M+H]⁺,¹H NMR(500 MHz, CDCl₃) δ 11.65(1H, brs, 5-OH), 8.20(2H, dd, *J*=8.0, 2.0 Hz, H-2', 6'), 7.52(2H, t, *J*=8.0 Hz, H-3', 5'), 7.45(1H, dd, *J*=8.0, 2.0 Hz, H-4'), 6.64(1H, s, 3-OH), 6.51(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.39(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 3.89(3H, s, 7-OMe)。¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃) δ 175.5(C-4), 166.0(C-7), 161.0(C-5), 157.1(C-9), 145.3(C-2), 136.6(C-3), 130.8(C-1'), 130.3(C-4'), 128.6(C-3', 5'), 127.6(C-2', 6'), 104.1(C-10), 98.1(C-6), 92.3(C-8), 55.6(-OMe)。根据¹H NMR 和¹³C NMR 数据解析结果,并与文献^[6]对照波谱数据基本一致,故确定化合物 1 为良姜素(izalpinin)。

化合物 2 黄色块状结晶(氯仿),硅胶薄层层析结果在日光下显淡黄色斑点,1% AlCl₃ 显色后,紫外灯(365 nm)下呈亮黄色荧光斑点,盐酸-镁粉反应显红色,故初步推断为黄酮类化合物。mp. 161~162 °C。ESI-MS:*m/z* 269 [M+H]⁺,¹H NMR(500 MHz, CDCl₃) δ 12.78(1H, s, 5-OH), 7.87(2H, m, H-2', 6'), 7.53(3H, m, H-3', 4', 5'), 6.64(1H, s, H-3), 6.48(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-8), 6.36(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 3.89(3H, s, 7-OMe)。¹³C NMR(125

MHz, CDCl₃) δ 182.4(C-4), 165.6(C-7), 163.9(C-2), 162.2(C-5), 157.8(C-9), 131.8(C-4'), 131.3(C-1'), 129.0(C-3', 5'), 126.3(C-2', 6'), 105.8(C-10), 105.7(C-3), 98.2(C-6), 92.7(C-8), 55.8(7-OMe)。根据¹H NMR 和¹³C NMR 数据解析结果, 并与文献^[7]对照波谱数据基本一致, 故确定化合物**2**为杨芽黄素(tectochrysin)。

化合物3 黄色粉末(氯仿), 硅胶薄层层析结果在日光下显淡黄色斑点, 1% AlCl₃ 显色后, 紫外灯(365 nm)下呈亮黄色荧光斑点, 盐酸-镁粉反应显红色, 故初步推断为黄酮类化合物。mp. 283 ~ 284 °C。ESI-MS: *m/z* 255 [M + H]⁺, ¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.70(1H, s, 5-OH), 10.85(1H, s, 7-OH), 7.97(2H, m, H-2', 6'), 7.54(3H, m, H-3', 4', 5'), 6.76(1H, s, H-3), 6.48(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.29(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6)。¹³C NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆) δ 181.9(C-4), 164.6(C-7), 163.5(C-2), 162.3(C-5), 157.8(C-9), 131.8(C-4'), 130.3(C-1'), 129.0(C-3', 5'), 126.3(C-2', 6'), 105.2(C-3), 104.8(C-10), 98.8(C-6), 94.7(C-8)。根据¹H NMR 和¹³C NMR 数据解析结果, 并与文献^[8]对照波谱数据基本一致, 故确定化合物**3**为白杨素(chrysin)。

化合物4 淡黄色粉末(氯仿), 硅胶薄层层析结果在日光下显淡黄色斑点, 1% AlCl₃ 显色后, 紫外灯(365 nm)下呈亮黄色荧光斑点, 盐酸-镁粉反应显红色, 故初步推断为黄酮类化合物。mp. 346 ~ 347 °C。ESI-MS: *m/z* 271 [M + H]⁺, ¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.87(1H, s, 5-OH), 10.87(1H, s, 7-OH), 10.35(1H, s, 4'-OH), 7.93(2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-2', 6'), 6.94(2H, d, *J* = 8.0 Hz, H-3', 5'), 6.76(1H, s, H-3), 6.48(1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-8), 6.21(1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-6)。¹³C NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆) δ 183.9(C-4), 166.6(C-7), 165.5(C-2), 163.8(C-4'), 162.5(C-5), 159.3(C-9), 129.3(C-2', 6'), 123.3(C-1'), 117.0(C-3', 5'), 105.2(C-3), 104.8(C-10), 99.8(C-6), 95.0(C-8)。根据¹H NMR 和¹³C NMR 数据解析结果, 并与文献^[9]对照波谱数据基本一致, 故确定化合物**4**为芹菜素(apigenin)。

化合物5 黄色针晶(甲醇), 硅胶薄层层析结果在日光下显淡黄色斑点, 1% AlCl₃ 显色后, 紫外灯(365 nm)下呈亮黄色荧光斑点, 盐酸-镁粉反应显

红色, 故初步推断为黄酮类化合物。mp. 262 ~ 263 °C。ESI-MS: *m/z* 285 [M + H]⁺, ¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.88(1H, s, 5-OH), 10.87(1H, s, 7-OH), 7.95(2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.98(2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.46(1H, s, H-3), 6.53(1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-8), 6.21(1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-6), 3.89(3H, s, 4'-OMe)。¹³C NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆) δ 182.6(C-4), 165.6(C-7), 164.5(C-2), 163.1(C-4'), 161.8(C-5), 158.5(C-9), 128.3(C-2', 6'), 122.8(C-1'), 115.6(C-3', 5'), 104.7(C-3), 103.6(C-10), 98.9(C-6), 94.6(C-8), 55.7(7-OMe)。根据¹H NMR 和¹³C NMR 数据解析结果, 并与文献^[10]对照波谱数据基本一致, 故确定化合物**5**为刺槐素(acacetin)。

化合物6 白色粉末(氯仿), 硅胶薄层层析结果在日光下显淡黄色斑点, 1% AlCl₃ 显色后, 紫外灯(365 nm)下呈亮黄色荧光斑点, 盐酸-镁粉反应显红色, 故初步推断为黄酮类化合物。mp. 171 ~ 173 °C。ESI-MS: *m/z* 299 [M + H]⁺, ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃) δ 11.6(1H, s, 5-OH), 8.16(2H, m, H-2', 6'), 7.03(2H, m, H-3', 5'), 6.59(1H, s, H-3), 6.48(1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-8), 6.37(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 3.89(6H, s, 7, 4'-OMe)。¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃) δ 175.2(C-4), 165.8(C-7), 161.2(C-5), 160.9(C-4'), 156.9(C-9), 145.7(C-2), 135.7(C-3), 129.4(C-2', 6'), 123.3(C-1'), 114.1(C-3', 5'), 104.0(C-10), 97.9(C-6), 92.3(C-8), 55.8(7-OMe), 55.4(4'-OMe)。根据¹H NMR 和¹³C NMR 数据解析结果, 并与文献^[11]对照波谱数据基本一致, 故确定化合物**6**为5-羟基-4', 7-二甲氧黄酮(5-hydroxy-4', 7-dimethoxyflavone)。

化合物7 黄色粉末(甲醇), 硅胶薄层层析结果在日光下显淡黄色斑点, 1% AlCl₃ 显色后, 紫外灯(365 nm)下呈亮黄色荧光斑点, 盐酸-镁粉反应显红色, 故初步推断为黄酮类化合物。mp. 228 ~ 230 °C。ESI-MS: *m/z* 301 [M + H]⁺, ¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.78(1H, s, 5-OH), 10.93(1H, s, 7-OH), 9.43(1H, s, 3-OH), 8.12(2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.91(2H, dd, *J* = 2.0, 7.0 Hz, H-3', 5'), 6.60(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.30(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 3.88(3H, s, 4'-OMe)。¹³C NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆) δ 176.6(C-4), 164.5(C-7), 161.0(C-4'), 160.5(C-9), 156.2(C-5), 145.5(C-2), 136.5

(C-3), 128.9(C-2', 6'), 123.5(C-1'), 114.6(C-3', 5'), 104.6(C-10), 99.0(C-6), 94.5(C-8), 55.7(4'-OMe)。根据¹H NMR 和¹³C NMR 数据解析结果,并与文献^[12]对照波谱数据基本一致,故确定化合物 7 为山奈酚-4'-O-甲醚(kaempferol-4'-O-methylether)。

化合物 8 白色针晶(甲醇),硅胶薄层层析结果在日光下显淡黄色斑点,1% AlCl₃ 显色后,紫外灯(365 nm)下呈亮黄色荧光斑点,盐酸-镁粉反应显红色,故初步推断为黄酮类化合物。mp. 158 ~ 159 °C。ESI-MS: *m/z* 313 [M + H]⁺, ¹H NMR(500 MHz, MeOD) 7.88(2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.94(2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.66(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.64(1H, s, H-3), 6.35(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 3.89(9H, s, 5, 7, 4'-OMe)。¹³C NMR(125 MHz, MeOD) δ176.8(C-4), 162.5(C-7), 160.8(C-4'), 159.6(C-5), 156.3(C-9), 143.8(C-2), 133.8(C-3), 127.8(C-2', 6'), 123.8(C-1'), 114.4(C-3', 5'), 109.1(C-10), 96.8(C-6), 93.3(C-8), 55.8(7-OMe), 55.5(5-OMe), 55.4(4'-OMe)。根据¹H NMR 和¹³C NMR 数据解析结果,并与文献^[13]对照波谱数据基本一致,故确定化合物 8 为 5,7,4'-三甲氧基黄酮(5,7,4'-trimethoxyflavone)。

化合物 9 淡黄白色粉末(甲醇),硅胶薄层层析结果在日光下显淡黄色斑点,喷以醋酸镁-甲醇溶液显色后,紫外灯(365 nm)下显天蓝色荧光,盐酸-镁粉反应显橙红色,故初步推断为二氢黄酮类化合物。mp. 196 ~ 197 °C。ESI-MS: *m/z* 257 [M + H]⁺, ¹H NMR(500 MHz, MeOD) 87.34 ~ 7.50(5H, m, H-2', 3', 4', 5', 6'), 5.94(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 5.90(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.47(1H, dd, *J* = 3.0, 12.5 Hz, H-2), 3.09(1H, dd, *J* = 12.5, 17.1 Hz, H-3a), 2.84(1H, dd, *J* = 3.0, 17.1 Hz, H-3b)。¹³C NMR(125 MHz, MeOD) δ194.6(C-4), 166.5(C-7), 163.2(C-5), 162.5(C-9), 138.5(C-1'), 128.6(C-3', 4', 5'), 126.5(C-2', 6'), 101.6(C-10), 97.0(C-6), 95.5(C-8), 78.5(C-2), 42.5(C-3)。根据¹H NMR 和¹³C NMR 数据解析结果,并与文献^[14]对照波谱数据基本一致,故确定化合物 9 为乔松素(pinocembrin)。

化合物 10 白色片状结晶(甲醇),硅胶薄层层析结果在日光下显淡黄色斑点,喷以醋酸镁-甲醇溶液显色后,紫外灯(365 nm)下显天蓝色荧光,盐酸-镁粉反应显橙红色,故初步推断为二氢黄酮类化合

物。mp. 99 ~ 100 °C。ESI-MS: *m/z* 257 [M + H]⁺, ¹H NMR(500 MHz, MeOD) 87.37 ~ 7.47(5H, m, H-2', 3', 4', 5', 6'), 6.08(1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-8), 6.07(1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-6), 5.42(1H, dd, *J* = 3.0, 13.0 Hz, H-2), 3.88(3H, s, 7-OMe), 3.09(1H, dd, *J* = 13.0, 17.2 Hz, H-3a), 2.82(1H, dd, *J* = 3.0, 17.2 Hz, H-3b)。¹³C NMR(125 MHz, MeOD) δ194.6(C-4), 167.8(C-7), 164.3(C-5), 162.6(C-9), 138.0(C-1'), 128.8(C-3', 4', 5'), 125.8(C-2', 6'), 102.8(C-10), 95.3(C-6), 94.2(C-8), 78.8(C-2), 43.1(C-3), 55.7(7-OMe)。根据¹H NMR 和¹³C NMR 数据解析结果,并与文献^[15]对照波谱数据基本一致,故确定化合物 10 为球松素(pinostrobin)。

化合物 11 淡黄色粉末(甲醇),硅胶薄层层析结果在日光下显淡黄色斑点,喷以醋酸镁-甲醇溶液显色后,紫外灯(365 nm)下显天蓝色荧光,盐酸-镁粉反应显橙红色,故初步推断为二氢黄酮类化合物。mp. 210 ~ 212 °C。ESI-MS: *m/z* 265 [M + H]⁺。¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz) δ11.22(1H, s, 5-OH), 7.55(2H, d, *J* = 7.0 Hz, H-2', 6'), 7.45(2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-3', 5'), 6.07(1H, s, H-8), 6.01(1H, s, H-6), 5.09(1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-2), 4.56(1H, d, *J* = 12.0 Hz, H-3)。¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃) δ196.5(C-4), 166.8(C-7), 163.8(C-5), 162.5(C-9), 157.5(C-4'), 130.8(C-1'), 127.9(C-2', 6'), 117.6(C-3', 5'), 101.2(C-10), 96.8(C-6), 95.2(C-8), 82.5(C-2), 70.6(C-3)。根据¹H NMR 和¹³C NMR 数据解析结果,并与文献^[16]对照波谱数据基本一致,故确定化合物 11 为双氢山奈素(dihydro-kaempferol)

4 结果与讨论

益智是我国四大南药之一,尤其在海南地区黎族人民应用其果实研磨成粉治疗胃痛。据文献报道,益智果实中化学成分主要以萜类、黄酮类、二芳基庚烷类以及甾醇及其苷类为主。其中黄酮类化合物主要有白杨素、杨芽黄素、良姜素和山奈酚-4'-O-甲醚等^[17]。本研究从益智茎叶中分离得到了 11 种黄酮类化合物,除了包括从益智果实中分离得到的 4 种黄酮类化合物以外,还分离得到了另外 7 种黄酮类化合物,它们分别是芹菜素以及芹菜素的单甲基化、双甲基化和三甲基化物和 3 个二氢黄酮类化合物,该研究结果不仅丰富了益智中黄酮类化合物

的种类,而且为研究益智中黄酮类化合物的构效关系奠定了基础。

参考文献

- 1 Chinese Pharmacopoeia Commission (国家药典委员会). *Pharmacopoeia of the People's Republic of China* (中华人民共和国药典). Beijing: China Medical Science Press, 2010. Vol I ,274.
- 2 Liu MS(刘明生). *Li Yao Outline*(黎药学概论). Beijing: People's Medical Publishing House,2008. 8.
- 3 Xu JJ, Ji CJ, Zhang YM, et al. Inhibitory activity of eudesmane sesquiterpenes from *Alpinia oxyphylla* on production of nitric oxide. *Bio & Med Chem Lett*, 2012,22:1660-1663.
- 4 Luo XZ(罗秀珍), Yu JG(余竞光), Xu LZ(徐丽珍). Studies on the chemical constituents of the fruits from *Alpinia oxyphylla*. *Acta Pharm Sin*(药学学报), 2000,35:204-207.
- 5 Yi MH(易美华), Xiao H(肖红), Liang ZY(梁振益). Comparative study on chemical constituents in volatile oil from fruit, leaf and stalk of *Alpinia oxyphylla* Miq.. *Chin Trop Med*(中国热带医学), 2004,4:339-342.
- 6 Morikawa T, Matsuda H, Toguehida I, et al. Absolute stereostructures of three new sesquiterpenes from the fruit of *Alpinia oxyphylla* with inhibitory effects on nitric oxide production and degranulation in RBL-2H3 cells. *J Nat Prod*, 2002, 65:1468-1474.
- 7 Gaydou EM, et al. *Bull Soc Chin Part(II)*, 1978:43.
- 8 Yang H(杨欢), Wang D(王栋), Tong L(童丽), et al. Studies on Chemical constituents of *Oxytropis falcata* (IV). *Chin Pharm J*(中国药学杂志), 2008,43:1538-1540.
- 9 Itokawa H, Sueo K, Takeya K. Studies on a novel p-coumaroyl glucoside of apigenin and on other flavonoids isolated from Patchouli (Labiatae). *Chem Pharm Bull*, 1981,29:254.
- 10 Cui HJ(崔鸿江), Lin Y(林燕). Chemical constituents of mongolian medicine *Cirsium esculentum* C. A. Mey. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2013,25:349-351.
- 11 Jiangsu New Medical College. *Traditional Chinese Medicine Dictionary*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1977.
- 12 Yue Y(岳洋), Liu YQ(刘玉强), Sun L(孙莉), et al. Isolation and identification of chemical constituents from *Alpinia oxyphylla* Miq. . *Asia-Pacific Tradit Med*(亚太传统医药), 2001,7(4):19-20.
- 13 Chen HF(陈惠芳). *Plant Active Ingredient Dictionary*. Beijing: Chinese Medical Science and Technology Press, 2001.
- 14 Wang XB(王小兵), Yang CS(杨长水), Hua SZ(华淑贞), et al. Chemical constituents from the seeds of *Alpinia katsumadai* Hayata. *Chin J Nat Med*(中国天然药物), 2010,8: 419-421.
- 15 Zhou LD(周立东), Guo J(郭伽), Yu JG(余竞光). Flavonoids from Beijing propolis. *Chin J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 1999,24:162-164.
- 16 Yu DQ(于德泉), Yang JS(杨峻山), Xie JX(谢晶曦). *Analytical Chemistry Handbook*. Beijing: Chemical Industry Press, 1989. 264.
- 17 Zhang JQ(张俊清), Wang Y(王勇), Chen F(陈峰), et al. Progress on chemical constituents and pharmacological activities of *Alpiniae oxyphyllae* Fructus. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), 2013,25:280-287.

(上接第 1135 页)

- 6 Hao XL(郜新莲), Zhao LN(赵丽娜), Wang YS(王一硕). Study on the extraction process of the water-soluble extracts of *Salvia Miltiorrhiza* produced in Henan province. *Chin J Chin Med*(中医学报), 2012,27:979-980.
- 7 Wang Y(王研), Wen XB(温新宝), Qin CP(秦翠萍), et al. Antioxidant activities of the different polar solvents extracts of *Salvia miltiorrhiza* Bunge *in vitro*. *Acta Agriculturae Boreali-Occidentalis Sinica*(西北农业学报), 2011,20:160-163.
- 8 Lv LY(吕露阳), Zhang H(张浩). Compare on the Antioxidant activities of effective components of *Salvia miltiorrhiza*

Bunge. *Chin J Spec Lab*(光谱实验室), 2012, 29: 2460-2462.

- 9 Lai P, Li KY, Lu S, et al. Phytochemicals and antioxidant properties of solvent extracts from Japonica rice bran. *Food Chemistry*, 2009,117:538-544.
- 10 Kang WY, Wang JM. *In vitro* antioxidant properties and *in vivo* lowering blood lipid of *Forsythia suspense* leaves. *Med Chem Res*, 2010,19:617-628.
- 11 Kang WY(康文艺), Li CF(李彩芳), Song YL(宋艳丽). Antioxidant xanthones from *Securidaca inappendiculata*. *Chin J Chin Mater Med*(中国中药杂志), 2008,33:1982-1985.