

化合物XII: 淡绿色方晶(石油醚-丙酮), 10% 硫酸乙醇液加热绿色。根据光谱数据分析及文献^[6], 鉴定化合物XII为卡多帕亭。

参考文献:

[1] 果德安,高从元,楼之岑. 华东蓝刺头化学成分研究(I) [J]. 中草药, 1992, 23(1): 3-5.
 [2] 果德安,高从元,楼之岑. 华东蓝刺头化学成分研究(II) [J]. 中草药, 1992, 23(10): 512-514.
 [3] Atkinson R E, Curtis R F, Phillips G T. Bithienyl derivatives from *Tagetes minuta* L. [J]. Tetrahedron Lett, 1964, 43: 3159-3162.

[4] 万振先,喻庆禄,易杨华. 叶下珠化学成分研究 [J]. 中草药, 1997, 28(3): 134-135.
 [5] Selva A, Arnone A, Lamartina L, et al. Cardopatine and isocardopatine, two novel cyclobutane substances from *Cardopartium arymbosum* [J]. Phytochemistry, 1978, 17: 2097-2101.
 [6] Qin W, Nu X U, Zhao I J, et al. Triterpenoid glycosides from leaves of *Ilex cornuta* [J]. Phytochemistry, 1986, 25(4): 913-916.
 [7] 中国科学院上海药物所植物室. 黄酮体化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981, 680.
 [8] 中国科学院上海药物所植物室. 黄酮体化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981, 632.

槐果皮中的异黄酮类成分

唐于平,楼凤昌,王景华*

(中国药科大学 天然药物化学教研室,江苏 南京 210038)

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)01-0020-02

槐 *Sophora japonica* L. 为豆科植物,又名豆腐槐,白槐,细叶槐。槐角为槐的果实,其作为药用历史悠久,据《本草纲目》记载,槐角有“久服明目益气,头不白,延年,治五痔疮痍,有堕胎,治大热难产,催生”等功效。槐角中的化学成分早有报道^[1,2],但对其主要成分黄酮类化合物的研究还不够深入,据报道其所含的染料木素及其苷有明显的降谷丙转氨酶作用^[3]。我们已从槐果皮中分离得到的5个异黄酮苷类成分^[4],进一步研究又从中得到8个异黄酮类成分,它们的结构经波谱和化学方式确定为7-甲氧基甾甾黄素(7-*O*-methylpseudobaptigenin, I),甾甾黄素(pseudobaptigenin, II), 5, 4'-二羟基-7, 3'-二甲氧基异黄酮(5, 4'-dihydroxy-7, 3'-dimethoxy-isoflavone, III), 染料木素(genistein, IV), 樱黄素(prunetin, V), 大豆黄素(daidzein, VI), 刺芒柄花素(formononetin, VII), 二甲氧基大豆黄素(di-*O*-methyl daidzein, VIII)。其中除化合物IV外,其它成分均为首次从该种植物中分离得到。

1 药材、仪器与试剂

药材采自中国药科大学本部校园内,原植物由中国药科大学龚祝南博士鉴定。熔点测定用XT4双目体视显微熔点测定仪测定(温度未经校正);红外光谱用 Nicolet Impact 410型红外光谱仪测定;核磁

共振谱用 Bruker ACF-400型核磁共振仪(¹H-NMR 400 MHz, ¹³C-NMR 100 MHz, DMSO-*d*₆为溶剂, TMS为内标)测定;质谱用 Nicolet FT-2000型质谱仪测定。Sephadex LH-20为 Pharmacia公司产品进口分装,薄层层析及柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂生产,其余试剂一般为分析纯。

2 提取与分离

取干燥的槐果皮 8.0 kg,碾碎,经工业乙醇回流提取得总浸膏,依次用石油醚-乙酸乙酯和正丁醇萃取,取乙酸乙酯部分的浸膏,湿法上样于20倍量的硅胶(200~300 mesh, 活度III级)柱上,用石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,所得混合物经硅胶柱反复层析,用 Sephadex LH-20柱纯化,得到化合物I~VIII。

3 结构鉴定

化合物I: 无色针晶(MeOH), mp 298℃~299℃, 热溶于氯仿、丙酮、甲醇,不溶于水;盐酸-镁粉反应呈阴性,浓硫酸反应呈黄色。理化性质与光谱数据与文献^[5]报道的7-甲氧基-3', 4'-亚甲二氧基异黄酮一致,故确定该化合物的结构为7-甲氧基甾甾黄素。

化合物II: 无色针晶(MeOH), mp 294℃~295℃, 热溶于氯仿、丙酮、甲醇,不溶于水;盐酸-镁粉反应呈阴性,浓硫酸反应呈黄色。理化性质与光谱数据

* 收稿日期: 2001-01-15
 作者简介: 唐于平,男,31岁,2000年于中国药科大学药物化学专业博士毕业,主要从事天然药物的研究与开发,在国内外学术核心期刊上发表论文十余篇,现于中国科学院上海有机化学研究所生命有机化学国家重点实验室进行博士后研究。Tel: (021) 6416300-1401

与文献^[6]报道的 7-羟基-3', 4'-亚甲二氧基异黄酮一致,故确定该化合物的结构为甾甙黄素

化合物III: 无色针晶 (MeOH), mp 179℃~ 180℃, 热溶于氯仿、丙酮、甲醇, 不溶于水; 盐酸-镁粉反应呈阴性, 浓硫酸反应呈黄色。理化性质与光谱数据与文献^[7, 8]报道的 5, 4'-二羟基-7, 3'-二甲氧基异黄酮一致, 故确定该化合物的结构为 5, 4'-二羟基-7, 3'-二甲氧基异黄酮

化合物IV: 淡黄色针晶 (MeOH), mp 297℃~ 298℃, 溶于吡啶、热醇和热丙酮, 不溶于水; 盐酸-镁粉反应呈阴性, 浓硫酸反应呈黄色。理化性质与光谱数据与文献^[1, 3]报道的染料木素一致, 故确定该化合物的结构为染料木素。

化合物V: 淡黄色针晶 (MeOH), mp 215℃~ 216℃, 溶于吡啶、热醇和热丙酮, 不溶于水; 盐酸-镁粉反应呈阴性, 浓硫酸反应呈黄色。理化性质与光谱数据与文献^[9, 10]报道的樱黄素一致, 故确定该化合物的结构为樱黄素

化合物VI: 淡黄色针晶 (MeOH), mp 295℃~ 296℃, 溶于吡啶、热醇和热丙酮, 不溶于水; 盐酸-镁粉反应呈阴性, 浓硫酸反应呈黄色。理化性质与光谱数据与文献^[11~ 13]报道的大豆黄素一致, 故确定该化合物的结构为大豆黄素。

化合物VII: 淡黄色针晶 (MeOH), mp 263℃~ 264℃, 溶于吡啶、热醇和热丙酮, 不溶于水; 盐酸-镁粉反应呈阴性, 浓硫酸反应呈黄色。理化性质与光谱数据与文献^[12~ 14]报道的刺芒柄花素一致, 故确定该化合物的结构为刺芒柄花素

化合物VIII: 淡黄色针晶 (MeOH), mp 159℃~ 160℃, 溶于吡啶、热醇和热丙酮, 不溶于水; 盐酸-镁粉反应呈阴性, 浓硫酸反应呈黄色。理化性质与光谱数据与文献^[15]报道的二甲氧基大豆黄素一致, 故

确定该化合物的结构为二甲氧基大豆黄素

参考文献:

- [1] 何林兴, 徐云翔, 薛慧中. 槐角的避孕成分研究 (I) 化合物I ~ XI的分离和I ~ IV与IX的鉴定 [J]. 生殖与避孕, 1982, 2 (2): 23-27.
- [2] 何林兴, 徐云翔, 薛慧中, 等. 槐角的避孕成分研究 (II) 化合物V ~ VIII的分离与鉴定 [J]. 生殖与避孕, 1984, 4(3): 51-53.
- [3] 刘嘉森, 丁建弥, 黄梅芬. 槐角有效成分的研究 [J]. 中草药, 1980, 11(4): 145-146.
- [4] 唐于平, 楼凤昌, 马雯, 等. 槐果皮中的异黄酮苷类成分 [J]. 中国药科大学学报, 2001, 32(3): 187-189.
- [5] Christian V, Joseph J. Isoflavones of *Calopogonium mucunoides*. Second part [J]. Bull Soc R Sci Liege, 1976, 45(9-10): 468-475.
- [6] Hideo O, Morimasa G, Hiroyuki I. Flavonoids from the wood of *Cladrastis platycarpa* [J]. Phytochemistry, 1976, 15 (2): 354-355.
- [7] Susan M C, Kathleen R, Bruce B. Flavonoids of *Wyethia angustifolia* and *W. helenioides* [J]. Phytochemistry, 1986, 25 (7): 1723-1726.
- [8] Werner H, Kimberly D P, Daniel R. Isoflavones: a sesquiterpene lactone-monoterpene adduct and other constituents of *Gaillardia* species [J]. Phytochemistry, 1991, 30(4): 1273-1279.
- [9] Krishna C J, Lalit P, Rama K S. Chemical examination of the roots of *Tabebuia rosea* and heartwood of *Oroxylum indicum* [J]. Planta Med, 1977, 31(3): 257-258.
- [10] Nakov N, Tolkatshev O N, Achtardjiev C. Über den flavonoidgehalt von *Genista carinalis* Griseb [J]. Pharmazie, 1978, 33(7): 463.
- [11] Junei K, Junichi F, Kunko B, et al. Studies on the constituents of *Pueraria lobata*. III. Isoflavonoids and related compounds in the roots and the volube stems [J]. Chem Pharm Bull, 1987, 35(12): 4846-4850.
- [12] 林茂, 李守珍, 海老塚豊, 等. 密花豆藤化学成分的研究 [J]. 中草药, 1989, 20(2): 5-8.
- [13] 黄文哲, 段金廛, 李正亮. 怀槐的化学成分的研究 I [J]. 中国药科大学学报, 2000, 31(1): 8-10.
- [14] Derville M X D, Keenan P, Prendergast J P. Isoflavonoids of *Dalbergia ecastophyllum* [J]. Phytochemistry, 1973, 12(5): 1157-1161.
- [15] Michael G, Ollis W, Gottlieb R, et al. Violastylene and isoviolastylene, cinnamylphenols from *Dalbergia miscolobium* [J]. Phytochemistry, 1978, 17(8): 1375-1377.

敬告读者

《中草药》杂志编辑部尚存部分过刊合订本, 包括: 1974-1975年, 1976年, 1979年, 1985~ 1994年 (80元/年); 1995~ 1997年 (110元/年); 1998年 (120元); 1999年 (135元); 2000年 (180元); 1996年增刊 (50元); 1997年增刊 (45元); 1998年增刊 (55元); 1999年增刊 (70元); 2000年增刊 (70元); 2001年增刊 (70元)。欢迎来函来电订购, 电话: 022-27474913; 022-23006821(传真)。