

## 刺槐花的化学成分研究 (II)

连冠, 初正云\*, 王添敏, 康廷国, 翟延君, 鄢长余

辽宁中医药大学, 辽宁 大连 116600

**摘要:** 目的 研究中药刺槐花 *Robinia pseudoacacia* 的化学成分。方法 采用硅胶、聚酰胺、反相硅胶以及 Sephadex LH-20 柱色谱等方法分离纯化, 利用核磁共振等现代波谱技术, 结合文献对照, 对分离得到的化合物进行结构鉴定。结果 从刺槐花的正丁醇部分分离得到 9 个化合物, 经光谱分析确定其结构分别为山柰酚 (1)、大豆皂醇 B (2)、山柰酚-7-*O*- $\alpha$ -L-鼠李糖苷 (鼠李糖刺槐苷) (3)、刺槐苷 (4)、*D*-3-*O*-甲基肌醇 (5)、二十五烷酸 (6)、4'-甲氧基-5,7-二羟基黄酮-7-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖基-(6 $\rightarrow$ 1)-鼠李糖苷 (7)、大豆皂苷 III (8)、胡萝卜苷 (9)。结论 化合物 2、6、7、8 为首次从刺槐花中分离得到。

**关键词:** 刺槐; 黄酮; 山柰酚; 大豆皂醇 B; 大豆皂苷 III

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)09-1706-03

## Chemical constituents from flowers of *Robinia pseudoacacia* (II)

LIAN Guan, CHU Zheng-yun, WANG Tian-min, KANG Ting-guo, ZHAI Yan-jun, YAN Chang-yu

Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China

**Key words:** the flowers of *Robinia pseudoacacia* L.; flavonoids; kaempferol; soyasapogenol B; soyasaponine III

刺槐 *Robinia pseudoacacia* L. 为豆科蝶形花亚科刺槐属多年生落叶乔木。刺槐花涩, 性平, 有小毒, 入肝经, 收敛止血, 止大肠下血、咯血、又治妇女红崩。我国中部和东部引入栽培的有刺槐 *R. pseudoacacia* L. 和毛刺槐 *R. hispida* L. 两种。国内对刺槐花的化学成分及药理作用的研究较少, 其具有广阔的开发潜力和研究价值。近两年本课题组一直致力于刺槐花的化学成分研究, 鄢长余等<sup>[1]</sup>在刺槐花的醋酸乙酯部分分离得到了 10 个化合物, 笔者对刺槐花的正丁醇部分进行了化学成分研究, 分离得到 9 个化合物, 分别为山柰酚 (trifolitin, 1)、大豆皂醇 B (soyasapogenol B, 2)、山柰酚-7-*O*- $\alpha$ -L-鼠李糖苷 (鼠李糖刺槐苷, trifolitin-7-*O*- $\alpha$ -L-rhamnoside, 3)、刺槐苷 (acaciin, 4)、*D*-3-*O*-甲基肌醇 (*D*-3-*O*-quebrachitol, 5)、二十五烷酸 (pentacosanoic acid, 6)、4'-甲氧基-5,7-二羟基黄酮-7-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖基-(6 $\rightarrow$ 1)-鼠李糖苷 (4'-methoxy-5,7-dihydroxyl-flavone-7-*O*- $\beta$ -D-glucoseresidue-(6 $\rightarrow$ 1)-rhamnoside, 7)、大豆皂苷 III (soyasaponine III, 8)、

胡萝卜苷 (daucosterol, 9)。

### 1 仪器与试剂

Varian Inova 500 型核磁共振波谱仪, TMS 为内标, 甲醇或 DMSO 为溶剂。柱色谱硅胶 (200~300 目) 及 TLC 硅胶 G 均为青岛海洋化工厂产品。聚酰胺为中国化学试剂集团公司进口分装的聚己内酰胺 (14~30 目、36~60 目、60~90 目)。Sephadex LH-20 (25~100  $\mu$ m) 购自北京慧德易科技有限责任公司。Kofler 熔点仪 (德国凯歌)。显色剂为 10% 硫酸乙醇溶液和 10% 三氯化铝乙醇溶液。其他试剂均为分析纯, 由天津科密欧试剂厂生产。刺槐花采自辽宁省大连市开发区双 D 港, 经辽宁中医药大学鉴定教研室初正云教授鉴定为豆科植物刺槐 *Robinia pseudoacacia* L. 的干燥花。

### 2 提取与分离

经过干燥粉碎的刺槐花 (5 kg) 粗粉分别用 10、8、6 倍量 70% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并滤液, 减压浓缩回收乙醇, 得到提取浸膏。分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次, 得到石油醚

收稿日期: 2010-12-09

基金项目: 辽宁省科技攻关项目 (2009209001)

作者简介: 连冠 (1986—) 男, 辽宁中医药大学中药鉴定专业, 硕士, 研究方向为中药资源与新药开发。

Tel: 15142378579 E-mail: andylianguan@126.com

\*通讯作者 初正云 Tel: (0411)87586003 E-mail: chuzhengyun@163.com

部分 (50 g), 醋酸乙酯部分 (120 g), 正丁醇部分 (120 g) 和水部分。将正丁醇部分经硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮、石油醚-醋酸乙酯、氯仿-甲醇等系统反复梯度洗脱, 经 Sephadex LH-20 纯化, 重结晶, 得到 9 个化合物。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色结晶 (甲醇), mp 279~280 °C, 盐酸-镁粉反应显红色, Molish 反应为阴性。与山柰酚对照品对照 TLC (聚酰胺薄膜, 70%乙醇为展开剂, 1%三氯化铝乙醇液显色) R<sub>f</sub> 值一致, 混和熔点不下降。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.5 (1H, s, 5-OH), 8.03 (2H, dd, *J* = 9.0, 2.0 Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, dd, *J* = 9.0, 2.0 Hz, H-1', 5'), 6.43 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 146.8 (C-2), 135.5 (C-3), 175.8 (C-4), 159.1 (C-5), 98.1 (C-6), 163.8 (C-7), 93.4 (C-8), 156.1 (C-9), 102.9 (C-10), 121.6 (C-1'), 129.3 (C-2'), 115.3 (C-3'), 146.8 (C-4'), 115.4 (C-5'), 129.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[2]</sup>, 故确定化合物 **1** 为山柰酚。

化合物 **2**: 无色针状结晶 (氯仿), mp 258~259 °C, Molish 反应呈阴性, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR (MeOD, 400 MHz) δ: 5.24 (1H, t, *J* = 3.5 Hz, H-12), 4.11 (1H, t, *J* = 11.0 Hz, H-3), 3.40 (1H, t, *J* = 4.5 Hz, H-22); <sup>13</sup>C-NMR (MeOD, 100 MHz) δ: 145.2 (C-13), 123.6 (C-12), 81.2 (C-3), 76.9 (C-22), 65.3 (C-23), 57.2 (C-5), 47.5 (C-9), 46.7 (C-19), 45.8 (C-18), 43.3 (C-14), 42.8 (C-4), 42.4 (C-21), 40.5 (C-8), 39.3 (C-1), 38.2 (C-10), 37.5 (C-17), 33.9 (C-7), 33.3 (C-30), 31.1 (C-20), 29.5 (C-28), 29.3 (C-15), 28.9 (C-16), 28.6 (C-2), 28.4 (C-27), 26.8 (C-11), 24.8 (C-24), 23.2 (C-29), 20.9 (C-6), 19.8 (C-26), 16.6 (C-25), 依据光谱分析, 并与文献报道对照<sup>[3]</sup>, 确定化合物 **2** 为大豆皂醇 B。

化合物 **3**: 黄色针晶 (甲醇), mp 210~213 °C, 三氯化铁反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性, 为黄酮类化合物。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.5 (1H, br s, 5-OH), 10.1 (1H, br s, 4'-OH), 9.48 (1H, br s, 3-OH), 8.09 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 6.43 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 5.54 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, Rha-H-1), 1.13 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, Rha-H-6); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 175.9 (C-4), 161.4 (C-7), 160.3 (C-5), 159.3 (C-7), 155.7 (C-9), 147.5 (C-2),

135.9 (C-3), 129.6 (C-2', 6'), 121.5 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 104.6 (C-10), 98.8 (C-6), 98.4 (Rha-C-1), 94.3 (C-8), 71.5 (Rha-C-4), 70.2 (Rha-C-3), 69.9 (Rha-C-2), 69.8 (Rha-C-5), 17.8 (Rha-C-6)。<sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 波谱数据与山柰酚 7-*O*-α-*L*-鼠李糖苷文献报道一致<sup>[4]</sup>, 故确定化合物 **3** 为山柰酚-7-*O*-α-*L*-鼠李糖苷。

化合物 **4**: 黄色粉末 (甲醇-水), mp 187~189 °C, 盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性, 产生墨绿色沉淀。与三氯化铝反应阳性, 紫外灯下为黄绿色荧光。推测该化合物为黄酮类化合物。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.10 (1H, d, *J* = 7.15 Hz, H-2', 6'), 6.86 (1H, d, *J* = 8.9 Hz, H-3', 5), 6.80 (1H, d, *J* = 2.05 Hz, H-8), 6.45 (1H, d, *J* = 1.95 Hz, H-6), 5.35 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, Gal-H-1), 4.75 (1H, d, Rha-H-1'), 1.06 (1H, d, *J* = 6.15 Hz, H-6'), 5.55 (1H, d, Rha-H-1''), 1.12 (1H, d, *J* = 6.15 Hz, H-6''); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 177.5 (C-4), 161.6 (C-7), 160.8 (C-5), 160.1 (C-4'), 156.9 (C-9), 155.9 (C-2), 133.5 (C-3), 130.9 (C-2', 6'), 120.6 (C-1'), 115.0 (C-3', 5'), 105.5 (C-10), 101.8 (Gal-C-1), 99.9 (Rha-C-1'), 99.3 (Rha-C-1''), 98.4 (C-6), 94.6 (C-8), 73.5 (Gal-C-5), 72.8 (Gal-C-3), 71.8 (Rha-C-4'), 71.5 (Rha-C-4''), 71.0 (Rha-C-3'), 70.5 (Gal-C-2), 70.3 (Rha-C-2'), 70.1 (Rha-C-3''), 69.8 (Rha-C-2''), 69.7 (Rha-C-5''), 68.1 (Rha-C-5'), 67.9 (Gal-C-4), 65.2 (Gal-C-6), 17.8 (Rha-C-6'), 17.8 (Rha-C-6'')。其波谱数据与文献报道基本一致<sup>[5]</sup>, 故确定化合物 **4** 为刺槐苷。

化合物 **5**: 无色针状结晶 (甲醇), mp 180 °C。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 4.70 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, OH), 4.62 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, OH), 4.49 (2H, dd, *J* = 4.5, 6.6 Hz, OH), 4.35 (1H, d, *J* = 5.4 Hz, OH), 3.14~3.61 (6H, m, H-1~6); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 73.7 (C-1), 72.0 (C-2), 84.9 (C-3), 74.3 (C-4), 72.6 (C-5), 73.4 (C-6), 60.7 (OCH<sub>3</sub>)。该数据与文献报道 *D*-3-甲基肌醇一致<sup>[1]</sup>, 故化合物 **5** 鉴定为 *D*-3-甲基肌醇。

化合物 **6**: 白色无定型粉末 (石油醚-醋酸乙酯), mp 794 °C。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 0.86 (3H, t, *J* = 7.2 Hz), 1.25 (44H, m), 1.5 (2H, m), 2.49 (2H, t, *J* = 7.41 Hz), 9.8 (1H, -COOH), 其波谱数据与文献报道基本一致<sup>[6]</sup>, 故确定化合物 **6** 为二十五烷酸。

化合物 **7**: 白色无定形粉末 (二甲基亚砜), mp 270~271 °C。TLC 紫外 (365 nm) 灯下显色, 喷三氯化铝有黄色荧光, 提示可能为黄酮。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, pyridine-*d*<sub>5</sub>)  $\delta$ : 13.5 (1H, s, 5-OH), 8.02 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', 6'), 7.19 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', 5'), 7.03 (1H, s, H-3), 6.88 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.85 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.51 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, H-Glu-1), 4.51 (1H, s), 3.85 (3H, s, H-4'-OCH<sub>3</sub>), 1.08 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-Rha-6'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, pyridine-*d*<sub>5</sub>)  $\delta$ : 182.8 (C-4), 164.6 (C-7), 164.2 (C-2), 163.1 (C-4'), 162.6 (C-5), 157.9 (C-9), 128.8 (C-2', 6'), 122.8 (C-1'), 114.7 (C-3', 5'), 106.7 (C-10), 104.8 (C-3), 102.5 (Rha-C-1), 99.9 (Glu-C-1), 99.7 (C-6), 95.3 (C-8), 78.4 (Glu-C-3), 77.7 (Glu-C-5), 74.7 (Glu-C-2), 74.1 (Rha-C-4), 72.89 (Rha-C-3), 72.1 (Rha-C-2), 71.4 (Glu-C-4), 69.5 (Rha-C-5), 67.6 (Glu-C-6), 55.6 (4'-OCH<sub>3</sub>), 18.6 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 确定化合物 **7** 为 4'-甲氧基-5, 7-二羟基黄酮-7-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖基- (6 $\rightarrow$ 1)-鼠李糖苷。

化合物 **8**: 白色粉末 (甲醇), Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均为阳性。<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 0.76 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 0.96 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 1.23 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>), 1.29 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>), 1.29 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 1.45 (3H, s, 23-CH<sub>3</sub>), 5.17 (1H, d, *J* = 6.5 Hz, Glu-1-H), 5.34 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-12), 5.88 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, Gal-1-H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 39 (C-1), 25.3 (C-2), 90 (C-3), 42.8 (C-4), 55.3 (C-5), 18 (C-6), 35.7 (C-7), 39.4 (C-8), 47 (C-9), 36.8 (C-10), 23.1 (C-11), 121.4 (C-12), 144 (C-13), 41.5 (C-14), 25.5 (C-15), 28.2 (C-16), 38.1 (C-17), 44.5 (C-18), 46 (C-19), 30.1 (C-20), 41.1 (C-21), 74 (C-22), 21.8 (C-23), 62.1 (C-24), 15.1 (C-25), 16.4 (C-26), 24.8 (C-27), 20.1 (C-28), 32.5 (C-29), 28 (C-30), 103 (Glu-C-1'), 75.1 (Glu-C-2'), 79.9 (Glu-C-3'), 71.1 (Glu-C-4'), 74 (Glu-C-5'), 170 (Glu-C-6'), 102.9 (Gal-C-1''), 76.7 (Gal-C-2''), 76.4 (Gal-C-3''), 68.8 (Gal-C-4''), 76.3

(Gal-C-5''), 60.2 (Gal-C-6'')。此化合物苷元部分碳谱数据与大豆皂苷 I 和 大豆皂苷 II 苷元部分的碳谱数据相一致, 并且此化合物在 2 位连一个糖与大豆皂苷 I 在 2 位连的葡萄糖醛酸的数据相符合。从而可知此化合物在 2 位连一个葡萄糖醛酸并且可以确定葡萄糖醛酸的 6 位苷化, 此化合物在 6 位苷化部位连一个糖与大豆皂苷 I 在葡萄糖醛酸的 6 位连的半乳糖的数据相一致, 根据以上的数据和文献报道<sup>[8-9]</sup>, 推测此化合物 **8** 为大豆皂苷 III。

化合物 **9**: 白色粉末 (氯仿-甲醇), mp 285~287 °C, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乙醇溶液显色为紫色, Liebermann-Burchard 及 Molish 反应阳性。与胡萝卜苷对照品共薄层展开, 在 3 个不同的展开体系中样品显示单一斑点, 显色一致, 且混合熔点不下降, 故确定化合物 **9** 为胡萝卜苷。

#### 参考文献

- [1] 鄢长余, 初正云, 王天敏, 等. 刺槐花的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(5): 707-709.
- [2] 王学贵, 沈立淘, 曾芸芸, 等. 珍珠莲中的黄酮类化学成分 [J]. 中草药, 2010, 41(4): 526-529.
- [3] 王植柔, 白先忠, 刘 锋. 广金钱草化学成分的研究 [J]. 广西医科大学学报, 1998, 15(3): 10-14.
- [4] Li D P, Ikeda T, Matsuoka N, *et al.* Cucurbitane glycosides from unripe fruits of *Lo Han Kuo* (*Siraitia grosvenori*) [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54: 1425-1428.
- [5] Yahara S, Kohjyouma M, Kohoda H. Flavonoid glycosides and saponins from *Astragalus shikokianus* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 53: 469-471.
- [6] 魏玉辉, 武新安, 张承忠, 等. 光茎大黄化学成分研究 [J]. 中药材, 2005, 28(8): 658.
- [7] 李教社, 赵玉英, 王 邻, 等. 密蒙花黄酮类化合物的分离和鉴定 [J]. 药学报, 1996, 31(11): 849-854.
- [8] 王 伟, 海力茜, 赵玉英, 等. 红花岩黄芩皂苷的分离鉴定 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(4): 315-317.
- [9] Kitagawa I, Wang H K, Taniyama T, *et al.* Saponin and sapogenol. XLI. Reinvestigation of the structures of soyasapogenols A, B, and E, oleanene-sapogenols from soybean. Structures of soyasapogenins I, II, and III [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36: 153-161.