

C, 茛三酮反应呈阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}$ nm: 207.2, 271.5, 298.9。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2 960, 2 875, 2 180, 1 606, 1 584, 1 360, 1 351, 843。 $^1\text{H-NMR}$ (D_2O) δ : 0.99 (3 H, m, $-\text{CH}_3$), 1.05 (3 H, m, $-\text{CH}_3$), 2.22 (1 H, m, $\text{C}_3\text{-H}$), 3.55 (1 H, d, $\text{C}_2\text{-H}$)。以上光谱数据与 Sadtler^[8] 标准光谱一致, 并与标准品测混合熔点不下降, 故确定化合物Ⅶ为 *L*-(+)-valine。

K: 无色片状结晶(热水), mp > 298 °C (分解), 茛三酮反应呈阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}$ nm: 242, 258, 267。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 040, 2 100, 1 590, 1 490, 1 400, 1 330, 1 070, 840。以上光谱数据与光谱集^[9] 所载数据一致, 并与标准品对照纸层析亦相同, 故确定化合物Ⅷ为

D-phenylalanine。

参 考 文 献

- 1 殷学军, 等. 癌变·畸变·突变, 1998, 10(3): 133
- 2 陈尚齐, 等. 药学报, 1982, 17(5): 391
- 3 杨秀伟, 等. 中草药, 1993, 24(10): 507
- 4 Lee K H, *et al.* J Pharm Sci, 1969, 58(6): 681
- 5 Sadtler standard spectra. UV spectra, 1972: 18385
Sadtler standard spectra. IR spectra, 1971: 8683
Sadtler standard spectra. $^1\text{H-NMR}$ Spectra, 1970: 9394
- 6 Sadtler standard spectra. UV spectra, 1971: 17763
Sadtler standard spectra. IR spectra, 1971: 21138
Sadtler standard spectra. $^1\text{H-NMR}$ Spectra, 1977: 27560
- 7 卢颖等. 中国中药杂志, 1972, 17(8): 488
- 8 Sadtler standard spectra. IR spectra, 1970: 453
Sadtler standard spectra. $^1\text{H-NMR}$ Spectra, 1971: 10363
- 9 Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds

(1999-01-11 收稿)

异黄酮类薄层简易显色鉴别方法

上海中医药大学中药研究所(200032) 宋纯清 胡之璧

黄酮体化合物是具有 $\text{C}_6\text{-C}_3\text{-C}_6$ 骨架的一大类化合物, 是许多中草药的主要有效成分, 到目前已有 2 000 多天然化合物^[1,2], 其生理活性与应用范围也愈来愈广泛, 而异黄酮类是其中一大类化合物, 主要包括异黄酮(isoflavones)、异黄烷(isoflavans)、紫檀烷(pterocarpan) 3 类。主要分布在豆科(占 70%), 其次分布于鸢尾科和桑科等植物中^[3]。其中生理活性也相当广泛, 如芒柄花素(formononetin) 的降血脂、抗氧自由基作用^[4,5]; 染料木素(genistein)、大豆素(daidzein)、prunetin 的雌性激素作用^[6]; 异黄烷、紫檀烷类的抗菌、植物毒素、霉菌毒素作用等^[7-10]。在中草药有效成分研究中如何运用快而简便的方法来识别有效成分类别, 进而拟定分离方法或定向寻找某类成分越来越受到普遍重视。我们在豆科相思子、黄芪等有效成分研究中发现上述 3 类异黄酮成分^[10-13] 结合紫外和应用香兰素硫酸薄层显色法加以区别, 并在实践中追踪薄层显色相同的斑点分得相同骨架的异黄酮类成分。并经 35 个化合物进一步得到验证。这为定向寻找和鉴别异黄酮化合物提供了一个简便快捷的方法。

1 材料和方法

硫酸(AR)、香兰素、硅胶 F_{254} 预制板(青岛), 电热板或电吹风, 待分离样品, 层析缸。

样品: 化合物 8~18, 22~34 我们从黄芪中分得^[10-12], 其余为 Extrasynthese 公司标准品, 样品点于薄层板后, 用适当展开剂展层(如氯仿-甲醇 = 50 : 1, 20 : 1, 10 : 1, 5 : 1), 展开后的板先在紫外分析灯下观察, 并斑点记号, 然后用 0.5% 香兰素硫酸喷雾后用电热板或电吹风加热显色, 异黄烷类(isoflavans) 显红色, 紫檀素类(pterocarpan) 显黄色, 且显色较持久; 黄酮、异黄酮、双氢黄酮类在紫外灯下可见斑点。

几种黄酮类化合物的化学结构见图 1。35 个黄酮化合物薄板显色特征见表 1。

2 结论

运用硅胶 F_{254} 预制薄板, 香兰素硫酸显色方法, 简单而快捷的区别 3 个主要类别的异黄酮类成分。这对于定向寻找有效成分、对于化学分类学、对于植物化学和中草药有效成分研究提供了一个简便有用的方法。在具体鉴定化合物结构时还需结合其它光谱学和化学转化等方法^[14,15]。

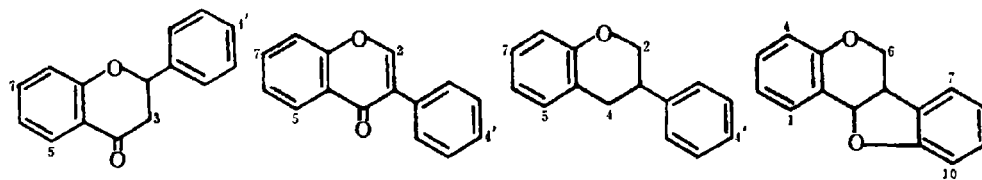


图 1 几种黄酮类化合物的化学结构

表 1 35 个黄酮化合物薄板显色特征

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	2'	3	4'	uv	显色
1													OH	+	
2							OH							+	
3				OMe										+	
4							OMe							+	
5					OH		Oga						OH	+	
6		OH				OMe	OH							+	
7							OH						OH	+	
8							OH						OMe	+	
9							OH	OMe				OH	OMe	+	
10							OMe	OH				OH	OMe	+	
11							OMe	OAc				OAc	OMe	+	
12							OH					OH	OMe	+	
13							OAc					OAc	OMe	+	
14							OMe	OG				OH	OMe	+	
15							OMe	OGa				OAc	OMe	+	
16							OMe	OH				OH	OMe	+	
17								OG				OH	OMe	+	
18								OGa				OH	OMe	+	
19					OH		OH						OH	+	
20					OH		OMe						OH	+	
21					OH		OH						OMe	+	
22							OH				OH	OH	OMe		红
23							OH				OH	OH	OMe		红
24								OG			OH	OMe	OMe		红
25								OGa			OAc	OMe	OMe		红
26							OMe	OH			OH		OMe		红
27							OH	OAc			OAc		OMe		红
28							OMe				OH	OMe	OMe		红
29			OMe					OMeOMe							黄
30			OMe					OMe OH							黄

续表

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	2'	3'	4'	uv	显色
31			OMe						OMe OAc						黄
32			OG						OMeOMe						黄
33			OGa						OMeOMe						黄
34			OH OMeOMe						OH OMeOMe						黄
35			OH OAc OMe						OH OMeOMe						黄

Ac: acetate; G(g): glucopyranose; R(r): rhamnopyranose; Ga: glucopyranosyl(Ac)₁.

参考文献

- Mabry T J, *et al.* The Systematic Identification of Flavonoids. Springer, 1970
- Harborne J B. The Flavonoids. London, Chapman & Hall, 1988
- 《中草药学》编写组编. 中草药学. 上册. 南京: 江苏科技出版社, 1987: 138
- The Merk Index. 1976, 4102
- 俞振坤, 等. 植物资源与环境, 1993, 2(4): 400
- Harborne J B. Phytochemical Methods. London, Chapman & Hall, 1973: 75
- Donnelly D M X, *et al.* Natural Product Reports, 1995, 12(3): 321
- El-Sebakhy N A, *et al.* Phytochemistry, 1994, 36(6): 1387
- 侯云德, 等. 中西医结合杂志, 1984, 4(7): 420
- 宋纯清, 等. 植物学报, 1997, 39(5): 486
- 宋纯清, 等. 植物学报, 1997, 39(8): 764
- 宋纯清, 等. 植物学报, 1997, 39(12): 1167
- Song Chunqing, *et al.* Acta Botanica Sinica, 1997, 39(8): 764
- 中科院上海药物研究所植化室编. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981: 363~712
- Harborne J B, *et al.* The Flavonoids. London, Chapman & Hall, 1975

(1999-06-14 收稿)

欢迎订阅 2000 年《药学报》

《药学报》是由中国药学会主办、国内外公开发行的专业性学术性期刊,旨在报道我国药学创新性科研成果,促进国内外学术交流。内容包括药理学、合成药物化学、天然药物化学、药物分析学、生药学、药剂学等领域的研究论文、研究简报、述评和综述。读者对象主要为从事本学科的科研及教学人员,大专院校师生等。

《药学报》为我国自然科学核心期刊,据中国科学引文数据库近几年的数据统计,在中国科技期刊 500 名排行表中,《药学报》排名第 8~9 位,在其中的医药卫生期刊中居首位;在美国“CA”千种表中居 421 位,因此本刊已成为我国药学界高水平的刊物,在国际上享有一定知名度。

本刊为月刊,大 16 开本,每期定价 8.00 元,全年定价 96.00 元。国内邮发代号:2-233,国外代号:M105。欢迎到当地邮局订阅,也可直接与本刊联系。

另,编辑部尚有部分过刊,欢迎邮购。

地址:北京市先农坛街 1 号 《药学报》编辑部 邮编:100050

电话:(010)63035116,63165208 E-mail: yxxb@263.net