

- 报) [J]. 化学学报, 1976, 34(3): 223-227.
- [3] 徐成俊, 于德泉. 满山红化学成分的研究(第Ⅱ报) [J]. 化学学报, 1976, 34(4): 275-280.
- [4] 刘永滢, 傅丰永, 金培玉, 等. 满山红化学成分的研究(第Ⅳ报) [J]. 中草药, 1980, 11(4): 152-153.
- [5] 徐润生, 袁珂, 殷明文, 等. 羽芒菊化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1015-1018.
- [6] Kazuhito O, Matsutake H, Kozo H, et al. Triterpenes from the leaves of *Parsonsia Laevigata* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(3): 783-785.
- [7] 荆宇. 葫芦巴化学成分的研究 [D]. 沈阳: 辽宁中医学院, 2004.
- [8] Mahata S B, Kundu A P. ^{13}C -NMR Spectra of pentacyclic triterpenoids-A compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37: 1517.
- [9] 高辉, 马小军, 温学森. 巴西人参的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 522-525.
- [10] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册(第七分册) [J]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [11] Wenkert E, Cottlieb H E. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of flavonoid and isoflavonoid compounds [J]. *Phytochemistry*, 1977, 16: 1811.
- [12] 孙丽仁, 何明珍, 冯育林, 等. 山蜡梅叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1214-1216.

刺槐花的化学成分研究

鄢长余, 初正云, 王天敏, 翟延君, 康廷国

(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、聚酰胺和 Sephadex L H-20 等方法进行分离纯化, 采用光谱分析和理化常数对照等方法对所得化合物进行结构鉴定。结果 从刺槐花的醋酸乙酯部分中分离得到 10 个化合物, 经光谱分析确定其结构分别为麦芽酚-3-O-[6^L-O-(4^H羟基-反式-桂皮酰基)]-β-D-吡喃葡萄糖苷(1)、山柰酚-7-O-α-L-鼠李糖苷(2)、山柰酚-3-O-β-D-半乳糖苷(3)、β-谷甾醇(4)、胡萝卜苷(5)、山柰酚(6)、山柰酚-3-O-α-L-吡喃鼠李糖-7-O-α-L-吡喃鼠李糖苷(7)、山柰酚-3-O-β-D-半乳糖-7-O-α-L-鼠李糖苷(8)、D-甘露醇(9)、D-3-O-甲基肌醇(10)。结论 化合物 1、3、8~10 为首次从刺槐花中分离得到。

关键词:刺槐; 黄酮; 山柰酚

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2010)05-0707-03

刺槐 *Robinia pseudoacacia* L. 为豆科蝶形花亚科刺槐属多年生落叶乔木。在世界范围内广泛分布。刺槐属植物全世界约 20 种, 我国引入栽培刺槐和毛刺槐两种。刺槐始载于《贵州民间方药集》:“止大肠下血, 咯血, 又治妇女红崩”。刺槐花含有丰富的蛋白质、氨基酸、微量元素、黄酮类化合物和挥发油, 曾作为槐花的伪品使用, 具有较高的食用价值和药用价值。有报道用刺槐花分离提纯了鼠李糖刺槐苷, 用该品制成了注射液, 治疗急、慢性肾炎、尿毒症、肾性高血压、膀胱炎和泌尿系统疾病^[1]。国外上世纪 80 年代对刺槐进行了大量的研究, 国内对其化学成分及药理作用研究较少。笔者对刺槐花的醋酸乙酯层部分进行了化学成分的研究, 分离得到 10 个化合物, 经光谱鉴定其结构分别为麦芽酚-3-O-[6^L-O-(4^H羟基-反式-桂皮酰基)]-β-D-吡喃葡萄糖苷(1)、山柰酚-7-O-α-L-鼠李糖苷(2)、山柰酚-3-O-β-

D-半乳糖苷(3)、β-谷甾醇(4)、胡萝卜苷(5)、山柰酚(6)、山柰酚-3-O-α-L-吡喃鼠李糖-7-O-α-L-吡喃鼠李糖苷(7)、山柰酚-3-O-β-D-半乳糖-7-O-α-L-鼠李糖苷(8)、D-甘露醇(9)、D-3-O-甲基肌醇(10)。

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 为溶液。柱色谱用硅胶(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 L H-20(25~100 μm)购自北京慧德易科技有限责任公司。熔点用 Kofler 熔点仪测定。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。实验用刺槐花采自辽宁大连, 经辽宁中医药大学鉴定教研室翟延君教授鉴定为豆科植物

①收稿日期: 2009-10-08

作者简介: 鄢长余(1984—), 男, 辽宁中医药大学中药鉴定硕士, 研究方向为中药资源与新药开发。

Robinia pseudoacacia L. 的干燥花蕾。

2 提取与分离

经过干燥粉碎的刺槐花(5 kg)粗粉,分别用10倍、8倍、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,得到乙醇提取浸膏。分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取3次,得到石油醚层部分(50 g)、醋酸乙酯层部分(120 g)、正丁醇部分(120 g)和水层部分。将醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮、氯仿-甲醇等系统反复梯度洗脱,经 Sephadex LH-20 纯化,重结晶,得到化合物1~10。

3 结构鉴定

化合物1:白色粉末, mp 234~236 °C。¹H-NMR(500 MHz, MeOD-*d*₄) δ : 7.83(1H, d, *J* = 5.6 Hz, H-6), 7.60(1H, d, *J* = 16.2 Hz, H-7["]), 7.45(2H, d, *J* = 8.55 Hz, H-2["], 6["]), 6.82(2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3["], 5["]), 6.30(1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8["]), 6.37(1H, d, *J* = 5.6 Hz, H-5), 4.87(1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1[']), 4.46(1H, dd, *J* = 11.7, 2.1 Hz, H-6[']a), 4.44(1H, dd, *J* = 11.7, 5.1 Hz, H-6[']b), 3.35~3.53(4H, m, H-2[']~5[']), 2.38(3H, s, H-7); ¹³C-NMR(125 MHz, MeOD-*d*₄) δ : 176.9(s, C-4), 168.8(s, C-9["]), 164.5(s, C-2), 161.3(s, C-4["]), 156.9(d, C-6), 146.7(d, C-7["]), 143.2(s, C-3), 131.2(d, C-2["], 6["]), 127.1(s, C-1["]), 117.3(d, C-3["], 5["]), 116.9(d, C-5), 114.9(d, C-8["]), 104.8(d, C-1[']), 77.9(d, C-3[']), 76.0(d, C-5[']), 75.4(d, C-2[']), 71.6(d, C-4[']), 64.2(t, C-6[']), 15.6(q, C-7)。此数据与已知化合物麦芽酚-3-O-[6[']-O-(4["]羟基-顺式-桂皮酰基)]- β -D-吡喃葡萄糖苷^[2]极为相似,主要差别是2个双键质子的偶合常数不同,该化合物表现为反式双键的偶合常数。故确定化合物1为麦芽酚-3-O-[6[']-O-(4["]羟基-反式-桂皮酰基)]- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物2: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,示为黄酮类化合物。¹H-NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) 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); ¹³C-NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 175.9(C-4), 161.4(C-7), 160.3() () () ()

(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)。¹H-NMR和¹³C-NMR波谱数据与山柰酚-7-O- α -L-鼠李糖苷文献报道一致^[3],故确定该化合物为山柰酚-7-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物3:黄色针晶(甲醇), mp 231~233 °C,三氯化铁反应阳性,盐酸-镁粉反应阳性,示结构为含有酚羟基的黄酮苷类化合物。¹H-NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.5(1H, br s, 5-OH), 8.06(2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2['], 6[']), 6.86(2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3['], 5[']), 6.42(1H, d, *J* = 2.05 Hz, H-8), 6.19(1H, d, *J* = 2.05 Hz, H-6), 5.38(1H, d, *J* = 7.7 Hz, Gal-H-1); ¹³C-NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 177.4(C-4), 164.4(C-7), 161.1(C-5), 159.9(C-4), 156.3(C-2), 156.2(C-9), 133.2(C-3), 130.8(C-2['], 6[']), 120.8(C-1[']), 114.9(C-3['], 5[']), 103.8(C-10), 101.7(Gal-C-1), 98.7(C-6), 93.6(C-8), 75.7(Gal-C-5), 73.1(Gal-C-3), 71.1(Gal-C-2), 67.8(Gal-C-4), 60.1(Gal-C-6)。数据与文献报道的化合物山柰酚-3-O- β -D-半乳糖苷一致^[4],故确定该化合物为山柰酚-3-O- β -D-半乳糖苷。

化合物4:白色针晶(氯仿-甲醇), mp 137~138 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, 5%硫酸-乙醇溶液显色为紫红色,长时间放置后变为灰绿色,最后变成灰色。与 β -谷甾醇对照品作 TLC 对照, 3种溶剂系统展开,硫酸和磷钼酸显色, R_f 值显色都一致,混合熔点不下降,从而确定为 β -谷甾醇。

化合物5:白色粉末(氯仿-甲醇), mp 285~287 °C, 10% H₂SO₄-乙醇溶液显色为紫色, Liebermann-Burchard 反应及 Molish 反应均为阳性。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,故确定该化合物为胡萝卜苷。

化合物6:黄色结晶(乙醇), mp 279~280 °C, 盐酸-镁粉反应显红色, Molish 反应为阴性。与山柰酚已知品对照 TLC(聚酰胺薄膜, 70%乙醇为展开剂, 1%三氯化铝-乙醇液显色) R_f 值一致,混和熔点不下降,故鉴定为山柰酚。

化合物7:黄色针晶, mp 210~213 °C, 三氯化铁反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性, 示为黄酮类化合物, 酸水解检出鼠李糖。¹H-NMR(500 MHz, DM-) δ () 28(1H, s, 4[']

OH), 6.45 (1H, d, $J = 2.15$ Hz, H-6), 6.80 (1H, d, $J = 2.15$ Hz, H-8), 8.10 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2'', 6''), 6.88 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3'', 5''), 5.55 (1H, d, H-1''), 5.35 (1H, d, H-1'''), 1.12 (3H, d, $J = 6.15$ Hz, H-6''), 1.05 (3H, d, $J = 6.15$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.5 (C-4), 161.5 (C-7), 160.7 (C-5), 160.1 (C-4'), 156.9 (C-9), 155.9 (C-9), 133.4 (C-3), 130.9 (C-2', 6'), 120.6 (C-1'), 115.0 (C-3', 5'), 105.5 (C-10), 101.7 (C-1''), 99.2 (C-1'''), 98.3 (C-6), 94.5 (C-8), 71.8 (C-4''), 71.5 (C-4'''), 71.0 (C-3''), 70.5 (C-3'''), 70.3 (C-2''), 70.1 (C-2'''), 69.9 (C-5''), 69.7 (C-5'''), 17.7 (C-6'', 6'''). 其波谱数据与文献基本一致^[5], 故确定该化合物为山柰酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖-7-O- α -L-吡喃鼠李糖苷。

化合物 8: 黄色粉末, mp 248~250 °C。三氯化铁反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性, 示为黄酮类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.6 (1H, s, 5-OH), 8.1 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.9 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 6.8 (1H, d, $J = 2.15$ Hz, H-8), 6.4 (1H, d, $J = 2.15$ Hz, H-6), 5.4 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, Gal-H-1), 1.1 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, Rha-H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 177.6 (C-4), 161.5 (C-7), 160.8 (C-4'), 156.8 (C-2), 155.9 (C-9), 133.4 (C-3), 131.0 (C-2', 6'), 120.6 (C-1'), 115.0 (C-3', 5'), 105.5 (C-10), 101.0 (Gal-C-1), 99.3 (Rha-C-1), 98.3 (C-6), 94.4 (C-8), 75.79 (Gal-C-5), 73.0 (Gal-C-3), 71.5 (Rha-C-4), 71.1 (Gal-C-2), 70.2 (Rha-C-3), 70.0 (Rha-C-2), 69.7 (Rha-C-5), 67.8 (Gal-C-4), 60.1 (Gal-C-6), 17.8 (Rha-C-6)。鉴定该化合物为山柰酚-3-O- β -D-半乳

糖-7-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物 9: 白色针晶 (甲醇-水), mp 167.0~168.0 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) 谱中仅在 δ 3.60~3.90 之间给出多元醇质子的信号 (8H, m)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) 谱中给出 3 种碳信号 δ 73.1、71.5 和 65.1。推测为多元醇类化合物, 且为对称性结构, 该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 与标准图谱中 D-甘露醇的数据一致^[6,7], 故鉴定化合物 9 为 D-甘露醇。

化合物 10: 无色针晶 (甲醇), mp 180 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.7 (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, C₁~C₆-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) 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 (OCH₃)。该数据与文献报道 D-3-O-甲基肌醇一致^[8], 故该化合物鉴定为 D-3-O-甲基肌醇。

参考文献:

- [1] 宋永芳, 罗嘉梁, 解荷锋. 刺槐花的化学成分研究 [J]. 林产化学与工业, 1992, 12(4): 321-325.
- [2] Yasue M, Kawamura N, Sakakibara J. Structure of inno-vanoside [J]. *Chem Pharm Bull*, 1970, 18(4): 856.
- [3] 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.
- [4] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 第七分册. 北京: 化工出版社, 1999.
- [5] 欧阳明安. 女贞小腊树的木脂素及黄酮类配糖体成分研究 [J]. 中草药, 2003, 34(3): 196-198.
- [6] *Sadtler Standard Proton NMR Spectra* [S]. 25017M, 6196M, 8046M, 1976.
- [7] *Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra* [S]. 4205, 1205C, 1976.
- [8] 杨秀伟, 蒋玉梅, 李君山, 等. 骆驼刺中一个新的黄酮醇葡萄糖甙化合物 [J]. 中草药, 1996, 27(12): 707-711.