

基-1, 8-二羟基-3-甲氧基黄酮一致

化合物VIII: 黄色粉末, ESI-MS m/z 581 [M-H]⁻, 287 [M-xyl-glc]⁻。薄层酸水解表明其苷元为I, 成苷糖为葡萄糖和木糖。¹H NMR和¹³C NMR数据(表 1和 2)与 1-O-β-D吡喃木糖(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖]-7-羟基-3, 8-二甲氧基黄酮^[3]一致。

化合物IX: ESI-MS m/z 581 [M-H]⁻, 287 [M-xyl-glc]⁻。薄层酸水解表明其苷元为II, 成苷糖为D-葡萄糖和木糖。¹H NMR和¹³C NMR数据(表 1和 2)与 1-O-β-D吡喃木糖(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖]-8-羟基-3, 7-二甲氧基黄酮^[2]一致。

化合物X: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z 567 [M-H]⁻, 273 [M-xyl-glc]⁻。薄层酸水解表明其苷元为III, 成苷糖为葡萄糖和木糖。¹H NMR和¹³C NMR数据(表 1和 2)与 8-O-β-D吡喃木糖(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖]-1, 7-二羟基-3-甲氧基黄酮^[2]一致。

化合物XI: 黄色颗粒状结晶, mp 327℃~ 329℃, ¹H NMR δ 7. 41(2H, m, H-2', H-6'); 6. 90(1H, d, J= 8. 0 Hz, H-5'), 6. 66(1H, s, H-3); 6. 45(1H, d, J= 1. 8 Hz, H-8); 6. 20(1H, dd, J= 1. 8 Hz, H-6), 与木犀草素^[6]相符。

表 1和 2分别给出了I~X的¹H NMR, ¹³C NMR数据

化合物XII: 无色针状结晶, mp 138℃~ 139℃, 其 TLC的 R_f值同β-谷甾醇标准品一致, 混

合熔点不下降

化合物XIII: 无色针状结晶, mp 308℃~ 309℃, 其 TLC的 R_f值同齐墩果酸标准品一致, 混合熔点不下降

化合物XIV: 白色粉末状结晶, mp 284℃~ 286℃, 其 TLC的 R_f值同乌苏酸标准品一致, 混合熔点不下降

化合物XV: 无定形粉末, 味苦, 易吸潮, ESI-MS m/z 379 [M+ Na]⁺, ¹³C NMR δ 96. 5(C-1), 151. 3(C-3), 103. 2(C-4), 125. 0(C-5), 116. 0(C-6), 69. 1(C-7), 133. 9(C-8), 44. 3(C-9), 117. 8(C-10), 162. 9(C=O), 98. 7(C-1'), 72. 4(C-2'), 76. 3(C-3'), 69. 9(C-4'), 76. 6(C-5'), 61. 6(C-6'); 同龙胆苦苷^[7]一致

参考文献:

- [1] 肖怀, 陆阳, 陈泽乃, 等. 獐牙菜属植物的化学和药理研究进展[J]. 中草药, 1999, 30(增刊): 36-39.
- [2] 胡伯林, 丁经业, 孙洪发, 等. 祁连獐牙菜的化学成分[J]. 植物学报, 1991, 33(7): 507-510.
- [3] 纪兰菊, 丁经业, 樊淑芬, 等. 细萼扁蕾的化学成分研究[J]. 植物学报, 1992, 34(3): 203-207.
- [4] 胡伯林, 孙洪发, 樊淑芬, 等. 红直獐牙菜的黄酮成分[J]. 植物学报, 1992, 34(11): 886-888.
- [5] 孙洪发, 胡伯林, 丁经业, 等. 川西獐牙菜的苷类成分[J]. 植物学报, 1991, 33(1): 31-17.
- [6] 孙志忠, 郝文辉, 段树红, 等. 木犀草素的半合成[J]. 中国现代应用药学杂志, 1999, 16(1): 30-31.
- [7] 罗耀会, 聂瑞麟. 紫红獐牙菜的单萜环烯醚萜[J]. 云南植物研究, 1993, 15(1): 97-100.

槐种子化学成分研究(II)

王景华¹, 李明慧², 王亚琳¹, 楼凤昌^{1*}

(1. 中国药科大学天然药化教研室, 江苏南京 210038; 2. 连云港康缘制药有限公司, 江苏连云港 222001)

摘要: 目的 研究槐种子中的化学成分。方法 采用硅胶柱层析及 Sephadex LH-20 等色谱技术进行分离纯化, 用波谱和化学方法进行结构确证。结果 从槐种子乙醇提取物中分离得到 6 个化合物, 经结构确证分别为: 染料木素 7-O-β-D-葡萄糖苷-4'-O-β-D-葡萄糖苷 (genistein 7-O-β-D-glucopyranoside-4'-O-β-D-glucopyranoside, I); 染料木素 7-O-β-D-葡萄糖苷-4'-O-[α-L-鼠李糖基-(1-2)-β-D-葡萄糖苷] (genistein 7-O-β-D-glucopyranoside-4'-O-[α-L-rhamnopyranosyl-(1-2)-β-D-glucopyranoside], II); 鸢尾苷元 (tectorigenin, III); 鸢尾苷 (tectoridin, IV); 1, 6-二-O-没食子酰基-β-D-葡萄糖 (1, 6-di-O-galloyl-β-D-glucose, V); 没食子酸乙酯 (ethyl gallate, VI)。结论 化合物III~VI 为首次从该植物中分得。

关键词: 槐; 种子; 异黄酮; 多元酚

中图分类号: R284. 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)07-0586-03

* 收稿日期: 2001-12-06

作者简介: 王景华 (1976-), 男, 安徽合肥人, 硕士, 曾负责或参与了多个新药项目的研发工作。研究方向为天然活性成分研究与开发。

Tel (025) 5322738 E-mail wjha_1zh@hotmail.com

Studies on chemical constituents from seeds of *Sophora japonica* IIWANG Jing-hua¹, LI Ming-hui², WANG Ya-lin¹, LOU Feng-chang¹

(1. Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China; 2. Lianyungang Kangyuan Pharmaceutical Co., Ltd., Lianyungang 222001, China)

Abstract Object To study the chemical constituents from the seeds of *Sophora japonica* L. **Methods**

The constituents were isolated and purified by silica gel column chromatography, and the structures were elucidated by spectral data and chemical evidence. **Results** Six compounds were isolated from its alcohol extract and identified as genistein 7-*O*- β -*D*-glucopyranoside-4'-*O*- β -*D*-glucopyranoside (I), genistein 7-*O*- β -*D*-glucopyranoside-4'-*O*-[α -*L*-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]- β -*D*-glucopyranoside (II), tectorigenin (III), tectoridin (IV), 1,6-di-*O*-galloyl- β -*D*-glucose (V), ethyl gallate (VI). **Conclusion** Among them, compounds III-VI were isolated from this plant for the first time.

Key words *Sophora japonica* L.; seed; isoflavonoids; polyphenols

槐角为豆科 (Leguminosae) 植物槐 *Sophora japonica* L. 的果实, 具有凉血止血、清肝明目之功效, 是一种常用中药。槐角的化学成分以前有一些研究和报道, 主要成分为异黄酮和黄酮醇的苷类化合物^[1]。药理研究发现, 槐角所含的黄酮类成分具有明显的降谷丙转氨酶、降胆固醇、抑制血小板聚集等作用^[1,2]。尤其是近年来, 发现以染料木素 (genistein) 为代表的异黄酮类化合物具有良好的防癌抗癌及雌性激素样活性, 对癌症、心血管疾病、骨质疏松症以及女性更年期综合征具有预防或治疗作用, 从而在药品和食品领域被引起广泛重视。

为了更好地开发和利用槐角, 我们对槐角的化学成分进行系统的深入研究。前文^[3]已报道了从种子中分离得到的 8 个化合物。本文继续报道从其种子乙醇提取物中分离得到的 6 个化合物, 经波谱和化学方法确证其结构分别为: 染料木素 7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷-4'-*O*- β -*D*-葡萄糖苷 (genistein 7-*O*- β -*D*-glucopyranoside-4'-*O*- β -*D*-glucopyranoside, I), 染料木素 7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷-4'-*O*-[α -*L*-鼠李糖基-(1-2)]- β -*D*-葡萄糖苷 (genistein 7-*O*- β -*D*-glucopyranoside-4'-*O*-[α -*L*-rhamnopyranosyl-(1-2)]- β -*D*-glucopyranoside, II), 鸢尾苷元 (tectorigenin, III), 鸢尾苷 (tectoridin, IV), 1,6-二-*O*-没食子酰基- β -*D*-葡萄糖 (1,6-di-*O*-galloyl- β -*D*-glucose, V), 没食子酸乙酯 (ethyl gallate, VI)。其中化合物 III~VI 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

熔点用 X-4 型显微熔点测定仪测定 (未校正); IR 用 Nicolet Impact-410 型红外光谱仪测定; 质谱用 VG Quattro 型质谱仪 (ESI-MS) 测定; ¹H NMR, ¹³C NMR 用 Bruker ACF-300 型核磁共振仪测定

(内标为 TM S, 溶剂为 DMSO-d₆); 色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品进口分装; 所用试剂一般为分析纯。

槐角采自中国药科大学校园内, 晒干, 碾去果皮, 取种子。

2 提取与分离

取干燥的槐种子粗粉 4 kg, 石油醚脱脂, 后用 95% EtOH 渗漉, 减压浓缩, 浸膏再依次用 CHCl₃, EtOAc 和 *n*-BuOH 萃取。EtOAc 部分的浸膏经硅胶柱层析, CHCl₃-MeOH 梯度洗脱, 各洗脱部分经多次硅胶柱层析、制备性薄层层析和 Sephadex LH-20 分离、纯化, 得到化合物 I~VI。

3 鉴定

化合物 I: 白色粉末, mp 222°C~223°C, HCl-Mg 粉反应阴性, 浓 H₂SO₄ 反应显黄色; 化合物经酸水解后, TLC 鉴定有染料木素, PC 鉴定有 *D*-葡萄糖。¹³C NMR 数据见表 1。其 IR, ESIMS, ¹H NMR 数据与文献^[4]报道一致, 故鉴定该化合物为染料木素 7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷-4'-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 II: 白色粉末, mp 233°C~234°C, HCl-Mg 粉反应阴性, 浓 H₂SO₄ 反应显黄色; 化合物经酸水解后, TLC 鉴定有染料木素, PC 鉴定有 *D*-葡萄糖和 *L*-鼠李糖。¹³C NMR 数据见表 1。其数据与文献^[5]报道一致, 故鉴定为该化合物为染料木素 7-*O*- β -*D*-葡萄糖苷-4'-*O*-[α -*L*-鼠李糖基-(1-2)]- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 III: 白色针晶, mp 213°C~214°C, HCl-Mg 粉反应阴性, Gibb's 反应阳性, 浓 H₂SO₄ 反应显黄色。¹³C NMR 数据见表 1。其数据与文献^[6]报道一致, 故鉴定该化合物为 5,7,4'-三羟基-6-甲氧基异黄酮 (5,7,4'-trihydroxy-6-methoxyisoflavone), 即

鸢尾苷元 (tectorigenin), 为首次从该植物中得到。

化合物IV: 白色粉末, mp 272 °C~ 273 °C, HCl-Mg粉反应阴性, Gibb's反应阳性, 浓 H₂SO₄反应显黄色; 化合物经酸水解后, PC鉴定有 D-葡萄糖。¹³ CNMR数据见表 1 其 IR, ¹H NMR, ESI-MS数据与文献¹⁶报道一致, 故鉴定该化合物为鸢尾苷元 7-O-β-D-葡萄糖苷, 即鸢尾苷 (tectoridin), 为首次从该植物中分离得到。

表 1 化合物 I ~ IV 的 ¹³C NMR 数据 (DMSO-d₆, 75 MHz)

No.	I	II	III	IV
2	155.2	155.2	154.8	154.8
3	124.1	124.2	122.1	122.3
4	180.5	180.5	181.4	180.6
5	161.8	161.7	158.2	157.8
6	99.8	99.8	139.8	139.8
7	163.2	163.2	153.9	157.6
8	94.8	94.8	94.7	94.2
9	157.5	157.4	153.6	153.1
10	106.2	106.2	105.6	106.3
1'	122.3	122.3	122.6	122.6
2'	130.2	130.3	131.0	130.4
3'	116.2	115.8	116.0	115.3
4'	157.4	157.2	157.9	157.4
5'	116.2	115.8	116.0	115.3
6'	130.2	130.3	131.0	130.4
OC H ₃			60.4	60.4
7位 1	100.1	100.0		100.4
glu-2	73.2	73.2		73.3
3	76.6	76.5		77.5
4	70.0	69.7		69.8
5	77.2	77.3		76.9
6	60.8	60.8		60.8
4'位 1	100.6	98.3		
glu-2	73.4	76.5		
3	76.8	77.6		
4	69.8	69.9		
5	77.4	77.0		
6	60.7	60.7		
ha		100.6		
		70.6		
		70.6		
		72.0		
		68.4		
		18.2		

化合物V: 白色粉末, 2% FeCl₃乙醇溶液反应显蓝色。¹H NMR和¹³C NMR符合没食子酸鞣质核磁共振谱特征, 可能为含 2个没食子酰基的葡萄糖苷¹⁷。化合物经酸水解后, TLC鉴定有没食子酸, PC鉴定有 D-葡萄糖。其 IR, ¹H, ¹³C NMR数据与文

献¹⁸报道一致, 故鉴定该化合物为 1,6-二-O-没食子酰基-β-D-葡萄糖

化合物VI: 无色针晶, 2% FeCl₃乙醇溶液反应显蓝色 IR (KBr, cm⁻¹) ν: 3 452, 3 303, 2 976, 1 705, 1 618, 1 533, 1 383, 1 315, 1 255, 1 199, 1 038, 761, ESI-MS m/z 197 [M - H]⁻。¹H NMR (DMSO-d₆) δ 9.28(2H, s, OH-3, 5), 8.95(1H, s, OH-4), 6.94(2H, s, H-2, 6), 4.21(2H, q, J= 6.9 Hz)和 1.2(3H, t, J= 6.9 Hz)为 -OCH₂CH₃ 与没食子酸¹³相比, 氢谱少了羧基上的羟基信号, 多了一个乙氧基信号。故鉴定该化合物为没食子酸乙酯 (ethyl gallate), 为首次从该植物中分离得到。

为了确定化合物VI和前文¹³中的没食子酸是否为提取分离过程中产生的人工产物, 即由化合物V丢失一个没食子酰基产生没食子酸, 没食子酸又与溶剂乙醇酯化生成化合物VI, 因此设计药材对照试验。取药材的乙醇渗漉液作供试品液, 化合物V、VI、没食子酸以乙醇溶解后作对照品液, 进行 TLC, 不同展开剂系统的多次 TLC结果均显示, 供试品色谱中, 在与对照品色谱相应的位置上, 有相同显色反应的斑点。试验结果说明化合物VI和前文中的没食子酸是药材中含有的化学成分。

参考文献:

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编辑委员会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1998.
- [2] Ishida H, Umino T, Tsuji K, et al. Studies on the antihemostatic substances in hegbs classified as hemostatics in Traditional Chinese Medicine (I) On the Antihemostatic Principles in *Sophora japonica* L. [J]. Chem Pharm Bull, 1989, 37(6): 1616-1620.
- [3] 王景华, 王亚琳, 楼凤昌. 槐树种子的化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2001, 32(6): 471-473.
- [4] Watanabe K, Kinjo J E, Nohata T. Three new isoflavonoid glycosides from *Lupinus luteus* and *L. polyphyllus ar-boreus* [J]. Chem Pharm Bull, 1993, 41(2): 394-396.
- [5] Tang Y P, Lou F C, Wang J H, et al. Four new isoflavone triglycosides from *Sophora japonica* [J]. J Nat Prod, 2001, 64: 1107-1110.
- [6] 许云龙, 马云保, 熊江. 黄射干的异黄酮类成分 [J]. 云南植物研究, 1999, 21(1): 125-130.
- [7] Kashiwada Y, Nonaka G I, Nishioka I, et al. Galloyl and hydroxycinnamoylglucosides from *Rhubarb* [J]. Phytochemistry, 1998, 27(5): 1473-1477.
- [8] Nonaka G I, Nishioka I. Tannins and related compounds. X. *Rhubarb*. glucoside gallates, galloylglucosides and isolindleyin [J]. Chem Pharm Bull, 1983, 31(5): 1652-1658.