

· 化学成分 ·

水罗伞的化学成分 (III)

戴斌¹, 戴向东², 杨东爱¹, 丘翠嫦^{1*}

(1. 广西民族医药研究所, 广西 南宁 530001; 2. 广西药品检验所, 广西 南宁 530021)

摘要:目的 对广西壮、瑶医常用药物豆科植物水罗伞 *Fordia cauliflora* 根的活性成分进行研究。方法 采用反复硅胶柱色谱及薄层色谱进行分离纯化, 通过理化方法及光谱分析鉴定其结构。结果 又分离出 3 个结晶性成分, 经鉴定分别为 2-[3-甲氧基苯基]-4H-呋喃 [2, 3-h]-1-苯并吡喃-4-酮 (III)、3-甲氧基-2-[3-羟基苯基]-4H-呋喃 [2, 3-h]-1-苯并吡喃-4-酮 (IV) 和水黄皮亭 (水黄皮根素, pinnatin, V)。结论 化合物 III~V 均为首次从该植物中分离得到, 其中 III, IV 为新化合物, 分别命名为水罗伞甲素 (cauliflorin A) 和水罗伞乙素 (cauliflorin B)。

关键词: 水罗伞; 呋喃黄酮; 水罗伞素

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)12-1063-03

Chemical constituents of *Fordia cauliflora* (III)DAI Bin¹, DAI Xiang-dong², YANG Dong-ai¹, QIU Cui-chang¹

(1. Guangxi Institute of National Medicinal Research, Nanning 530001, China;

2. Guangxi Institute for Drug Control, Nanning 530021, China)

Abstract Object To study the chemical constituents of the dried root of *Fordia cauliflora* Hemsl. which is indigenous to Guangxi and commonly used in traditional medicine of Zhuang and Yao nationalities. **Methods** The constituents were isolated with column chromatography and their structures were elucidated on the basis of physicochemical data and spectral analysis. **Results** The three constituents were isolated and identified as 2-[3-methoxyphenyl]-4H-furo [2, 3-h]-1-benzopyran-4-one (III), 3-methoxy-2-[3-hydroxyphenyl]-4H-furo [2, 3-h]-1-benzopyran-4-one (IV) and pinnatin (V). **Conclusion** The all of them are isolated from this plant for the first time. Compound III, IV are new and tentatively named as cauliflorin A and cauliflorin B.

Key words the dried root of *Fordia cauliflora* Hemsl.; furanoflavone; cauliflorin

为了寻找水罗伞 *Fordia cauliflora* Hemsl. 干燥根活性成分, 从有益智作用的氯仿溶出部分^[1]分离到多个结晶成分, 前已报道水黄皮素 (I)^[2]、3, 3'-二甲氧基呋喃 [4', 5''-8, 7] 黄酮 (II) 和 5'-甲氧基呋喃 [4'', 5''-8, 7] 黄酮 (VI)^[3] 之后, 现又分离出 3 个成分, 经理化常数和光谱分析, 确定其化学结构分别为 2-[3-甲氧基苯基]-4H-呋喃 [2, 3-h]-1-苯并吡喃-4-酮 (2-[3-methoxyphenyl]-4H-furo [2, 3-h]-1-benzopyran-4-one, III)、3-甲氧基-2-[3-羟基苯基]-4H-呋喃 [2, 3, -h]-1-苯并吡喃-4-酮 (3-methoxy-2-[3-hydroxyphenyl]-4H-furo [2, 3-h]-1-benzopyran-4-one, IV) 和水黄皮亭 (水黄皮根素, pinnatin, V)。这些化合物均为首次从该植物中分离得到, 其

中 III 和 IV 为新化合物, 分别命名为水罗伞甲素 (cauliflorin A) 和水罗伞乙素 (cauliflorin B)。

化合物 III: 无色针状结晶, mp 170°C ~ 171°C (丙酮重结晶), 纯度为 99.92% (HPLC 归一化法), 高分辨质谱 (EI-MS)、¹H-NMR、¹³C-NMR 确定其分子式为 C₁₈H₁₂O₄, 相对分子质量 292.0736, 不饱和度 13。UV 光谱显示 5 个吸收峰, λ_{max}: 223.20, 242.20, 249.00(sh), 264.20, 297.20 nm, 提示该分子中存在苯环 (-Ar) 和 α, β 不饱和羰基 (>C=O) 系统; IR 光谱亦显示有羰基吸收 (3102, 1644, 1605 cm⁻¹)、苯环吸收 (1591, 1577 cm⁻¹) 和苯并呋喃吸收 (1486, 1405, 1256, 1055 cm⁻¹); MS (m/z) 谱中 160, 132 为黄酮类化合物 RDA 裂解的特征

* 收稿日期: 2003-05-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目; 广西自然科学基金匹配项目 (9860082)

作者简介: 戴斌 (1938-), 男, 广西恭城人, 1964年毕业于北京医学院药理学系, 主任药师, 主要从事壮、瑶药的发掘整理及质量标准研究

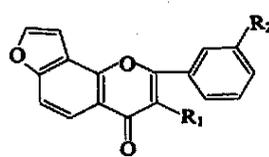
碎片离子峰,说明该化合物为一个呋喃黄酮类化合物。据不饱和度推测,该化合物应有 4个环和 9个不饱和双键,其中应有一个呋喃环。据 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据显示呋喃环应连接在 C-7, C-8位上,同时显示 8个季碳、9个叔碳和 1个伯碳,其中有 1个羰基、8个双键、6个含氧碳和 1个甲氧基 ($-\text{OCH}_3$); $^1\text{H-NMR}$ 谱显示出分子中 12个氢的信号,其中在 $\delta 6.92$ 处的单峰为呋喃黄酮环上 3位质子峰,另有 1个处于高场的单峰 (3.92) 为 3'位上甲氧基 ($-\text{OCH}_3$) 质子信号峰。在 $7.45\sim 7.49$ 处的一组多重峰包含 2个质子,它在 HMBC谱中与 C-1', C-2多键相关,故它只能是 2', 6'位质子峰,5'位上质子峰为多重峰 ($\delta 7.55$), 4'位上质子峰为二个偶合双峰 ($\delta 7.09\sim 7.11, J=8.5, 2.5\text{ Hz}$); $^1\text{H}-^1\text{H-COSY}$, HMQC及 HMBC谱的其他数据与结构相吻合。因而确定化合物III为 2-[3-甲氧基苯基]-4H呋喃 [2, 3-b]-1-苯并吡喃-4酮。

化合物IV: 黄色针状结晶, mp $182^\circ\text{C}\sim 183^\circ\text{C}$ (醋酸乙酯重结晶), MS, NMR确定其分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5$, 相对分子质量为 308, 不饱和度为 13。UV谱显示 3个吸收峰 λ_{max} : 308.4, 251.2, 208.6 nm, 提示该分子中存在苯环 ($-\text{Ar}$) 和 α, β 不饱和羰基 ($> \text{C}=\text{O}$) 系统; IR光谱亦显示有羰基吸收 ($1640, 1606\text{ cm}^{-1}$), 芳环吸收 ($1570, 1513\text{ cm}^{-1}$) 和苯骈呋喃吸收 ($1453, 1413, 1249, 1051\text{ cm}^{-1}$), 并在 $3400\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 有一较强而又宽的吸收带, 提示分子中有一酚羟基 ($-\text{OH}$); MS(m/z) 谱存在黄酮类化合物 RDA裂解的特征碎片离子峰 (160, 132), 说明该化合物为一个呋喃黄酮类化合物。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据显示呋喃环应连接在 C-7, C-8位上; $^1\text{H-NMR}$ 谱中显示分子中 12个 H的信号, 其中处于高场的单峰 $\delta 3.89$ 为黄酮骨架 3位上甲氧基质子信号峰, $\delta 3.81$ 为 B环 3'位上羟基 ($-\text{OH}$) 质子信号峰, $\delta 8.20\sim \delta 7.54$ 处的一对偶合双峰 ($J=9\text{ Hz}$) 为黄酮骨架 5, 6位上芳氢质子信号峰, $\delta 7.73, \delta 7.17$ 处的一对偶合双峰 ($J=2\text{ Hz}$) 为呋喃环上 2'', 3''位氢质子信号峰, $\delta 7.43 (J=16, 8, 8\text{ Hz}), \delta 7.85 (J=5, 2, 2\text{ Hz})$ 的一对三重峰为 5', 2'位质子峰, 4'位质子峰为二个偶合双峰 ($\delta 7.10, J=8, 2.5, 2.5\text{ Hz}$)。通过 HMQC, HMBC谱确定化合物IV的结构为 3-甲氧基-2-[3-羟基苯基]-4H呋喃 [2, 3-b]-1-苯并吡喃-4酮。

化合物III和IV的化学结构式如图 1所示

1 仪器和材料: 同文献^[2]。

2 提取与分离



III: $\text{R}_1 = \text{H}$ $\text{R}_2 = -\text{OCH}_3$

IV: $\text{R}_1 = -\text{OH}$ $\text{R}_2 = -\text{OH}$

图 1 化合物III和IV的结构

Fig. 1 Structure of compound III and IV

水罗伞粗粉 27 kg, 依次用 95%乙醇 60%乙醇 (相当药材 10倍量) 渗漉, 收集渗漉液浓缩得膏 5630 g, 悬浮于水中 (相对密度 1.1~1.2), 依次用石油醚 ($60^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$, A) 氯仿 (B) 正丁醇 (C) 萃取, 回收溶剂后分别得到提取物 A (498 g), B (172 g), C (274 g) 通过抗炎、镇痛、镇静及益智药效学试验, 对小鼠学习记忆有一定增强作用的提取物 B, 进行柱层分离。

取上述提取物 B 27 g, 用 100~200目硅胶拌和均匀后低温干燥, 研细后上硅胶柱 (湿法装柱), 用氯仿-氯仿-甲醇梯度洗脱, 收集到 147个组份, TLC检识合并斑点相同组份, 分别从 22~34, 51~55和 60~69组份, 经反复柱色谱和薄层分离制备和多次重结晶纯化, 分离得到化合物III~V。

3 结构鉴定

3.1 化合物III: 无色针状结晶, mp $170^\circ\text{C}\sim 171^\circ\text{C}$ (丙酮重结晶), 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$, 相对分子质量为 292.0736 不饱和度为 13, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 223.20, 242.20, 249.00 (Sh), 264.20 和 297.20 IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3102, 2990, 1644, 1605 ($> \text{C}=\text{O}$), 1591, 1577 ($-\text{Ar}$), 1486, 1452, 1405, 1275, 1256, 1145, 1068, 1055 (benzofuran), 755, 815 EI-MS m/z (%): 292 (M^+ , 82), 264 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 23), 161 ($\text{M}^+ - \text{H} - \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CH}$, 25), 160 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CH}$, RDA, 100), 132 (160 - CO, 45), 104 (160 - CO - CO, 15), 76, 41 $^1\text{H-NMR}$ δ_{H} (CDCl_3): 8.18 (1H, d, $J_{5,6} = 8.5\text{ Hz}$, H-5), 7.78 (1H, d, $J_{2',3'} = 2.5\text{ Hz}$, H-2''), 7.57 (1H, dd, $J_{5,6} = 8.5\text{ Hz}$, $J_{6,3'} = 0.5\text{ Hz}$, H-6), 7.55 (1H, m, H-5'), 7.45~7.49 (2H, m, H-2', 6'), 7.22 (1H, d, $J_{3'',2''} = 1.5\text{ Hz}$, H-3''), 7.10 (1H, dd, $J_{4',5'} = 8.5\text{ Hz}$, $J_{4',2'} = J_{4',6'} = 2.5\text{ Hz}$, H-4'), 6.92 (1H, s, H-3), 3.92 (3H, s, -OCH₃) $^{13}\text{C-NMR}$ δ_{C} : 163.2 (C-2), 107.7 (C-3), 178.2 (C-4), 121.7 (C-5), 110.5 (C-6), 158.6 (C-7), 117.2 (C-8), 151.0 (C-9), 118.9 (C-10), 145.9 (C-2''), 104.2 (C-3''), 132.9 (C-1'), 130.3 (C-2'), 112.0 (C-6'), 160.1 (C-3'), 118.8 (C-5'), 117.1 (C-4'), 55.5 (C-3-OCH₃)。结合二维 $^1\text{H}-^1\text{H-COSY}$ HMBC和 HMQC谱确定了化合物的结构。

3.2 化合物IV:黄色针状结晶, mp 182 °C~ 183 °C (醋酸乙酯重结晶), 分子式为 C₁₈H₁₂O₅, 相对分子质量为 308 不饱和度为 13 UV λ_{max} nm 308.4, 251.2, 208.6 IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1 640, 1 606(> C=O), 1 570, 1 513 (-Ar), 1 453, 1 413, 1 375, 1 249, 1 209, 1 051 (benzofuran), 3 400~ 2 900 cm⁻¹ (-OH). MS m/z (%): 307(M⁺ - H, 100), 308(M⁺, 95), 266(M⁺ + H, CH₃-CO, 15), 279(M⁺ - H - CO, 23), 160(M⁺ - HO phC≡OCH₃, RDA, 55), 132(160 - CO, 25), 121, 116, 105, 76, 44 ¹H-NMR δ_H: 8.20(1H, d, J_{5,6}= 9 Hz, H-5), 7.54(1H, d, J_{5,6}= 9 Hz, H-6), 7.73(1H, d, J_{2',3''}= 2 Hz, H-2''), 7.17(1H, dd, J_{2',3''}= 2 Hz, J_{3'',6'}= 1.5 Hz, H-3''), 7.85(1H, t, J_{2',6'}= 5 Hz, J_{2',4'}= 2 Hz, H-2'), 7.65(1H, d, J_{5',6'}= 8 Hz, H-6'), 7.43(1H, t, J_{5',6'}= J_{5',4'}= 8 Hz, H-5'), 7.10(1H, dd, J_{4',5'}= 8 Hz, J_{4',6'}= J_{4',2'}= 2.5 Hz, H-4'), 3.89(3H, s, 3-OCH₃), 3.81(1H, s, 3'-OH) ¹³C-NMR (CDCl₃) δ_C: 155.3(C-2), 141.8(C-3), 175.6(C-4), 121.8(C-5), 110.2(C-6), 158.3(C-7), 117.0(C-8), 150.1(C-9), 120.2(C-10), 145.8(C-2''), 104.3(C-3''), 131.9(C-1'), 129.9(C-2'), 118.4(C-6'), 156.1(C-3'), 119.4(C-

5'), 115.7(C-4'), 60.3(C₃-OCH₃, C_{3'}-OH). 结合 HMBC和 HMQC谱确定了化合物的结构

3.3 化合物V:淡黄色方晶, mp 182 °C~ 183 °C, EI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR确定其分子式为 C₁₈H₁₂O₄, 相对分子质量为 292, 不饱和度为 13 碳谱与氢谱数据与文献^[4,5]报道的水黄皮根素一致

致谢: 中国医学科学院药物研究所国家药物及代谢产物分析中心测定 MS, NMR波谱。

References

[1] Zhou Z, Wei Z Q, Li Z Q, et al. Study on the extract of Shuiluosan (*Fordia cauliflora*) to influence learning memory [J]. *Guangxi J Tradit Chin Med* (广西中医药), 2003, 26 (2): 47-48.
 [2] Dai B, Qin C C, Dai X D, et al. Chemical components of dried root Shuiluosan (*Fordia cauliflora*) I [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 3(1): 21-22.
 [3] Dai X D, Yang D A, Dai B, et al. Chemical components of Shuiluosan (*Fordia cauliflora*) II [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(5): 401-402.
 [4] Talapatra S K, Maillik A K, Talapatra B. Carbon-13-NMR spectra of angular and linear furanoflavones [J]. *J Indian Chem Soc*, 1982, 8 534-535.
 [5] Talapatra S K, Mallik A K, Talapatra B. Isopongaglabol and 6-methoxyisopongaglabol, two new hydrofuranoflavones from *Pongania glabra* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21 761-766.

大豆胚芽中新异黄酮化合物的研究

徐德平¹, 肖 凯², 谷文英¹, 甯霖^{1*}

(1. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214036 2 第二军医大学 海医系, 上海 200433)

摘要: 目的 分离鉴定大豆胚芽中异黄酮的组成 方法 利用柱色谱技术从大豆胚芽中分离异黄酮, 利用 MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 鉴定得到的异黄酮化合物的结构 结果 分离到两个新异黄酮化合物, 这 2 个异黄酮化合物互为同分异构体, 相对分子质量为 564, 经鉴定为 6''β-D-阿拉伯糖 染料木素葡萄糖苷(I), 6''β-D-木糖 染料木素葡萄糖苷(II) 结论 这两个化合物在大豆中为首次分离到, 也是两个新化合物

关键词: 大豆胚芽; 异黄酮; 结构鉴定

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)12-1065-03

Isolation of a new isoflavone from soybean germ

XU De-ping¹, XIAO Kai², GU Wen-ying¹, DING Xiao-lin¹

(1. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. Department of Navy Medicine, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

Abstract Object To separate and characterize the chemical constituents of soybean germ. Methods Column chromatogram, MS spectroscopy, and nuclear magnetic resonance spectroscopy were employed.

* 收稿日期: 2003-03-24

作者简介: 徐德平(1965-), 男, 安徽宣城人, 博士后, 从事天然产物化学研究。