

three species of *Rhododendron* [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14(5-6): 1448-1450.

- [4] Isao K, Akiko M. Isolation of an insect-antifeedant, phloretin 4'-O- β D-glucopyranoside, by rotation locular counter-current chromatography and determination of its preferred conformation in solution by nuclear magnetic resonance analysis [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(9):

3817-3820.

- [5] El-Naggar S F, El-Feraly F S, Foos J S, *et al.* Flavonoids from the leaves of *Kalmia latifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1980, 43(6): 739-751.
- [6] M Izu M, Hiroyuki K, Toshiyuki T, *et al.* Phenolic constituents from seeds of *Coptis japonica* var. *dissecta* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(7): 2071-2074.

无毒棉花籽中黄酮苷化学成分的研究

袁珊琴, 杨 明, 赵毅民*

(军事医学科学院毒物药物研究所, 北京 100850)

无毒棉花籽为农作物棉花(锦葵科 *Malvaceae*, 棉属 *Cossypium* L.) 经选育得到的含低量棉酚的变种棉花的种子^[1]。文献曾报道无毒棉花籽的水提物有较强的 5HT 受体结合活性^[2]。为寻找生物活性成分, 笔者对无毒棉花籽进行了化学成分的研究。采用聚酰胺色谱技术的分离方法, 从中分得 4 个黄酮苷, 经光谱数据鉴定, 分别为山柰酚-3-O- β D-芹菜糖-(1 $\rightarrow$ 2)-[α L-鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)]- β D-葡萄糖苷(I)、槲皮素-3-O- β D-芹菜糖-(1 $\rightarrow$ 2)-[α L-鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)]- β D-葡萄糖苷(II)、山柰酚-3-O- β D-芹菜糖-(1 $\rightarrow$ 2)-[α L-鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)]- β D-葡萄糖苷(III)及槲皮素-3-O- β 芹菜糖-(1 $\rightarrow$ 2)- β D-葡萄糖苷(IV)。其中化合物 III 为山柰酚型黄酮苷, 为首次从该属植物中分得。

化合物 III: 淡黄色粉末, mp 168~170, [α]_D²⁵ -39 (c, 0.18, H₂O), Mg-HCl 反应呈阳性, III 按文献酸水解后^[2], 在纤维素 TLC 上检出有葡萄糖。UV (MeOH) 在 266.5 nm (log ϵ 4.28), 348.9 nm (log ϵ 4.19) 处有强吸收, 具有 3-O-取代黄酮醇特征^[3]。(+)ESIMS 给出 m/z : 581 (M+H), 确定其相对分子质量为 580, 结合元素分析, 确定其分子式为 C₂₆H₂₈O₁₅, 分子不饱和度为 13。MS/MS 谱中有 287、449、133、115 碎片峰, 其中强碎片峰 287 为苷元信号, 结合¹H-NMR 和¹³C-NMR 谱中苷元数据, 推定其苷元为山柰酚, 再结合 UV 光谱数据推定 III 为 3-O-取代的山柰酚^[2,4,5]。MS 碎片峰 449 (M+H-132), 133 (132+H) 及 115 (133-H₂O) 表明, III 分子中含 1 个五碳糖, 且该糖位于糖链末端^[6], 提示该分子中的苷元及五碳糖分别与葡萄糖相连。将 III 的¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据中糖环上的端基碳、氢信

号与文献值比较^[2,7], 表明两个糖分别为 β D-葡萄糖及 β D-芹菜糖。

通过 HMBC 谱进一步确定了 III 分子内糖的连接方式。HMBC 数据显示, 葡萄糖端基氢信号 (δ . 62) 与苷元 3 位碳 (δ 132.70) 相关; 芹菜糖端基氢质子信号 (δ . 35) 与葡萄糖 2 位碳 (δ 77.05) 相关, 表明芹菜糖连接在葡萄糖的 2 位, 而葡萄糖的端基与苷元 3-O-位相连。至此确定了 III 的结构为山柰酚-3-O- β D-芹菜糖 (1 $\rightarrow$ 2)- β D 葡萄糖苷, 其化学结构式见图 1。

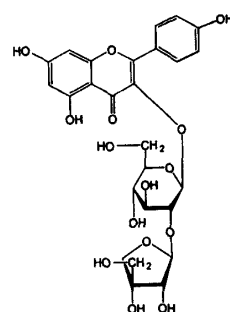


图 1 化合物 III 化学结构

Fig. 1 Chemical structure of compound III

综合分析 III 的 GCOSY (¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C COSY 和 HMBC 谱, 得出 III 的¹H-NMR、¹³C-NMR 信号全部归属(表 1), 与推定的结构相符。将以上光谱数据与文献报道的山柰酚-3-O- β D-芹菜糖-(1 $\rightarrow$ 2)-[α L-鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)]- β D-葡萄糖苷对照, 两者完全相符^[7]。

1 仪器与试剂

熔点用 RY-1 型熔点测定仪测定, 温度计未加校正。比旋度用 PE-243B 型旋光计测定, 紫外光谱用 Cintra-20 型紫外可见光谱仪测定, 甲醇为溶剂。核磁共振用 NOVA-600 型仪测定, DM SO-d₆ 为溶剂, TMS 为内标。质谱用 API-3000 质谱仪测定。柱色谱所用聚酰胺(60~90 目)为江苏临江试剂

* 收稿日期: 2004-04-14

基金项目: “十五”国家重大科技专项课题(2002 AA 2 Z3131)

化工厂生产。聚酰胺-6 薄层板为浙江黄岩四季青生化材料厂产品。AB-8 大孔树脂为天津南开大学化工厂产品。

2 提取与分离

无毒棉籽粉用 50% 乙醇渗滤, 提取物用 AB-8 大孔树脂吸附, 50% 乙醇洗脱, 得到总黄酮苷, 经聚酰胺(60~90 目)柱色谱分离, 以 35% 乙醇洗脱, 按色带接收后用聚酰胺-6 TLC 检测洗脱成分, 合并成 5 部分, 取第 2 至第 4 部分再分别以上述聚酰胺柱色谱分离, 以 98% 乙醇洗脱, 按色带接收, 依据 TLC 检测结果合并, 分别得到化合物 I~IV。

3 鉴定

化合物 I: 淡黄色粉末, HCl-Mg 反应显阳性。ESIMS、UV、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献

中山柰酚-3-O- βD -芹菜糖-(1 $\rightarrow$ 2)-[αL -鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)]- βD -葡萄糖苷相一致^[2]。

化合物 II: 黄色粉末, HCl-Mg 反应显阳性。ESIMS、UV、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与槲皮素-3-O- βD -芹菜糖-(1 $\rightarrow$ 2)-[αL -鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)]- βD -葡萄糖苷相符^[2]。

化合物 III: 淡黄色粉末, mp 168~170 $^{\circ}\text{C}$ 。[α]_D²⁵ -39 $^{\circ}\text{C}$ (0.18, H₂O), HCl-Mg 反应显阳性。元素分析: C₂₆H₂₈O₁₅ (%): C 53.74, H 4.88, O 41.41; 计算值(%): C 53.79, H 4.87, O 41.37。UV λ_{max} nm: 266.5 (log ϵ 4.28), 348.9 (log ϵ 4.19)。(+) ESIMS: 581 (M+H), 603 (M+Na), 449, 287, 133, 115。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及 HMBC 谱数据及归属见表 1。

化合物 IV: 黄色粉末, HCl-Mg 反应呈阳性。

表 1 化合物 III 的 NMR 数据

Table 1 NMR data of compound III

名称	No.	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$	H-H	HMBC
山柰	2	155.53(C)			8.07(2',6')
	3	132.70(C)			5.62(G ₁)
	4	177.36(C)			
	5	161.20(C)			6.19(6)
	6	98.54(CH)	6.19(1H, d, J = 2 Hz)		6.43(8)
	7	163.96(C)			6.19(6), 6.43(8)
	8	93.51(CH)	6.43(1H, d, J = 2 Hz)		6.19(6)
	9	156.22(C)			6.43(8)
	10	103.94(C)			6.19(6), 6.43(8)
	1'	120.87(C)			6.87(3',5')
	2,6'	130.79(CH)	8.07(2H, d, J = 9 Hz)	6.87(3',5')	8.07(2',6')
	3,5'	115.04(CH)	6.87(2H, d, J = 9 Hz)	8.07(2',6')	6.87(3',5')
	4'	159.88(C)			8.07(2',6'), 6.87(3',5')
葡萄糖	1	98.33(CH)	5.62(1H, d, J = 7.3 Hz)	3.43(2)	3.39(glc-3)
	2	77.05(CH)	3.43(1H, m)	3.39(3)	5.35(ap i-1), 5.62(glc-1)
					3.06(glc-4), 3.39(glc-3)
	3	77.02(CH)	3.39(1H, d, J = 5 Hz)	3.06(4)	3.06(glc-4, 5), 5.62(glc-1), 3.34(glc-2)
	4	70.16(CH)	3.06(1H, m)	3.06(5)	3.39(glc-3), 3.06(glc-5)
	5	77.40(CH)	3.06(1H, m)	3.27(6)	3.06(glc-4), 3.39(glc-3)
芹菜糖	6	60.62(CH ₂)	3.52(1H, dd, J = 10, 4 Hz)	3.27(6)	3.27, 3.52(glc-6)
			3.27(1H, m)	3.06(5)	
				3.27(6)	
	1	108.63(CH)	5.35(1H, d, J = 2 Hz)	3.80(2)	3.43(glc-2)
	2	76.07(CH)	3.80(1H, d, J = 4 Hz)	5.35(1)	3.36, 3.41(ap i-5)
	3	79.17(C)		3.82(4)	3.48(ap i-4)
	4	73.82(CH ₂)	3.48(1H, d, J = 9 Hz)	3.48(4)	5.35(ap i-1), 3.80(ap i-2)
			3.82(1H, d, J = 9 Hz)		
	5	64.10(CH ₂)	3.41(1H, m)	3.41(5)	3.82, 3.48(ap i-4)
			3.36(1H, d, J = 7 Hz)	3.36(5)	

ESIMS、UV、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与槲皮素-3-O- βD -芹菜糖-(1 $\rightarrow$ 2)- βD -葡萄糖苷相符^[2]。

致谢: 旋光、核磁由本院仪器中心代测; 质谱和紫外由本室郭继芬、杨郁分别代测; 无毒棉籽购于河北农学院, 经本室马其云等鉴定; 徐锐、张爱军参与部分实验。

References

- [1] Hendricks J D, Sinnhuber R O, Loveland P M, et al. Hepatocarcinogenicity of glandless cottonseeds and cottonseed oil to rainbow trout (*Salmo gairdnerii*) [J]. Science, 1980, 208(18): 309-310.
- [2] Zhang Q J, Yang M, Zhao Y M, et al. Isolation and sturcture identification of flavonol glycosides from glandless cottonseeds [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2001, 36(11): 827-831.

- [3] Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences. *The Handbook of Flavonoids Identification* (黄酮类化合物鉴定手册) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1981.
- [4] Yu D Q, Yang J S. *The Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [J]. Vol 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [5] Ahmad B, Hamburger M, Gupta M P, et al. Flavonol glycosides from *Monnina sylvatica* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(11): 3781-3784.
- [6] Maciej S. Application of mass spectrometry of identification and structural studies of flavonoid glycosides [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54(3): 237-256.
- [7] Hamburger M, Gupta M, Hostettmann K. Flavonol glycoside from *Securidaca diversifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(11): 2689-2692.

苦马豆根和茎中化学成分的研究

李占林¹, 芦晓燕², 孟大利¹, 李 锐^{1*}

(1. 沈阳药科大学 天然药物化学研究室, 辽宁 沈阳 110016; 2. 灵素科研开发有限公司, 北京 100089)

苦马豆 *Sphaerophysa salsula* (Pall.) DC. 为豆科苦马豆属多年生草本植物, 主要分布于中亚和我国西北地区。苦马豆性微苦、平, 有补肾、利尿、消肿及固精等功效。马忠俊等^[1]从其根、茎乙醇提取物氯仿萃取物中分离得到一些黄酮类成分。笔者以反复硅胶柱色谱等手段从其根、茎乙醇提取物正丁醇萃取物中分离得到6个化合物, 根据理化性质和波谱分析, 分别鉴定为: 4', 7-二羟基-3'-甲氧基异黄酮(I)、芒柄花素(II)、4', 7-二羟基-3'-甲氧基异黄酮-7-O- β D-吡喃葡萄糖苷(III)、水杨酸(IV)、异香草酸(V)、2-甲基苯甲酸(VI)。

1 仪器和材料

Yanaco MP-S₃ 型显微熔点测定仪(温度计未校正)。Bruker ARX-300 型核磁共振仪(TMS 为内标)。所用柱色谱和薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产。所用试剂均为AR级。

苦马豆于2000年8月采集于内蒙古自治区呼和浩特市郊, 由内蒙古自治区药品检验所主任药师康双龙鉴定为 *S. salsula* (Pall.) DC.。

2 提取与分离

苦马豆干燥根、茎 15.0 kg, 粉碎后以8倍量95%乙醇回流提取3次, 每次2 h, 得乙醇提取物1500 g, 溶于5 L热水中, 依次以石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得正丁醇萃取物130 g, 取100 g进行硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 分离得到化合物I~VI。

3 结构鉴定

化合物I: 无色针晶, mp 238~240。SrCl₂ 反应阴性, Emerson 反应阴性, 示无邻二酚羟基存在且

羟基对位有取代。¹H-NMR (300 MHz, DM SO-d₆) δ 8.29 (1H, s, H-2), 7.98 (1H, d, J = 8.7 Hz), 6.94 (1H, dd, J = 8.7, 1.8 Hz), 6.87 (1H, d, J = 1.8 Hz), 7.07 (1H, br. s, H-6), 6.96 (2H, br. s, H-2', 5'), 3.80 (3H, s, OCH₃)。以上理化性质和数据与文献报道一致^[2], 故鉴定化合物I为4', 7-二羟基-3'-甲氧基异黄酮。

化合物II: 无色针晶, mp 260~262。°¹H-NMR (300 MHz, DM SO-d₆) δ 8.34 (1H, s, H-2), 7.97 (1H, d, J = 8.7 Hz), 6.94 (1H, dd, J = 8.7, 2.1 Hz), 6.88 (1H, d, J = 2.1 Hz), 7.51 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.99 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 3.79 (3H, s, OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物II为芒柄花素。

化合物III: 白色粉末, mp 230~232。°Molish 反应阳性, Emerson 反应阴性。酸水解检出D-葡萄糖。¹H-NMR (300 MHz, DM SO-d₆) δ 8.38 (1H, s, H-2), 8.05 (1H, d, J = 8.9 Hz), 7.14 (1H, dd, J = 8.9, 2.1 Hz), 7.23 (1H, d, J = 2.1 Hz), 7.09 (1H, br. s, H-6), 6.96 (1H, br. s, H-2', 5'), 5.09 (1H, d, J = 7.1 Hz, H-1'), 3.80 (3H, s, OCH₃)。以上理化性质和数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物III为4', 7-二羟基-3'-甲氧基异黄酮-7-O- β D-吡喃葡萄糖苷。

化合物IV: 无色针晶, mp 133~134。°溴甲酚绿反应阳性, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性。¹H-NMR (300 MHz, DM SO-d₆) δ 7.78 (1H, dd, J = 7.8, 1.6 Hz, H-6), 7.47 (1H, ddd, J = 7.8, 7.8, 1.6 Hz, H-4), 6.91 (1H, m, H-3), 6.88 (1H, m, H-5)。¹³C-NMR (75 MHz, DM SO-d₆) δ 171.8, 113.9,

* 收稿日期: 2004-03-18

作者简介: 李占林(1980-), 男, 河南焦作人, 硕士研究生。