

- [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 铎^{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()、芒柄花素()、4',7-二羟基-3'-甲氧基异黄酮-7-O- β -D-吡喃葡萄糖苷()、水杨酸()、异香草酸()、2-甲基苯甲酸()。

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 1 500 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 ~。

3 结构鉴定

化合物 : 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, DMSO-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], 故鉴定化合物为 4',7-二羟基-3'-甲氧基异黄酮。

化合物 : 无色针晶。mp 260~262。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-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], 故鉴定化合物为芒柄花素。

化合物 : 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, DMSO-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 : 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, DMSO-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, DMSO-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。

161.3、116.9、135.1、118.8、130.2。以上数据与 Sadtler 标准光谱一致,故鉴定化合物 为水杨酸。

化合物 :白色针晶。mp 250~252。溴甲酚绿反应阳性,三氯化铁-铁氰化钾反应阳性。Emerson 反应阳性,示羟基对位无取代。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ 7.44(1H, br. s), 7.42(1H, d, $J=8.7$ Hz), 6.83(1H, d, $J=8.7$ Hz), 3.80(3H, s, OCH_3)。以上理化性质和数据与文献报道一致^[5],故鉴定化合物 为异香草酸。

化合物 :无色针晶。mp 105~107。溴甲酚绿反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ 13.93(1H, s, COOH), 8.44(1H, br. d, $J=8.1$ Hz, H-6), 7.99(1H, br. d, $J=7.0$ Hz, H-4), 7.26(1H, m, H-3), 6.93(1H, m, H-5), 2.05(3H, s, Ar-CH_3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO-d_6) δ : 167.7、118.1、140.9、130.0、131.3、130.0、121.1、25.2。以上数据

与 Sadtler 标准光谱一致,故鉴定化合物 为 2-甲基苯甲酸。

致谢:NMR 由本校核磁测试中心李文、沙沂老师测定。

References:

- [1] Ma Z J, Meng D L, Li X, *et al.* Study on the chemical constituents from the roots and stems of *Sphaerophysa salsula* (Pall.) DC. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2003, 20(2): 104-106.
- [2] Wang Y L, Chen W M, Li G Y. The chemical constituents of *Caragana jubata* (Pall.) Poir. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1986, 17(8): 344-346.
- [3] Cai L N, Zhang R Y, Wang B, *et al.* Studies on the chemical constituents of *Glycyrrhiza pallidiflora* Maxim. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1992, 27(10): 748-751.
- [4] Hirakkura K, Morita M, Nakajima K, *et al.* Phenolic glycosides from the root of *Oueraria lobata* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(5): 921-928.
- [5] Xie J B, Li P. Studies on phenolic acids from *Ilex purpurea* Hassk. [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2002, 33(1): 76-77.

柿叶化学成分的研究()

陈 光¹, 贾澎云², 徐绥绪³, 张荣庆^{1*}

(1. 清华大学 生命科学与技术系, 北京 100084; 2. 承德颈复康药业有限公司, 河北 承德 067000;

3. 沈阳药科大学 天然药物化学系, 辽宁 沈阳 110016)

柿叶为柿科柿属植物柿 *Diospyros kaki* L. 的新鲜或干燥叶, 其入药始见于明《滇南本草》记载“经霜叶敷臙疮”, 《本草再新》记载用于“治咳嗽吐血, 止渴生津”。主要用于止血、降压、治疗冠心病、心绞痛及胃溃疡出血、肺结核出血、功能性子宫出血等内脏出血病症^[1]。其化学成分较复杂, 主要含有黄酮、三萜、酚类等化合物^[2]。前报^[3]由柿叶中分离得到 5 个三萜化合物, 本实验利用液-液萃取法、硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、反相高效液相色谱等手段, 又从中分离得到 14 个化合物, 分别为: 日柳穿鱼苷 A (linarionoside A,), linarionoside B (), α -香树脂醇(), β -香树脂醇(), 羽扇豆醇(), 乌苏酸(), 马尾柴酸(barbinervic acid (), 野蔷薇苷(), 胡萝卜苷(), β -谷甾醇(), 原儿茶酸(), 苯甲酸(), 对羟基苯甲酸(), 丁二酸()。其中, 、 、 、 为首次从该属植物中分

离得到, 、 、 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

熔点用 Yanaco 熔点测定仪测定(温度未校正)。红外光谱用 Bruker IFS 55 型光谱仪测定。ESI-MS 用 VG7070E 型质谱仪测定。ESI-MS 用 Finnigan LCQ LC-MS 联用仪测定。1D 和 2D-NMR 用 Bruker-ARX-300 型核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标。柱色谱用硅胶(100~140 目和 200~300 目), 薄层色谱用硅胶 H、硅胶 G 和 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品。所用试剂为沈阳化学试剂厂产品, 均为分析纯。HPLC 用日产 LC-10A 制备型 HPLC 色谱仪。色谱柱为美国 Alltech 公司的 ODS 色谱柱(22 mm $\times$ 250 mm, 10 μm)。柿叶于 1998 年秋季采自河北省邢台市郊区, 经许春泉和孙启时教授鉴定为柿叶 *D. kaki* L.。

2 提取与分离

* 收稿日期: 2004-04-16

作者简介: 陈 光(1974-), 男, 辽宁沈阳人, 博士, 研究方向为天然产物。

Tel: (010) 62772900 E-mail: g-chen@mail. tsinghua. edu. cn

* 通讯作者 Tel: (010) 62772900 E-mail: rqzhng@tsinghua. edu. cn