

## 贵州产白刺花种子的化学成分研究

陈青<sup>1,2</sup>, 杨小生<sup>1\*</sup>, 朱海燕<sup>1</sup>, 郝小江<sup>1</sup>, 宋宝安<sup>2</sup>

(1. 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 贵州大学精细化工中心, 贵州 贵阳 550025)

白刺花 *Sophora davidii* Franch. Kom. Ex-parol. 系豆科槐属植物, 为野生落叶灌木。主要分布于我国西南地区及河北、陕西及广西等省, 在贵州分布较广, 资源丰富。其根、茎、叶、花及果实具有清热解毒、凉血止血等功效。民间用于治疗咽喉肿痛、肺热咳嗽、热证出血等证<sup>[1]</sup>。在贵州, 苗族常用其果实治疗肠胃疾病。该植物中含有香叶木素、7, 3', 4'-三羟基黄酮、7, 3'-二羟基-4'-甲氧基黄酮、槐果碱、槐胺碱、苦参碱、槐定碱、氧化槐果碱及氧化苦参碱等<sup>[2~6]</sup>。为系统地研究其有效成分, 合理开发使用药用资源, 笔者对贵州产白刺花种子乙醇提取物的醋酸乙酯部分进行了分离和鉴定, 共得到 9 个化合物, 分别鉴定为高丽槐素(I)、7-羟基-3', 4'-亚甲基二氧异黄酮(II)、7, 3', 4'-三羟基黄酮(III)、7, 3'-二羟基-4'-甲氧基黄酮(IV)、香叶木素(V)、毛蕊异黄酮(VI)、红车轴草苷(VII)、β-谷甾醇(VIII)和胡萝卜苷(K)。其中, 化合物 I、II、VI~IX 为首次从该植物中分离得到, 化合物 VI 为首次从该槐属植物中得到。

### 1 仪器与材料

熔点用 X-4 数字显微熔点仪(北京泰克仪器有限公司)测定; 美国 Varian INOVA-400 型核磁共振波谱仪(TMS 内标); 美国 HP 公司 MS5973 型质谱仪; 薄层色谱、柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工集团产品。

植物样品采自贵州省安顺, 经贵阳中医学院陈德媛教授鉴定。

### 2 分离与提取

取白刺花干燥果实 6 kg, 粉碎, 75% 乙醇加热回流提取 3 次, 减压回收乙醇至干, 得浸膏。浸膏分散于水中, 依次以醋酸乙酯、正丁醇萃取, 萃取液分别减压浓缩。其中醋酸乙酯部分(27 g)经硅胶柱色谱分离, 分别用石油醚-醋酸乙酯(20:1→1:1)、氯仿-丙酮(20:1→1:1)、氯仿-甲醇(20:1→1:1)梯度洗脱。洗脱物经反复分离纯化, 重结晶, 得到化

合物 I (110 mg)、II (41 mg)、III (204 mg)、IV (28 mg)、V (400 mg)、VI (18 mg)、VII (22 mg)、VIII (60 mg) 和 IX (45 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶(甲醇), mp 175~176 °C。化合物 I 的 EI-MS、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 光谱均与文献报道的数据<sup>[3,4]</sup>一致, 确定该化合物为高丽槐素。

化合物 II: 白色晶体(丙酮), mp 174~175.5 °C。EI-MS  $m/z$ : 282 ( $M^+$ ), 281, 146, 126, 112。<sup>1</sup>H-NMR (pyridine- $d_6$ )  $\delta$ : 8.42 (1H, d,  $J=8.8$  Hz, H-5), 8.20 (1H, s, H-2), 7.47 (1H, d,  $J=1.6$  Hz, H-2'), 7.21 (1H, d,  $J=12.8, 1.2$  Hz, H-6), 7.10 (1H, d,  $J=1.6$  Hz, H-8), 6.96 (1H, d,  $J=8$  Hz, H-5'), 5.96 (2H, s, -O-CH<sub>2</sub>-O-)。以上光谱数据与文献报道的赝荭黄酮的数值<sup>[5]</sup>一致, 其结构为 7-羟基-3', 4'-亚甲基二氧异黄酮。

化合物 III: 深黄色结晶(甲醇), mp 325~326.5 °C。EI-MS  $m/z$ : 270 ( $M^+$ ), 242, 213, 137, 121。<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.85 (1H, d,  $J=8.8$  Hz, H-5), 7.38 (2H, t,  $J=8.2$  Hz, H-2', 6'), 6.91, 6.89, 6.87 (3H, m,  $J=9.2, 2, 2.4$  Hz, H-5', 8, 6), 6.60 (1H, s, H-3)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)  $\delta$ : 162.7 (C-2), 104.6 (C-3), 176.4 (C-4), 126.6 (C-5), 113.2 (C-6), 162.7 (C-7), 102.5 (C-8), 157.5 (C-9), 116.2 (C-10), 122.2 (C-1'), 114.9 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.2 (C-4'), 116.1 (C-5'), 118.7 (C-6')。以上理化数据及波谱数据与文献报道数据<sup>[6]</sup>一致, 确定其结构为 7, 3', 4'-三羟基黄酮。

化合物 IV: 淡黄色针晶(甲醇), mp 249~251 °C。EI-MS  $m/z$ : 284 ( $M^+$ ), 269, 241, 213, 148, 137。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.85 (1H, d,  $J=8.8$  Hz, H-5), 7.52 (1H, dd,  $J=8.8, 2.4$  Hz, H-6'), 7.41 (1H, d,  $J=2$  Hz, H-2'), 7.06 (1H, d,  $J=8.8$  Hz, H-5'), 6.94 (1H, d,  $J=2$  Hz, H-8), 6.90 (1H, dd,  $J=8.8, 3$

收稿日期: 2005-11-15

基金项目: 国家中医药管理局中医药留学回国人员科技活动择优资助课题(国中医药科 2003LHR21 号)

作者简介: 陈青(1974-), 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室与贵州大学联合培养在读博士生。

\* 通讯作者 杨小生 Tel: (0851)3805459 E-mail: yang\_xiao\_sheng@yahoo.com

Hz, H-6), 6.68 (1H, s, H-3), 3.84 (3H, s, OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ: 162.7 (C-2), 146.8 (C-3), 176.3 (C-4), 126.6 (C-5), 112.2 (C-6), 162.3 (C-7), 102.5 (C-8), 157.4 (C-9), 116.2 (C-10), 123.7 (C-1'), 112.8 (C-2'), 146.8 (C-3'), 150.8 (C-4'), 114.9 (C-5'), 118.4 (C-6')。以上理化数据及波谱数据与文献报道数据<sup>[6]</sup>一致, 确定其结构为 7, 3'-二羟基-4'-甲氧基黄酮。

化合物 V: 黄色粉末 (甲醇), mp 246~247.5 °C。EI-MS *m/z*: 300 (M<sup>+</sup>), 257, 153, 148。 <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 7.53 (1H, dd, *J* = 8.8, 2 Hz, H-6'), 7.41 (1H, dd, *J* = 2 Hz, H-2'), 7.07 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.74 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, *J* = 3 Hz, H-6), 3.85 (3H, s, OCH<sub>3</sub>)。以上理化数据及波谱数据与文献报道数据<sup>[6]</sup>一致, 确定其结构为香叶木素。

化合物 VI: 白色针晶 (甲醇), mp 200~202 °C。EI-MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 数据与文献报道<sup>[7,8]</sup>一致, 确定其结构为毛蕊异黄酮。

化合物 VII: 白色针晶 (甲醇), mp 140~141.5 °C。EI-MS *m/z*: 284 (M<sup>+</sup>), 267, 162, 134。 <sup>1</sup>H-NMR (Pyridine-d<sub>6</sub>) δ: 7.50 (1H, dd, *J* = 9.2, 3.2 Hz, H-6), 7.07 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.85 (1H, s, H-2'), 6.68 (1H, s, H-5'), 5.93 (2H, d, *J* = 10.8 Hz, -O-CH<sub>2</sub>-O-), 5.66 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 5.52 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-4), 4.23 (1H, dd, *J* = 10.8, 4.8 Hz, H-3), 3.68 (1H, m, H-2b), 3.48 (1H, m, H-2a)。 <sup>13</sup>C-NMR (Pyridine-d<sub>6</sub>) δ: 66.7 (C-2), 40.6 (C-3), 79.0 (C-4), 132.5 (C-5), 111.1 (C-6), 159.8 (C-7), 105.2 (C-8), 157.2 (C-9), 114.7 (C-10), 118.7 (C-1'), 105.6 (C-2'), 142.2 (C-3'), 148.6 (C-4'), 94.0 (C-5'), 154.8 (C-6'), 102.0 (-O-CH<sub>2</sub>-O-),

101.8 (C-1''), 74.9 (C-2''), 78.5 (C-3''), 71.1 (C-4''), 78.8 (C-5''), 62.2 (C-6'')。以上数据与红车轴草苷的数据<sup>[4]</sup>一致, 故确定该化合物为红车轴草苷。

化合物 VIII: 白色针晶 (醋酸乙酯), mp 140~141 °C。EI-MS, <sup>1</sup>H-NMR 数据与 β-谷甾醇的数据<sup>[9]</sup>一致, 故确定该化合物为 β-谷甾醇。

化合物 IX: 白色粉末 (甲醇), mp 200~202 °C。理化数据及波谱数据与文献有萝卜苷的数据<sup>[10]</sup>一致, 确定其结构为胡萝卜苷。

致谢: 核磁共振波谱数据和质谱数据由贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室仪器组提供

References:

[1] Editorial Board of Chinese Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.

[2] Wang X K, Li J S, Wei L X, et al. Studies on the alkaloid constituents in the seeds of *Sophora viciifolia* Hance [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1995, 20(3): 168-169.

[3] Li D, Zhou H J, Gao H Y, et al. Study on the chemical of *Sophora flavescens* Ait [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2004, 21(5): 346-348.

[4] Deng Y H, Xue K P, Zhang W, et al. Chemical study on *Sophora tonkinensis* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2005, 17(2): 172-174.

[5] Wang R, Gen P W. Study on the chemical constituents of *Millettia dielsiana* Harms ex Diels [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1990, 21(8): 389-340.

[6] Wang X K, Li J S, Wei L X, et al. Study on the flavone constituents in the seeds of *Sophora viciifolia* Hance [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1996, 21(3): 165-166.

[7] Hai L Q, Zhang Q Y, Liang H, et al. Studies on chemical constituents of *Hedysarum polybotrys* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 2003, 38(8): 592-595.

[8] Cui Y J, Liu P, Chen R Y. Studies on chemical constituents of *Spatholobus suberectus* Dunn. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 2002, 37(10): 784-787.

[9] Yang Y S, He L, Song A X, et al. Study on the chemical constituents of *Tibetan medicine Chrysosplenium nudicaule* Bunge [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2004, 16(4): 294-296.

[10] Ye W C, Zhao S X, Shen Y L, et al. Studies on the chemical constituents from *Anemone anhuisensis* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1990, 21(3): 139-141.

蔓生白薇的化学成分研究

郑兆广<sup>1,2</sup>, 张卫东<sup>2,3</sup>, 柳润辉<sup>2</sup>, 张川<sup>2</sup>, 孔令义<sup>1\*</sup>

(1. 中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009; 2. 第二军医大学药学院, 上海 200433; 3. 上海交通大学药学院, 上海 200300)

白薇为萝藦科鹅绒藤属植物直立白薇 *Cynanchum atratum* Bunge 或蔓生白薇 *C. versicolor*

收稿日期: 2005-09-13

基金项目: 上海市科技发展资金项目 (04DZ19842)

作者简介: 郑兆广 (1980-), 男, 广东阳春市人, 中国药科大学 2003 级天然药物化学专业在读硕士。

Tel: (021)25074441 E-mail: dzhg168@sina.com

\* 通讯作者 孔令义 Tel: (025)5391289 E-mail: lykong@jlonline.com