

- [2] Miyase T, Sano M, Yoshino K, *et al.* Antioxidants from *Lepedez a homoloba* () [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52: 311-319.
- [3] Maximov O B, Kulesh N I, Stepanenko L S, *et al.* New prenylated isoflavanones and other constituents of *Lepedez a bicolor* [J]. *Fitoterapia*, 2004, 75: 96-98.
- [4] Miyase T, Sano M, Nakai H, *et al.* Antioxidants from *Lepedez a homoloba* () [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52: 303-310.
- [5] 王 威, 闫喜英, 王永奇, 等. 胡枝子属植物化学成分及药理活性研究进展 [J]. 中草药, 2000, 31(2): 144-146.
- [6] 王永奇, 吕 琳, 姜 妍, 等. 绒毛胡枝子的化学成分研究 [J]. 中草药, 1992, 23(2): 63-65.
- [7] 王永奇, 吕 琳, 姜 妍, 等. 兴安胡枝子化学成分的研究 [J]. 中草药, 1992, 23(7): 341-343.
- [8] 申文吉, 李景荣, 丁南开, 等. 大叶胡枝子化学成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 1991, 22(3): 148-149.
- [9] 刘兴宽, 郁建平, 古练权. 贵州金丝桃中黄酮类成分研究 [J]. 中药材, 2005, 28(10): 893-894.
- [10] 李崇前, 张国林, 张成刚. 苦竹叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2004, 35(7): 737-739.
- [11] 斯建勇, 陈迪华, 常 琪, 等. 泉七化学成分研究 [J]. 药学报, 1994, 29(2): 158-160.
- [12] 陈全斌, 杨建香, 程忠泉, 等. 罗汉果叶黄酮甙的分离与结构鉴定 [J]. 广西科学, 2006, 13(1): 35-36, 42.
- [13] Bertrand A, Olivier D. Quercetin (= 2-(3, 4-Dihydroxyphenyl)-3, 5, 7-trihydroxy-4H-1-benzopyran-4-one) glycosides and sulfates: chemical synthesis, complexation, and antioxidant properties [J]. *Helv Chim Acta*, 2001, 84: 1133-1156.
- [14] 王开金, 陈烈忠, 李 宁, 等. 加拿大一枝黄花黄酮类成分及抗氧化与自由基消除活性研究 [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(7): 493-496.

大叶白蜡树种子化学成分研究¹

肖正华¹, 蔡玉鑫², 阿依别克·马力克²

(1. 四川理工学院 化学系, 四川 自贡 643000; 2. 新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

木樨科 *Fraxinus americana* L.

var. *juglandifolia* Rehd., 又名亚生(维吾尔语), 为城市绿化树种, 全新疆均有分布。其皮(秦皮)苦, 寒, 清热燥湿, 收敛; 其种子辛, 温, 镇静安神, 为常用维吾尔医药^[1]。国内外对秦皮化学成分的研究较深入, 但对其种子的研究, 未见报道。为了弄清其种子的药理活性成分, 笔者对其进行了较系统地研究。从 90% 乙醇提取物中分离出 13 个化合物。经理化常数检测, 标准品对照, 文献比较和波谱学等方法鉴定为: 七叶苷()、七叶内酯()、槲皮素()、槲皮素-3-O- β -D-半乳糖苷()、木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷()、黄芩素()、4'-羟基汉黄芩素()、丁香苷()、 β -谷甾醇()、胡萝卜苷()、熊果酸()、(+)-儿茶素()、没食子酸()。化合物 ~ 、 、 、 均为首次从该属植物中分得。

1 仪器和材料

实验材料(种子)由新疆大学阿依别克·马力克副教授从新疆维吾尔民族医院药房购得并鉴定, 标本现存于新疆大学有机化学实验室。日本 Yanaco MP-S3 型熔点仪(温度计未校正); Yarian Inova-400 超导核磁共振仪(TMS 为内标); HP1100LC-MS(ESI)型质谱仪; Bruker Equinox 55FT-IR (KBr 压片)红外光谱仪; Perkin-Elmer λ mda17UV/VIS 型紫外光谱仪。薄层和柱色谱用硅胶

系青岛海洋化工厂产品; 所用试剂均为分析纯。

2 提取和分离

取大叶白蜡树种子 0.5 kg, 粉碎, 用 90% 乙醇渗漉, 减压浓缩至适量, 加水分散, 冷置。滤液依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇抽提, 得石油醚提取物 8.5 g、氯仿提取物 34 g、醋酸乙酯提取物 19 g、正丁醇提取物 21.5 g。各部分上硅胶柱(100~200 目)反复分离, 制备色谱, 甲醇反复重结晶。氯仿部分用石油醚-醋酸乙酯洗脱, 得化合物 、 、 ; 正丁醇部分用氯仿-甲醇洗脱得化合物 、 、 , 其余化合物由醋酸乙酯部分用氯仿-甲醇、醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱而得。

3 结构鉴定

化合物 : 无色针状结晶(甲醇), mp 269~270 , 紫外灯光(365 nm)下呈蓝色荧光, 异羟肟酸铁反应呈红色, 根据 UV、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据及文献对照^[2], 确定化合物 为七叶内酯。

化合物 : 白色针晶(甲醇), mp 213~215 , 紫外灯光(365 nm)下呈天蓝色荧光, 其分子式、mp、UV、IR、TLC 的 R_f 值与对照品一致, 故确定为七叶苷。

化合物 : 黄色晶体(醋酸乙酯), mp 313~315 , 紫外灯光(365 nm)下显黄绿色荧光, Mg-HCl 反应呈阳性, 浓硫酸反应呈黄色。其 TLC 的 R_f

¹ 收稿日期: 2007-04-16

作者简介: 肖正华(1969-), 男, 四川富顺人, 讲师, 研究方向为天然药物化学。 E-mail: xiaozhenghua 2005@126.com

值、UV 和 IR 与对照品基本一致,故确定为槲皮素。

化合物 : 浅黄色晶体(甲醇), mp 246~248 ; 紫外灯光(365 nm)下显黄色荧光, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 浓硫酸反应呈黄色, Molish 反应呈阳性, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 257, 269, 299, 362; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 500~3 200(OH), 1 665(C=O), 1 560, 1 510(芳香烃双键), 1 095, 1 030(葡萄糖 C-O-C); EI-MS m/z : 302(100); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 7.66(1H, dd, J = 8.5, 2.2 Hz, H-6), 7.52(1H, d, J = 2.2 Hz, H-2), 6.81(1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.40(1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.20(1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.37(1H, d, J = 7.7 Hz, Gal-H-1), 3.29~3.64(6H, m, 半乳糖基质子); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 156.3(C-2), 133.5(C-3), 177.5(C-4), 161.2(C-5), 98.7(C-6), 164.1(C-7), 93.5(C-8), 156.2(C-9), 103.9(C-10), 121.1(C-1), 115.2(C-2), 144.8(C-3), 148.5(C-4), 115.9(C-5), 122.0(C-6), 101.8(Gal-C-1), 71.2(Gal-C-2), 73.2(Gal-C-3), 67.9(Gal-C-4), 75.8(Gal-C-5), 60.1(Gal-C-6); 以上数据与文献报道一致^[3,4], 确定化合物 为槲皮素-3-*O*- β -D-半乳糖苷。

化合物 : 黄色粉末(甲醇), mp 252~254 。 Mg-HCl 反应呈阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 483, 3 447, 1 656, 1 607, 1 566, 1 498, 1 273, 1 177, 1 086, 1 030, 839。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 255, 268 (sh), 348。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 7.47(1H, d, J = 2.3 Hz, H-2), 7.44(1H, dd, J = 2.2, 8.2 Hz, H-6), 6.91(1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.81(1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.75(1H, s, H-3), 6.46(1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.07(1H, d, J = 7.2 Hz, H-1)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DM-SO- d_6) δ : 1 820(C-4), 164.6(C-2), 163.1(C-7), 161.2(C-5), 157.1(C-9), 150.0(C-4), 145.8(C-3), 121.5(C-1), 119.3(C-6), 116.1(C-5), 113.6(C-2), 105.4(C-10), 103.3(C-3), 99.7(C-6), 94.8(C-8), 100.0(C-1), 77.2(C-3), 76.5(C-5), 73.2(C-2), 69.7(C-4), 60.7(C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定为木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 : 黄色针状结晶(氯仿-甲醇), mp 273~275 。 Mg-HCl 反应呈樱红色, Molish 反应呈阴性。ESI-MS、UV、IR、NMR 及 Rf 值均与对照品基本一致,故化合物 可推定为黄芩素。

化合物 : 淡黄色针状晶体(甲醇), mp 299~301 。 Mg-HCl 反应呈紫红色, 与 FeCl₃ 试剂反应

呈绿色。ESI-MS、UV、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 波谱数据与文献比较^[6,7], 确定化合物 为4'-羟基汉黄芩素。

化合物 : 白色针晶, mp 188~190 , 相对分子质量 372, 分子式 C₁₇H₂₄O₉, 经理化检测 and 对照品 Rf 值对照, 参照文献报道^[8]确定为丁香苷。

化合物 : 白色片状结晶, mp 137~139 (氯仿-甲醇), 与对照品混合, 熔点不下降, 且 IR 谱重合。经 TLC 多体系检测, Rf 值与对照品一致, 确定为 β -谷甾醇。

化合物 : 白色粉末, mp 304~305 (甲醇), Liebermann-Burchard 反应呈紫红色, Molish 反应呈阳性。化合物与对照品混合, 熔点不下降, IR 谱重合。TLC 检测, Rf 值基本一致, 确定为胡萝卜苷。

化合物 : 无色针状结晶(甲醇), mp 256~257 , Liebermann-Burchard 反应显紫红色。MS、IR、Rf 值与对照品基本一致, 故确定化合物 为熊果酸。

化合物 : 白色粉末(丙酮), 香草醛盐酸反应呈阳性, mp 93~96 ; UV、IR、EI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道一致^[9], 确定化合物 为(+)-儿茶素。

化合物 : 无色针状结晶(丙酮), mp 236~238 , FeCl₃ 反应呈深蓝色, UV、IR、EI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献报道一致^[10], 确定化合物 为没食子酸。

参考文献:

- [1] 新疆维吾尔自治区卫生厅. 新疆中草药 [M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1975.
- [2] 堵年生, 盛 萍, 热娜·卡娜木, 等. 复方天山董菜颗粒化学对照品的研究 [J]. 新疆医科大学学报, 2003, 26(6): 575-576.
- [3] 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室. 黄酮体化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [4] 张 莉, 阿依别克·马力克. 糙叶酸模化学成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(6): 829-830.
- [5] 周雷宏, 袁久荣. 中华苦菜化学成分的研究 [J]. 中草药, 1996, 27(5): 267-268.
- [6] Iinuma M, TanaKa T, Iwashima K, *et al.* Synthesis of flavones by the use of isopropyl as a protective group [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1984, 104(6): 691-694.
- [7] Tomimimori T, Miyaichi Y, Ki Z H, on the flavonoid constituents from the roots of *Scuteuaria baicalensis* Georgi [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1982, 102(4): 388-391.
- [8] 魏秀丽, 杨春华, 梁敬钰. 中药秦皮的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2005, 3(4): 228-230.
- [9] Yoshiki K, Hiroyuki I, Keiko Y, *et al.* Tannins and related compounds C . Occurrence of enantiomeric proanthocyanides in the Leguminosae plants, *Cassia fistula* L. and *C. javarica* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(4): 888-893.
- [10] 孙达旺. 植物单宁化学 [J]. 北京: 中国林业出版社, 1992.