

洋紫荆的化学成分研究

梁 蒙^{1,2}, 王亚凤¹, 李小梅¹, 何瑞杰¹, 谢桃结³, 阳丙媛¹, 朱鸿杰³, 黄永林^{1*}

1. 广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所, 广西植物功能物质与资源持续利用重点实验室, 广西 桂林 541006

2. 桂林医学院药学院, 广西 桂林 541004

3. 柳州市园林科学研究所, 广西 柳州 545005

摘要:目的 对洋紫荆 *Bauhinia variegata* 的化学成分进行研究。方法 综合利用 Sephadex LH-20、Chromatorex C₁₈、Diaion HP20SS 等柱色谱分离技术进行分离纯化, 并综合应用 HR-ESI-MS、NMR、ECD 等多种波谱方法鉴定化合物结构。结果 从洋紫荆花的甲醇提取物中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为 4,6-二羟基亚环己基乙腈-8-β-D-葡萄糖苷 (1)、L-色氨酸 (2)、咖啡酸甲酯 (3)、对羟基苯甲酸 β-D-吡喃葡萄糖苷 (4)、山柰酚-3-O-α-L-鼠李糖苷 (5)、山柰酚-3-O-β-芸香苷 (6)、山柰酚-5-O-[α-L-鼠李糖基-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷] (7)、kaempferol 3-O-β-glucopyranosyl (1→2)[α-rhamnopyranosyl(1→6)]-β-glucopyranoside (8)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为蝙蝠葛甙 G, 化合物 2~6、8 为首次从洋紫荆中分离得到。

关键词: 洋紫荆; 生物碱; 蝙蝠葛甙 G; 咖啡酸甲酯; 山柰酚-3-O-α-L-鼠李糖苷; 山柰酚-3-O-β-芸香苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2023)14-4427-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.14.003

Chemical constituents from *Bauhinia variegata*

LIANG Meng^{1, 2}, WANG Ya-feng¹, LI Xiao-mei¹, HE Rui-jie¹, XIE Tao-jie³, YANG Bing-yuan¹, ZHU Hong-jie³, HUANG Yong-lin¹

1. Guangxi Key Laboratory of Plant Functional Phytochemicals and Sustainable Utilization, Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, China

2. Guilin Medical University, School of Pharmacy, Guilin 541004, China

3. Liuzhou Institute of Gardening, Liuzhou 545005, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Bauhinia variegata*. **Methods** The methanol extract of flowers of *B. variegata* was isolated and purified by column chromatographies with Sephadex LH-20, Chromatorex C₁₈, Diaion HP20SS. And their structures were identified by various spectroscopic methods, such as HR-ESI-MS, NMR, ECD, et al. **Results** A total of eight compounds were isolated from the extract of flowers of *B. variegata*. Their structures were identified as 4,6-dihydroxycyclohexylideneacetonitrile-8-β-D-glucoside (1), L-tryptophan (2), methyl caffeate (3), p-hydroxybenzoyl-β-D-glucopyranoside (4), kaempferol-3-O-α-L-rhamnoside (5), kaempferol-3-O-β-rutidine (6), kaempferol-5-O-[α-L-rhamnosyl-(1→6)-β-D-glucuronoside] (7), kaempferol 3-O-β-glucopyranosyl(1→2)[α-rhamnopyranosyl(1→6)]-β-glucopyranoside (8). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named menisdaurin G. Compounds 2—6 and 8 were obtained from the plant for the first time.

Key words: *Bauhinia variegata* L.; alkaloids; menisdaurin G; methyl caffeate; kaempferol-3-O-α-L-rhamnoside; kaempferol-3-O-β-rutidine

洋紫荆 *Bauhinia variegata* L. 为豆科羊蹄甲属植物。羊蹄甲属植物全世界约 600 种, 遍布于世界热带地区, 我国有 40 种、4 亚种、11 变种, 主产南

部和西南部^[1-2]。洋紫荆因花大而艳丽, 在许多城市作为绿化树种大量栽种^[3-4]。在民间, 洋紫荆的根、茎皮、叶和花均有悠久的民间药用历史, 茎皮可以

收稿日期: 2023-03-16

基金项目: 柳州市科技攻关项目 (2019B0801b006); 国家自然科学基金项目 (82060764); 广西科学院基本科研业务费项目 (CQZ-C-1901); 桂林市创新平台与人才计划项目 (20210102-3)

作者简介: 梁 蒙, 硕士研究生。E-mail: 532226735@qq.com

*通信作者: 黄永林, 研究员, 博士, 研究方向为天然产物化学及开发利用研究。E-mail: hyl@gxib.cn

用于治疗消化不良和急性肠胃炎,花具有清热解毒、止咳平喘、消炎等功效^[5],洋紫荆花又名老白花,云南普洱当地人常采食老白花^[6]。目前,对于洋紫荆花的化学成分研究相对较少,仅有廖云等^[6]对洋紫荆花的化学成分进行了研究,共分离鉴定了 8 个化合物,以及本课题组对洋紫荆的化学成分进行了研究,共分离鉴定了 14 个化合物,并对部分化合物的酪氨酸酶抑制活性进行了测试,发现原儿茶酸、咖啡酸具有较好的酪氨酸酶抑制活性^[7]。为了更进一步掌握洋紫荆花的物质基础,为其开发利用提供技术支撑,本实验对洋紫荆花的甲醇提取物部位进行了化学成分研究,从中分离鉴定了 8 个化合物,分别为 4,6-二羟基亚环己基乙腈-8-β-D-葡萄糖苷(4,6-dihydroxycyclohexylideneacetonitrile-8-β-D-glucoside, **1**)、L-色氨酸(L-tryptophan, **2**)、咖啡酸甲酯(methyl caffeate, **3**)、对羟基苯甲酸-β-D-吡喃葡萄糖酯苷(*p*-hydroxybenzoyl-β-D-glucopyranoside, **4**)、山柰酚-3-O-α-L-鼠李糖苷(kaempferol-3-O-α-L-rhamnoside, **5**)、山柰酚-3-O-β-芸香苷(kaempferol-3-O-β-rutidine, **6**)、山柰酚-5-O-[α-L-鼠李糖基-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷](kaempferol-5-O-[α-L-rhamnol-(1→6)-β-D-glucuronoside], **7**)、山柰酚-3-O-β-葡萄糖基(1→2)[α-鼠李糖基(1→6)]-β-葡萄糖苷(kaempferol 3-O-β-glucopyranosyl(1→2)[α-rhamnopyranosyl(1→6)]-β-glucopyranoside, **8**)。化合物 **2**~**6**、**8** 均为首次从洋紫荆中分离得到,其中化合物 **1** 为新化合物,命名为蝙蝠葛甾苷 G。

1 仪器与试剂

Brucker Avance 500 MHz 超导核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); LC-MS/IT-TOF 液相色谱-质谱仪(日本岛津公司); CA-1111 型冷却水循环(东京理化公司); EYELAN-1300 型旋转蒸发仪(东京理化公司);自动接收仪(日本 Advantec 公司);BS400S 型精密电子天平(上海菁海仪器有限公司);电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);Sephadex LH-20(25~100 μm; GE Healthcare Bio-Science AB, Uppsala, 瑞士); Chromatorex C₁₈(Fuji Silysia Chemical 公司, 日本); Diaion HP20SS (Mistubishi Chemical, Tokyo, 日本); MCI gel CHP 20P (75~150 μm; Mitsubishi Chemical, Tokyo, 日本); GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶(Merck KGaA, 德国);所用试剂甲醇、乙腈等均为分析纯(AR),水为纯净水。

洋紫荆花于 2020 年 3 月采自广西柳州市,经柳州市园林科学研究所刘思高级工程师鉴定为洋紫荆 *B. variegata* L.的花,凭证样品(20200318A)存放于广西植物功能物质研究与资源持续利用重点实验室。

2 提取与分离

取新鲜洋紫荆花 33.1 kg,纯甲醇室温浸提 3 次,每次 5 d,提取液滤过后合并,减压浓缩得到洋紫荆花浸膏 1 344.9 g。洋紫荆花浸膏加水溶解后用石油醚反复萃取至无色,水溶液部分经 Diaion HP20SS 柱色谱(10 cm×65 cm)分离,甲醇-水(0→100%,每 10%为 1 梯度,每梯度 500 mL)为洗脱剂梯度洗脱,得到 Fr. 1~7 共 7 个组份。Fr. 3(17.7 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,甲醇-水(0→100%,每 10%为 1 梯度)为洗脱剂梯度洗脱,得到 8 个组份 Fr. 3.1~3.8。Fr. 3.1(4.7 g)经 Diaion HP20SS 柱色谱分离,甲醇-水(0→80%,每 10%为 1 梯度)为洗脱剂梯度洗脱得到化合物 **1**(43 mg)。Fr. 4(63.7 g)经 MCI 色谱柱分离,甲醇-水(0→100%,每 10%为 1 梯度)为洗脱剂梯度洗脱,得到 Fr. 4.1~4.5 共 5 个组份。Fr. 4.2(7.5 g)经 Chromatorex C₁₈、Diaion HP20SS 柱色谱分离,甲醇-水(0→80%,每 10%为 1 梯度)为洗脱剂梯度洗脱得到化合物 **8**(28 mg)。Fr. 4.3(3.4 g)经 Chromatorex C₁₈、Diaion HP20SS 柱色谱分离,甲醇-水(0→100%,每 10%为 1 梯度)为洗脱剂梯度洗脱、Sephadex LH-20 柱色谱分离,乙醇-水(100%→0,每 10%为 1 梯度)为洗脱剂梯度洗脱分离纯化得到化合物 **2**(78 mg)、**4**(22 mg)。Fr. 7(4.2 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,甲醇-水(0→100%,每 10%为 1 梯度)为洗脱剂梯度洗脱,得到 Fr. 7.1~7.3 共 3 个组份。Fr. 7.1(2.5 g)经 Diaion HP20SS、Sephadex LH-20 柱色谱分离,甲醇-水(0→100%,每 10%为 1 梯度)为洗脱剂梯度洗脱,经过 TLC 检测,分别合并相同流分得到化合物 **3**(32 mg)、**5**(34 mg)。Fr. 7.3(0.4 g)经 Diaion HP20SS 柱色谱分离,甲醇-水(0→100%,每 10%为 1 梯度)为洗脱剂梯度洗脱,经过 TLC 检测,分别合并相同流分得到化合物 **6**(42 mg)、**7**(42 mg)。

3 糖绝对构型的确定

参照 Tanaka 等^[8]的方法对化合物 **1** 中糖的绝对构型进行确定。精确称取样品 1.0 mg,加入 0.6 mL 0.5 mol/L 盐酸,在 90 °C 下反应 2 h 使其充分水解,加入阴离子交换树脂 IRA 400 调至中性,过滤除去树脂,将滤液减压浓缩后真空干燥,向滤液残渣中

加入含有 1.0 mg *L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐的吡啶溶液 0.2 mL, 在 60 °C 下反应 1 h, 再向反应物中加入含有 1.0 mg 邻甲苯异硫氰酸酯的吡啶溶液 0.2 mL, 于 60 °C 下反应 1 h, 即得到样品中糖部分的衍生物, 糖标准品以相同条件衍生化。分别取相同体积的样品糖部分的衍生物与对照品衍生物, 在柱温箱温度 40 °C 下, 以 25% 乙腈-水作为流动相, 254 nm 作为检测波长, 0.8 mL/min 的体积流量于高效液相色谱进行分析, 通过对比保留时间, 确定糖的绝对构型。

4 计算 ECD

对化合物 **1** 的 ECD 计算实验包括构象分析、计算和图谱拟合 3 个步骤。首先利用 ChemDraw 3D 对化合物进行能量最小化操作, 得到初始构象; 接着采用 Spartan's 10 软件进行优势构象搜索, 选取玻尔兹曼-总体大于 5% 的构象进行 ECD 计算, 然后利用 CPCM 极化导体计算模型对 MeOH 中 B3LYP/6-31+g (d, p) 水平的构象进行初始优化; 采用时间依赖密度泛函理论 (TD-DFT) 对化合物 **18b** 的所有构象在 B3LYP/6-311+g (d, p) 水平在 MeOH 中进行 ECD 的理论计算, 共计算了 50 种激发态的旋转强度, 再使用程序 SpecDis 1.6 (维尔茨堡大学, 德国) 和 GraphPad Prism 5 (加利福尼亚大学圣迭戈分校, 美国) 从偶极长旋转强度中应用 $\sigma = 0.3$ eV 的高斯带形状生成 ECD 光谱图, 生成图谱与化合物的实验图谱比较, 确定化合物的绝对构型。

5 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, 易溶于甲醇; 根据高分辨率质谱 HR-ESI-MS 显示分子离子峰为 m/z : 376.124 4 [$M+HCOO$] $^-$ (计算值 376.124 9), 化合物分子式为 $C_{14}H_{21}NO_8$, 不饱和度为 5。化合物 **1** 的 ^{13}C -NMR 谱显示出特征性的 α , β -不饱和丁腈信号 [δ_C 117.5 (C-1)]^[9]。在化合物 **1** 的 1H -和 ^{13}C -NMR 谱中显示 1 个六碳糖并通过 β -糖苷键连接到苷元上 [δ_H 4.35 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'); δ_C 104.3 (C-1'), 77.9 (C-2'), 77.4 (C-3'), 74.6 (C-4'), 71.1 (C-5'), 62.2 (C-6')]. 通过衍生化反应, 将化合物 **1** 糖部分的衍生物与 *D*-葡萄糖标准品衍生物通过高效液相色谱检测, 出峰时间一致 ($t_R = 18.76$ min), 从而确定化合物中葡萄糖的绝对构型为 *D* 构型。在化合物的 1H -NMR 中, 除糖基外, 还存在 3 个次甲基氢信号 δ_H 4.82 (1H, m, H-4), 4.14 (1H, m, H-6), 4.91 (1H, m,

H-8), 2 个亚甲基氢信号 δ_H 2.16 (1H, brd, $J = 11.8$ Hz, H-5a), 1.56 (1H, brt, $J = 11.8$ Hz, H-5b), 2.26 (1H, brd, $J = 14.9$ Hz, H-7a), 1.77 (1H, brd, $J = 14.9$ Hz, H-7b), 通过 1H - 1H COSY 及 HSQC 谱图分析可知, C-4 至 C-8 的连接方式为 $-CH(O)-CH_2-CH(O)-CH_2-CH(O)-$ 。剩下的次甲基信号 [δ_H 5.56 (1H, s, H-2), δ_C 92.7 (C-2)] 和季碳 [δ_C 169.5 (C-32)] 类似于 menisdaurin 的氰乙烯基^[10]。经与文献对比, 化合物 **1** 与从木榄属木榄植物中分离得到的 menisdaurin D 核磁共振数据非常相似, 与化合物 menisdaurin D 相比, 化合物 **1** 少了 1 个亚甲基质子信号, 多了 1 个连氧次甲基碳氢信号 [δ_C 66.5 (C-4), δ_H 4.82 (1H, m, H-4)], 推测该化合物可能为 menisdaurin D 中的亚甲基被氧化成连氧次甲基, HMBC 谱图中显示 H-2 与 [δ_C 169.5 (C-3)、 δ_C 66.5 (C-4) 和 δ_C 78.5 (C-8)] 之间存在显著的长程偶联, 确定了 4 位亚甲基被氧化成连氧次甲基, 以及 β -不饱和腈的位置。

最终化合物 **1** 的结构借助于二维 NMR 技术进行了确定, 见图 1。在 HMBC 图谱中可以观察到 H-1' (δ_H 4.35) 与 C-8 (δ_C 78.5)、H-8 (δ_H 4.91) 与 C-1' (δ_C 104.3)/C-2 (δ_C 92.7)/C-3 (δ_C 169.5)/C-6 (δ_C 67.2)/C-7 (δ_C 38.2)、H-2 (δ_H 5.56) 与 C-1 (δ_C 117.5)/C-3 (δ_C 169.5)/C-4 (δ_C 66.5)/C-8 (δ_C 78.5)、H-4 (δ_H 4.82) 与 C-2 (δ_C 92.7)/C-3 (δ_C 169.5)/C-5 (δ_C 44.5) 远程相关, 提示化合物的平面结构见图 1。

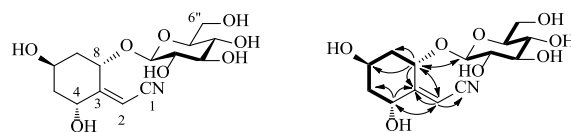


图 1 化合物 **1** 的结构及关键 HMBC (→) 和 1H - 1H COSY (—) 相关图谱

Fig. 1 Chemical structure, key HMBC (H→C) and 1H - 1H COSY (—) correlations of compound **1**

在 NOESY 谱图中发现 H-4、H-6 和 H-8 相互间均存在 NOE 相关信号, 说明 H-4、H-6 和 H-8 在同侧, 进一步通过计算 ECD 的方法, 确定化合物 **1** 的绝对构型为 4*R*, 6*S*, 8*S* (图 2)。最终化合物 **1** 的结构鉴定为 4,6-二羟基亚环己基乙腈-8- β -*D*-葡萄糖苷 (图 1), 经 Sci-finder 检索为 1 个新化合物, 命名为蝙蝠葛氰苷 G。核磁数据见表 1。

化合物 **2**: 白色结晶 (甲醇); 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.08 (1H, s, NH), 7.58 (1H, d, $J = 8.0$

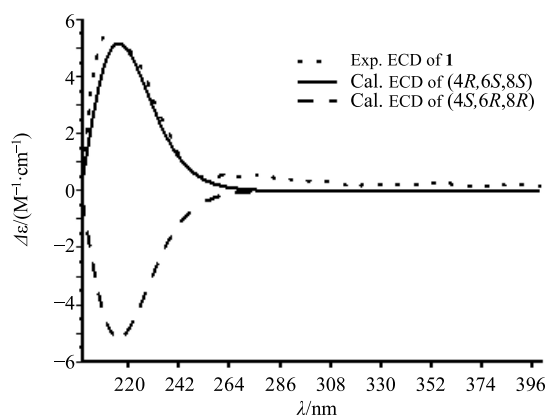


图 2 化合物 1 的实验 ECD 和计算 ECD 图谱

Fig. 2 Experimental and calculated ECD spectra of compound 1

表 1 化合物 1 的 ^1H -NMR (500 MHz) 和 ^{13}C -NMR (125 MHz) 数据 (CD_3OD)Table 1 ^1H -NMR (500 MHz) and ^{13}C -NMR (125 MHz) data of compound 1 (CD_3OD)

碳位	δ_{H}	δ_{C}
1		117.5
2	5.56 (1H, s)	92.7
3		169.5
4	4.82 (1H, m)	66.5
5	2.16 (1H, brd, $J = 11.8$ Hz) 1.56 (1H, brt, $J = 11.8$ Hz)	44.5
6	4.14 (1H, m)	67.2
7	2.26 (1H, brd, $J = 14.9$ Hz) 1.77 (1H, brd, $J = 14.9$ Hz)	38.2
8	4.91 (1H, m)	78.5
Glu-1'	4.35 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	104.3
2'	3.16 (1H, m)	74.6
3'	3.31 (1H, m)	77.4
4'	3.30 (1H, m)	71.1
5'	3.19 (1H, m)	77.9
6'	3.77 (1H, d, $J = 11.8$ Hz) 3.64 (1H, dd, $J = 11.8, 4.3$ Hz)	62.2

Hz, H-4), 7.35 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 7.24 (1H, s, H-2), 7.06 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-6), 6.96 (1H, t, $J = 7.6$ Hz, H-5), 3.51 (1H, dd, $J = 4.0, 8.7$ Hz, H-11), 3.31 (1H, dd, $J = 4.0, 15.0$ Hz, H-10a), 2.99 (1H, dd, $J = 8.7, 15.0$ Hz, H-10b); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 124.3 (C-2), 109.5 (C-3), 118.3 (C-4), 118.5 (C-5), 120.9 (C-6), 111.4 (C-7), 136.4 (C-8), 127.4 (C-9),

27.1 (C-10), 54.8 (C-11), 170.6 (COOH)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 鉴定化合物 2 为 *L*-色氨酸。

化合物 3: 白色针晶(甲醇); ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.52 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.03 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.94 (1H, dd, $J = 2.0, 8.2$ Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.24 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 3.75 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 127.7 (C-1), 115.1 (C-2), 146.8 (C-3), 149.5 (C-4), 122.9 (C-5), 116.5 (C-6), 146.9 (C-7), 114.8 (C-8), 169.8 (C-9), 52.0 ($-\text{OCH}_3$)。与文献报道对照基本一致^[12-13], 故鉴定化合物 3 为咖啡酸甲酯。

化合物 4: 白色无定形粉末; ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.04 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2, 6), 6.99 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3, 5), 5.69 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-1'), 3.87 (1H, dd, $J = 2.1, 12.1$ Hz, H-6'a), 3.86 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.71 (1H, dd, $J = 4.9, 12.1$ Hz, H-6'b), 3.42~3.52 (4H, m, H-2'~5'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 167.5 (C-1), 114.9 (2C, C-2, 6), 133.1 (2C, C-3, 5), 122.7 (C-4), 96.0 (C-1'), 74.0 (C-2'), 78.0 (C-3'), 71.1 (C-4'), 78.7 (C-5'), 62.3 (C-6'), 166.7 ($-\text{COO}$)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 鉴定化合物 4 为对羟基苯甲酸 β -D-吡喃葡萄糖酯苷。

化合物 5: 浅黄色无定形粉末; ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.76 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.39 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-1''), 4.25 (1H, s, H-2''), 3.74 (1H, m, H-3''), 3.33~3.35 (2H, m, H-4'', 5''), 0.94 (3H, d, $J = 5.8$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 158.5 (C-2), 136.2 (C-3), 179.5 (C-4), 161.5 (C-5), 99.8 (C-6), 165.8 (C-7), 94.7 (C-8), 163.1 (C-9), 105.9 (C-10), 122.6 (C-1'), 131.9 (2C, C-2', 6'), 116.5 (2C, C-3', 5'), 159.2 (C-4'), 103.4 (C-1''), 71.9 (C-2''), 72.2 (C-3''), 73.2 (C-4''), 72 (C-5''), 17.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[15], 鉴定化合物 5 为山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物 6: 浅黄无定形粉末; ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.10 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.05 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.54 (1H, brs, H-1''), 1.14 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ :

158.5 (C-2), 135.7 (C-3), 179.6 (C-4), 162.9 (C-5), 100.0 (C-6), 166.0 (C-7), 94.9 (C-8), 159.4 (C-9), 105.6 (C-10), 122.6 (C-1'), 132.5 (2C, C-2', 6'), 116.1 (2C, C-3', 5'), 161.5 (C-4'), 105.5 (C-1''), 75.0 (C-2''), 77.2 (C-3''), 70.1 (C-4''), 75.3 (C-5''), 67.4 (C-6''), 101.9 (C-1'''), 72.3 (C-2'''), 72 (C-3'''), 73.9 (C-4'''), 69.7 (C-5'''), 18.0 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[15], 鉴定化合物 **6** 为山柰酚-3-*O*- β -芸香苷。

化合物 **7**: 浅黄无定形粉末; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 8.07 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, dd, J = 8.9 Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, dd, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.13 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 4.54 (1H, brs, H-1'''), 1.20 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-6'''); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 159.4 (C-2), 135.5 (C-3), 179.4 (C-4), 166.0 (C-5), 100.0 (C-6), 163.0 (C-7), 94.9 (C-8), 158.5 (C-9), 105.6 (C-10), 122.6 (C-1'), 132.4 (2C, C-2', 6'), 116.1 (2C, C-3', 5'), 161.5 (C-4'), 104.6 (C-1''), 75.0 (C-2''), 78.1 (C-3''), 71.4 (C-4''), 75.7 (C-5''), 68.7 (C-6''), 101.9 (C-1'''), 72.0 (C-2'''), 72.3 (C-3'''), 73.9 (C-4'''), 69.7 (C-5'''), 17.9 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[16-17], 鉴定化合物 **7** 为山柰酚-5-*O*-[α -*L*-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷]。

化合物 **8**: 浅黄色无定形粉末; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 8.02 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.35 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1''), 4.83 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'''), 4.50 (1H, d, J = 1.4 Hz, H-1'''), 1.11 (2H, d, J = 6.5 Hz, H-6'''); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 159.3 (C-2), 134.7 (C-3), 179.3 (C-4), 162.3 (C-5), 99.9 (C-6), 165.7 (C-7), 94.9 (C-8), 158.3 (C-9), 105.6 (C-10), 122.9 (C-1'), 132.3 (2C, C-2', 6'), 116.1 (2C, C-3', 5'), 161.2 (C-4'), 101.1 (C-1''), 81.5 (C-2''), 77.7 (C-3''), 71.1 (C-4''), 76.6 (C-5''), 68.2 (C-6''), 104.1 (C-1'''), 75.1 (C-2'''), 77.6 (C-3'''), 71.3 (C-4'''), 78.1 (C-5'''), 62.4 (C-6'''), 102.0 (C-1'''), 71.9 (C-2'''), 72.2 (C-3'''), 73.8 (C-4'''), 69.6 (C-5'''), 17.8 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[18], 鉴定化合物 **8** 为 kaempferol 3-*O*- β -glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)[α -*rhamno*-pyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)]- β -glucopyranoside。

6 讨论

洋紫荆在民间药用历史悠久, 具有清热解毒、

止咳平喘、消炎等功效, 值得进行深入研究。本研究从洋紫荆花甲醇提取物中分离得到 8 个化合物, 化合物 **2~6**、**8** 均为首次从洋紫荆中分离得到, 其中化合物 **1** 为新化合物, 结构类型涉及生物碱、酚酸和黄酮类。研究为洋紫荆花的进一步开发利用奠定了基础, 同时也增加了对洋紫荆所含物质基础的认知。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] Huang P L, Sun Y, Chen H C, *et al.* Proteolytic fragments of anti-HIV and anti-tumor proteins MAP30 and GAP31 are biologically active [J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 1999, 262(3): 615-623.
- [2] Jyoti, Samant S S, Kamal K, *et al.* Diversity, distribution, indigenous uses and conservation prioritization of the economically important floristic diversity in Nadaun Block of Hamirpur District, Himachal Pradesh [J]. *Int J Biodivers Conserv*, 2014, 6(7): 522-540.
- [3] Sahu G, Gupta P K. A review on *Bauhinia variegata* Linn [J]. *Inter Rese J Pharmacy*, 2012, 3 (1): 48-51.
- [4] Singh K, Singh D, Singh V. Multidimensional uses of medicinal plant kachnar (*Bauhinia variegata* linn.) [J]. *Am J Phytomed Clin Ther*, 2016, 4: 58-72.
- [5] Katre N V. Immunogenicity of recombinant IL-2 modified by covalent attachment of polyethylene glycol [J]. *J Immunol*, 1990, 144(1): 209-213.
- [6] 廖云, 李蓉涛. 洋紫荆 (*Bauhinia variegata* L.) 花的化学成分研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2013, 25(5): 634-636.
- [7] 梁蒙, 王亚凤, 谢桃结, 等. 洋紫荆粉色花的化学成分及其酪氨酸酶抑制活性研究 [J]. *林产化学与工业*, 2022, 42(4): 68-74.
- [8] Tanaka T, Nakashima T, Ueda T, *et al.* Facile discrimination of aldose enantiomers by reversed-phase HPLC [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(6): 899-901.
- [9] Ueda K, Yasutomi K, Mori I. Structure of a new cyanoglucoside from *Ilex warburgii* Loesn. [J]. *Chem Lett*, 1983, 12(1): 149-150.
- [10] Yi X X, Deng J G, Gao C H, *et al.* Four new cyclohexylideneacetone derivatives from the hypocotyl of mangrove (*Bruguiera gymnorrhiza*) [J]. *Molecules*, 2015, 20(8): 14565-14575.
- [11] 李国强, 邓志威, 李军, 等. 海星 *Asterias rollestoni* 的化学成分研究 (英文) [J]. *中国药学: 英文版*, 2004, 13(2): 81-86.
- [12] 宋亚玲, 王红梅, 倪付勇, 等. 金银花中酚酸类成分及其抗炎活性研究 [J]. *中草药*, 2015, 46(4): 490-495.

- [13] 林建斌, 赵立春, 郭建忠, 等. 金荞麦地上部分化学成分的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(11): 1841-1844.
- [14] 尚小雅, 李冲, 张承忠, 等. 藏药五脉绿绒蒿中非生物碱成分 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(6): 468-471.
- [15] 方伟, 阮金兰, 王仲, 等. 斜方复叶耳蕨的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(6): 649-650.
- [16] Siddiqui B S, Khatoon N, Begum S, *et al.* Flavonoid and cardenolide glycosides and a pentacyclic triterpene from the leaves of *Nerium oleander* and evaluation of cytotoxicity [J]. *Phytochemistry*, 2012, 77(1): 238-244.
- [17] Kazuma K, Noda N, Suzuki M. Malonylated flavonol glycosides from the petals of *Clitoria ternatea* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(2): 229-237.
- [18] Kite G C, Veitch N C, Boalch M E, *et al.* Flavonol tetraglycosides from fruits of *Styphnolobium japonicum* (Leguminosae) and the authentication of *Fructus Sophorae* and *Flos Sophorae* [J]. *Phytochemistry*, 2009, 70(6): 785-794.

[责任编辑 王文倩]