

槐果皮中的黄酮醇及其苷类成分

唐于平^{1,2}, 王景华¹, 李延芳¹, 楼凤昌¹, 马雯^{1*}

(1. 中国药科大学, 江苏南京 210038; 2. 中国科学院上海有机化学研究所生命有机化学国家重点实验室, 上海 200032)

Flavonols and flavonol glycosides from the pericarp of *Sophora japonica* L. TANG Yu-ping^{1,2}, WANG Jing-hua¹, LI Yan-fang¹, LOU Feng-chang¹, MA Wen^{1*} (1. China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China; 2. State Key Laboratory of Bio-organic and Natural Products Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2001, 10(2): 59-60

Abstract: Four flavonol glycosides and three flavonols were isolated from the pericarp of *Sophora japonica* L. and elucidated by chemical and spectral method as kaempferol 3-O- β -rutinoside (I), rutin (II), kaempferol 3-O- β -D-glucoside (III), quercetin 3-O- β -D-glucoside (IV), kaempferol (V), quercetin (VI), isorhamnetin (VII). Among them, compounds I, IV and VII are reported in this species for the first time.

关键词: 槐; 豆科; 果皮; 黄酮醇; 黄酮醇苷

Key words: *Sophora japonica* L.; Leguminosae; pericarp; flavonols; flavonol glycosides

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 1004-0978(2001)02-0059-02

槐(*Sophora japonica* L.)又名豆槐,白槐。槐角为槐的果实,药用历史悠久,化学成分已有报道^[1-3]。作者首次对槐的果皮进行化学成分研究,从中分离得到3个黄酮醇和4个黄酮醇苷类成分,经波谱和化学方法确定了结构。其中化合物I、IV和VII为首次从该植物中分离得到。为槐角的开发利用奠定基础。

1 实验部分

1.1 药材、仪器与试剂

药材采自南京市中国药科大学本部校园内,原植物由中国药科大学龚祝南博士鉴定。熔点测定用XT4双目体视显微熔点测定仪(温度未经校正);红外光谱测定用 Nicolet Impact 410型红外光谱仪;核磁共振谱用 Bruker ACF-400型核磁共振仪;ESI-MS测定使用 HP1100型质谱仪(LC/MSD System, ESI Mode)。Sephadex LH-20为 Pharmacia公司产品进口分装,薄层层析及柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂生产,其余试剂一般为分析纯。

1.2 提取与分离

取干燥槐果皮 7.8 kg,碾碎,经工业乙醇回流提取得总浸膏,依次用石油醚、氯仿和正丁醇萃取,取正丁醇部分的浸膏,湿法上样于20倍量的硅胶(200~300 mesh, III)柱上,用氯仿-甲醇梯度洗脱,所得混合物经硅胶柱反复层析,用 Sephadex LH-20柱纯化,得化合物I(25 mg)、II(45 mg)、III(72 mg)、IV(26 mg)、V(120 mg)、VI(48 mg)和VII(30 mg)。

1.3 结构鉴定

化合物I 黄色粉末,mp 170~172°C,盐酸-镁粉反应粉红色,浓硫酸反应呈黄色,Molish反应呈阳性。化合物经酸水解,产物通过 HPTLC 鉴定有山奈酚,通过 PC 鉴定有 D-葡萄糖和 L-鼠李糖;UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 266, 348; IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹):

3416, 1660, 1489, 1360, 1289, 1180, 1067, 1012, 970, 837; ESI-MS (m/z): 593 (M-H)⁻。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 12.58(1H, s, 5-OH), 10.89(1H, s, 7-OH), 10.16(1H, s, 4'-OH), 7.99(2H, d, J = 8.8 Hz, 2'-H and 6'-H), 6.88(2H, d, J = 8.8 Hz, 3'-H and 5'-H), 6.42(1H, d, J = 1.9 Hz, 8-H), 6.21(1H, d, J = 1.9 Hz, 6-H), 5.31(1H, d, J = 7.3 Hz, 1''-H), 4.37(1H, hrs, 1'''-H), 3.05~3.70 (m, other sugar protons), 0.98(3H, d, J = 6.1 Hz, 6'''-H); ¹³C NMR 谱数据见表1。理化性质和光谱数据与文献[4]报道一致,故确定结构为山奈酚 3-O- β -芸香糖苷(kaempferol-3-O- β -rutinoside)。

化合物II 浅黄色粉末,mp 167~168°C,盐酸-镁粉反应显紫红色,浓硫酸反应呈亮黄色,Molish反应呈阳性。经酸水解,产物通过 HPTLC 鉴定有槲皮素,通过 PC 鉴定有 D-葡萄糖和 L-鼠李糖;UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 258, 357; IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3422, 1658, 1602, 1502, 1362, 1296, 1062, 1018, 810, 805; ESI-MS (m/z): 609 (M-H)⁻。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ : 12.60(1H, s, 5-OH), 10.82(1H, s, 7-OH), 9.65(1H, s, 3'-OH), 9.15(1H, s, 4'-OH), 7.56(1H, d, J = 2.0 Hz, 2'-H), 7.55(1H, dd, J = 2.0 and 9.0 Hz, 6'-H), 6.85(1H, d, J = 9.0 Hz, 5'-H), 6.39(1H, d, J = 1.9 Hz, 8-H), 6.20(1H, d, J = 1.9 Hz, 6-H), 5.35(1H, d, J = 7.3 Hz, 1''-H), 4.40(1H, hrs, 1'''-H), 3.06~3.73(m, other sugar protons), 1.00(3H, d, J = 6.2 Hz, 6'''-H); ¹³C NMR 谱数据见表1。理化性质与光谱数据与文献[4]一致,故确定为芦丁(rutin)。

化合物III 黄色粉末,mp 169~170°C,盐酸-镁粉反应

收稿日期: 2000-09-25

作者简介: 唐于平(1970-),男,四川巴中人,博士,主要从事天然产物活性成分的研究与开发。

*中国药科大学九九届本科实习生

橙红色,浓硫酸反应呈黄绿色,Molish反应呈阳性。经酸水解,产物通过HPTLC鉴定有山奈酚,通过PC鉴定有D-葡萄糖;UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 266, 350; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3433, 1658, 1602, 1499, 1365, 1266, 1179, 1068, 1018, 990, 845; ESI-MS (m/z): 447(M-H)⁻。¹HNMR(400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.62(1H, s, 5-OH), 10.86(1H, s, 7-OH), 10.17(1H, s, 4'-OH), 8.04(2H, d, J=8.8 Hz, 2'-H and 6'-H), 6.89(2H, d, J=8.8 Hz, 3'-H and 5'-H), 6.45(1H, d, J=1.9 Hz, 8-H), 6.22(1H, d, J=1.9 Hz, 6-H), 5.46(1H, d, J=7.3 Hz, 1''-H), 3.07~3.58(m, other sugar protons); ¹³CNMR谱数据见表1。理化性质与光谱数据与文献[4]一致,故确定为山奈酚-3-O- β -D-葡萄糖苷(kaempferol-3-O- β -D-glucoside)。

化合物IV 淡黄色粉末,mp 159~160 $^{\circ}\text{C}$,盐酸-镁粉反应显粉红色,浓硫酸反应呈黄色,Molish反应呈阳性。经酸水解,产物通过HPTLC鉴定有槲皮素,通过PC鉴定有D-葡萄糖;UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 257, 358; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3396, 1656, 1503, 1360, 1199, 1062, 1012, 930, 805; ESI-MS(m/z): 463(M-H)⁻。¹HNMR(400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.60(1H, s, 5-OH), 10.80(1H, s, 7-OH), 9.65(1H, s, 3'-OH), 9.14(1H, s, 4'-OH), 7.61(1H, d, J=2.2 Hz, 2'-H), 7.58(1H, dd, J=2.2 and 9.0 Hz, 6'-H), 6.86(1H, d, J=9.0 Hz, 5'-H), 6.40(1H, d, J=1.8 Hz, 8-H), 6.21(1H, d, J=1.8 Hz, 6-H), 5.48(1H, d, J=7.4 Hz, 1''-H), 3.09~3.63(m, other sugar protons); ¹³CNMR谱数据见表1。与文献[4]对照确定为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷(queretin-3-O- β -D-glucoside)。

化合物V 黄色粉末,mp > 300 $^{\circ}\text{C}$,易溶于甲醇、丙酮,在365 nm紫外光下显黄色荧光,氨熏后荧光加强,盐酸-镁粉反应呈阳性,FeCl₃反应呈阳性。¹HNMR(400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.48(1H, s, 5-OH), 10.78(1H, s, 7-OH), 10.11(1H, s, 4'-OH), 9.39(1H, s, 3-OH), 8.04(2H, d, J=8.9 Hz, 2'-H and 6'-H), 6.91(2H, d, J=8.9 Hz, 3'-H and 5'-H), 6.44(1H, d, J=1.9 Hz, 8-H), 6.19(1H, d, J=1.9 Hz, 6-H)。理化性质和光谱数据与文献[5]相符,故鉴定为山奈酚(kaempferol)。

化合物VI 黄色粉末,mp > 300 $^{\circ}\text{C}$,易溶于甲醇、丙酮,在365 nm紫外光下显黄色荧光,氨熏后荧光加强,盐酸-镁粉反应呈阳性,FeCl₃反应呈阳性。¹HNMR(400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.48(1H, s, 5-OH), 10.78(1H, s, 7-OH), 9.58(1H, s, 3'-OH), 9.37(1H, s, 3-OH), 9.32(1H, s, 4'-OH), 7.67(1H, d, J=2.0 Hz, 2'-H), 7.54(1H, dd, J=2.0 and 8.6 Hz, 6'-H), 6.88(1H, d, J=8.6 Hz, 5'-H), 6.41(1H, d, J=1.9 Hz, 8-H), 6.19(1H, d, J=1.9 Hz, 6-H); 理化性质和光谱数据与文献[5]相符,故鉴定为槲皮素(queretin)。

化合物VII 黄色粉末,mp > 300 $^{\circ}\text{C}$,易溶于甲醇、丙酮,在365 nm紫外光下显黄色荧光,氨熏后荧光加强,盐酸-镁粉反应呈阳性,FeCl₃反应呈阳性。¹HNMR(400 MHz, DMSO- d_6)

δ : 12.46(1H, s, 5-OH), 10.76(1H, s, 7-OH), 9.73(1H, s, 4'-OH), 9.43(1H, s, 3-OH), 7.75(1H, d, J=2.2 Hz, 2'-H), 7.70(1H, dd, J=2.2 and 8.5 Hz, 6'-H), 6.93(1H, d, J=8.5 Hz, 5'-H), 6.48(1H, d, J=1.9 Hz, 8-H), 6.19(1H, d, J=1.9 Hz, 6-H), 3.84(3H, s, 3'-OMe); 理化性质和光谱数据与文献[5]相符,故鉴定为异鼠李素(isorhamnetin)。

表1 化合物I~IV的碳谱数据(100 MHz, DMSO- d_6)

Table 1 ¹³CNMR data of compounds I~IV (100 MHz, DMSO- d_6)

No.	I	II	III	IV
2	157.05	156.80	156.37	156.56
3	133.42	133.50	133.25	133.71
4	177.59	177.57	177.46	177.60
5	161.40	161.42	161.21	161.33
6	98.92	98.86	98.62	98.81
7	164.31	164.25	164.00	164.20
8	93.95	93.78	93.65	93.58
9	156.69	156.61	156.25	156.51
10	104.19	104.17	104.01	104.19
1'	121.09	121.79	120.91	121.64
2'	131.09	115.42	130.85	115.31
3'	115.29	144.94	115.04	144.84
4'	160.09	148.60	159.85	148.48
5'	115.29	116.46	115.04	116.49
6'	131.09	121.37	130.85	121.38
1''	101.52	101.37	100.87	101.37
2''	74.38	74.26	74.09	74.26
3''	76.55	76.63	76.33	76.78
4''	70.12	70.19	69.87	70.29
5''	75.94	76.10	77.43	77.49
6''	67.09	67.19	60.72	60.78
1'''	100.97	100.94		
2'''	70.55	70.56		
3'''	70.79	70.75		
4'''	72.01	72.03		
5'''	68.45	68.43		
6'''	17.93	17.93		

参考文献:

- [1] 何林兴,徐云翔,薛慧中,等. 槐角的避孕成分研究(I) 化合物I~XI的分离和I~IV与IX的鉴定[J]. 生殖与避孕, 1982, 2(2): 23-27.
- [2] 何林兴,徐云翔,薛慧中. 槐角的避孕成分研究(II) 化合物V~VIII的分离与鉴定[J]. 生殖与避孕, 1984, 4(3): 51-53.
- [3] 刘嘉森,丁建弥,黄梅芬. 槐角有效成分的研究[J]. 中草药, 1980, 11(4): 145-146.
- [4] 唐于平,王颖,楼凤昌,等. 银杏叶中的黄酮醇苷类成分[J]. 药学学报, 2000, 35(5): 363-366.
- [5] 唐于平,楼凤昌,王景华,等. 银杏叶中黄酮类成分的研究[J]. 中国药理学杂志, 2001, 36(4): 230-232.

(责任编辑:惠红)