

宽苞棘豆黄酮类化学成分的研究

马彦梅¹, 周文明², 李炳奇¹

(1. 石河子大学 化学化工学院, 新疆 石河子 832000; 2. 西北农林科技大学 理学院 陕西 杨陵 712100)

摘 要:采用工业酒精提取、以硅胶为固定相、真空液相层析法,从宽苞棘豆(*Oxytropis latibracteata*)中分离得到了 3 个化合物,经理化常数和光谱分析确定其结构为:5,7,4'-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮(Ⅰ),4'-β-D-葡萄糖-5,7-二羟基异黄酮(Ⅱ),山奈酚-3-葡萄糖苷(Ⅲ),上述成分均首次从该植物中分得,其中化合物Ⅰ、Ⅱ在豆科棘豆属植物中首次发现。

关键词:宽苞棘豆;化学成分;黄酮

中图分类号:S713 文献标识码:A 文章编号:1001-7461(2009)01-0140-02

Flavonoids in *Oxytropis latibracteata* Jurtz.

MA Yan-mei¹, ZHOU Wen-ming², LI Bing-qi¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi, Xinjiang 832000, China;

2. College of Science, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Three compounds were isolated from the *Oxytropis latibracteata* Jurtz. . Their structures were identified as 5,7,4'-trihydroxy-3',5'-dimethoxyflavane(Ⅰ), genistein-4'-β-D-glucoside(Ⅱ), kaempferol-3-β-D-glucoside(Ⅲ). All of these compounds were obtained for the first time from the plant. The compoundⅠ andⅡ were obtained for the first time from *Oxytropis*.

Key words: *Oxytropis latibracteata* Jurtz. ;chemical constituents;flavonoids

宽苞棘豆(*Oxytropis latibracteata* Jurtz)为豆科棘豆属植物,多年生草本,广泛分布于我国西北和四川西北部^[1],是西北地区草场的毒草之一,家畜误食后导致中毒乃至死亡^[2]。近年来,宽苞棘豆在青海省的分布面积不断增大,严重影响畜牧业的发展。有关棘豆属植物中毒方面的临床药理学^[3,4]及其主要营养成分^[5]的研究已有报道,但有关宽苞棘豆化学成分研究还未见报道,该试验对宽苞棘豆的黄酮类化学成分进行了研究。

1 材料与方法

1.1 植物材料

宽苞棘豆(*O. latibracteata* Jurtz)的地上部分,采自青海省英得尔种羊场,由西北农林科技大学生命科学学院慕小倩教授鉴定,自然阴干后粉碎,备用。

1.2 药品与仪器

实验所用石油醚、甲醇、氯仿、乙酸乙脂、正丁

醇、乙醇,乙醚等试剂均为分析纯,工业乙醇的浓度为 95%,薄层层析所用硅胶为青岛海洋化工厂生产的硅胶 G 和硅胶 GF254,薄层板自制,XDA-4 型大孔吸附树脂为西安蓝深交换吸附材料有限责任公司生产。

主要仪器有上海亚荣生化仪器厂生产的 RE-52AA 型旋转蒸发器;郑州长城科工贸有限公司生产的 SHB-Ⅲ型循环水式多用真空泵;EB-280 Electronic Reading Balance;ZF-2 型三用紫外仪,上海市药品检验所监制上海市安亭电子仪器厂生产;XT-4 型双目显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司;Bruker dpx300 核磁共振仪;AGILENT1100/1956MSD 质谱仪。

1.3 化学成分的提取及分离

宽苞棘豆粉碎样品 1 800 g,用工业酒精冷浸 3 d,不时搅拌,共提取 4 次,提取液过滤后合并,减压

收稿日期:2008-03-16 修回日期:2008-05-19
基金项目:石河子大学高层次人才科研启动资金专项(6007-822011)
作者简介:马彦梅,女,硕士,讲师,主要从事天然药物化学方面的研究。

浓缩至膏状,得粗浸膏 201.5 g。将粗浸膏悬浮于 500 mL 蒸馏水中,60℃ 加热溶解,冷却后转入分液漏斗,依次用石油醚、乙酸乙酯、水饱和的正丁醇萃取,萃取液分别减压浓缩至膏状,得石油醚相浸膏 32.85 g,乙酸乙酯相浸膏 25.92 g,正丁醇相浸膏 38.3 g。乙酸乙酯部分采用真空液相层析法^[6~8],以硅胶为固定相,用石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得化合物 I;正丁醇部分先经 XDA-4 型大孔吸附树脂,不同浓度的乙醇粗分后采用真空液相层析法,以硅胶为固定相,氯仿/甲醇梯度洗脱,甲醇反复重结晶得化合物 II、III。

采用 HI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 等方法对化合物 I、II、III 分别进行了结构鉴定。

3 结构鉴定

化合物 I:黄色针状结晶,mp:275~280℃,HCl-Mg 粉反应呈阳性,Molish 反应呈阴性。HI-MS 给出其分子量为 330;¹H-NMR(300MHz,DM-SO,ppm):6.99(1H,s,C₃-H),12.96(1H,s,5-OH),6.20(1H,d,J=2.1Hz,C₆-H),10.8(1H,s,7-OH),6.56(1H,d,J=2.1Hz,C₈-H),7.33(2H,s,C_{2,6}-H),9.3(1H,s,4'-OH),7.33(2H,s,C_{2,6}-H),3.88(6H,C_{3,5}-2-OCH₃);¹³C-NMR(75.4MHz,DM-SO,ppm):163.7(C₂),103.9(C₃),181.9(C₄),57.4(C₅),98.9(C₆),164.2(C₇),94.3(C₈),161.6(C₉),103.7(C₁₀),120.6(C_{1'}),104.6(C_{2'}),148.4(C_{3'}),140.1(C_{4'}),148.4(C_{5'}),104.6(C_{6'}),56.5(2C, C_{3,5}-2 个-OMe)。根据以上数据与相关文献^[9]对照确定化合物 I 的结构为 5,7,4'-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮。

化合物II:白色粉末,mp:268~270℃,HCl-Mg 粉和 Molish 反应均呈阳性。HI-MS 给出其分子量为 432;¹H-NMR(300MHz,DMSO,ppm):5.39(1H,s,C₂-H),12.96(1H,s,5-OH),6.2(1H,d,J=2.1Hz,C₆-H),10.9(1H,s,7-OH),6.4(1H,d,J=2.1,C₈-H),7.48(2H,C_{2,6}-H),7.09(2H,C_{3,5}-H),7.09(2H,C_{3,5}-H),7.48(2H,C_{2,6}-H),5.34(1H,d,J=4.65,C₁-H)糖上质子化学位移在 δ=5.10~3.16ppm 处;¹³C-NMR(75.4MHz,DMSO,ppm):154.5(C₂),122.06(C₃),180.19(C₄),157.74(C₅),99(C₆),164.5(C₇),93(C₈),157.4(C₉),104.6(C₁₀),124.35(C_{1'}),130.17(C_{2'}),116.22(C_{3'}),162.13(C_{4'}),116.22(C_{5'}),130.17(C_{6'}),100.54(C-1'),77.2(C-2'),73.4(C-3'),69.9(C-4'),76.8(C-5'),60.8(C-6')。根据以上数据确定化合物II的结构为 4'-β-D-葡萄糖基-5,7-二

羟基异黄酮。

化合物 III:为黄色针状结晶,mp170~172℃,HCl-Mg 粉和 Molish 反应均呈阳性。HI-MS 给出其分子量为 448;¹H-NMR(300MHz,MeOD,ppm):6.19(1H,d,J=2.1Hz,C₆-H),6.38(1H,d,J=2.1Hz,C₈-H),8.03(2H,d,J=9.0Hz,C_{1'}-H),6.88(2H,d,J=9.0Hz,C₃-H),6.88(2H,d,J=9.0Hz,C₅-H),8.03(2H,d,J=9.0Hz,C₆-H);¹³C-NMR(75.4MHz,MeOD,ppm):165.98(C₂),135.50(C₃),179.55(C₄),158.53(C₅),99.90(C₆),163.09(C₇),94.76(C₈),161.57(C₉),104.11(C₁₀),122.83(C_{1'}),132.28(C_{2'}),116.08(C_{3'}),159.13(C_{4'}),116.08(C_{5'}),132.28(C_{6'})。以上数据与文献报道^[10]山奈酚-3-葡萄糖苷的¹H-NMR 和¹³C-NMR 谱数据基本一致,故确定化合物 III 的结构为山奈酚-3-葡萄糖苷。

3 结论

本实验对宽苞棘豆的化学成分进行了研究,从该植物中分离出三个黄酮类化合物,经鉴定其结构分别为:5,7,4'-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮(I),4'-β-D-葡萄糖基-5,7-二羟基异黄酮(II),山奈酚-3-葡萄糖苷(III),上述成分均首次从该植物中分得,其中化合物 I、II 在豆科棘豆属植物中首次发现。

参考文献:

[1] 付聘宇,白红进,张波,等.宽苞棘豆的化学成分及其生物活性研究初报[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2004,32(9):97-100.

[2] 王凯.宽苞棘豆对绵羊的毒性研究[J].中国兽医学报,1999,19(2):168-170.

[3] 张洁,刘绪川,张国伟,等.棘豆属植物及其有毒成分的中毒病理学研究[J].华南农业大学学报,2004,18(2):100-104.

[4] 席琳乔,马丽萍.草地毒草棘豆的研究现状及进展[J].草原与草坪,2003,(3):19-22.

[5] 李洪业.宽苞棘豆的主要营养成分分析[J].青海畜牧兽医杂志,1998(4):43.

[6] 郑国堉.真空液相层析-一种高效快速的有机分离方法[J].有机化学,1989(3):286-288.

[7] 陈业高,张燕,马丽萍,等.真空液相层析及其在生物活性天然产物分离中的应用[J].云南化工,2000,27(5):19-20.

[8] 王进东.真空液相层析法在中草药有效成分分离中的应用[J].山西医科大学学报,1999,30(增):41-42.

[9] Bachir Bennini, Albert J. Chula, Mourad Kaouadji, Francois Thomasson. Flavonoid glycosides from *Erica cinerea* [J]. Phytochemistry,1992,31(7):2483-2486.

[10] 于荣敏,李锐,朱延儒,等.小花棘豆中黄酮醇和黄酮醇甙的分离鉴定[J].沈阳药学院学报,1989,6(1):67.