

小槐花的化学成分研究

吴瑶¹, 罗强¹, 孙翠玲¹, 王光辉¹, 陈全成¹,
郭志坚², 邹秀红^{2*}, 陈海峰^{1*}

(1. 厦门大学药学院, 福建厦门 361005; 2. 福建省永春县林业局, 福建永春 362600)

[摘要] 目的: 系统研究中药小槐花中的化学成分。方法: 利用大孔树脂, Sephadex LH-20, ODS 及正相硅胶柱等色谱手段进行分离, 通过多种波谱学数据分析进行化合物的结构鉴定。结果: 从小槐花 60% 乙醇提取物中分离得到 15 个化合物, 经结构鉴定分别为豆甾醇(1), β -谷甾醇(2), 柠檬酚(3), 黄槿酮 A(4), 异柠檬酚(5), kenusanone I(6), neophellamuretin(7), 清酒甾酚(8), 古柯三醇(9), 黄槿酮 D(10), 山柰酚(11), 8-prenylquercetin(12), leachianone G(13), 5,7,4'-三羟基-二氢黄酮醇(14), 4H-1-benzopyran-4-one, 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-2,3-dihydro-3,5,7-trihydroxy-8-(3-methyl-2-butenyl)-, (2R-trans)-(9CI)(15)。结论: 除化合物 8 外, 所有化合物均为从该种植物中首次分离得到。

[关键词] 小槐花; 化学成分

小槐花为豆科山蚂蝗属植物小槐花 *Desmodium caudatum* DC. 的根及全株。主要分布于我国江苏、安徽、浙江、江西、福建、台湾、湖北、湖南、广东、广西、四川、云南等地, 在印度、斯里兰卡、锡金、不丹、缅甸、马来西亚、日本、朝鲜等国亦有分布^[1-2]。作为我国传统中药, 小槐花具有清热解毒, 祛风利湿的功效, 多用于感冒发烧, 肠胃炎, 痢疾, 小儿疳积, 风湿关节痛; 外用治毒蛇咬伤, 痈疔疮, 乳腺炎^[2]。本研究利用多种分离分析手段, 对小槐花全草的化学成分进行了研究, 从中分离得到 15 个化合物, 其中 14 个化合物为首次从该种植物分离得到。

1 仪器与试剂

Bruker Avance III 500 spectrometer 型核磁共振仪; 3200 Q-trap(美国 ABI 公司) 质谱仪; 岛津 LC-20AD 高效液相色谱仪。各种色谱硅胶均系青岛海洋化工厂生产; D101 大孔树脂, ODS, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司进口分装产品, 植物样本由福建省永春县林业局邹秀红工程师鉴定为豆科山蚂蝗属植物小槐花 *D. caudatum* 的全草。

2 提取与分离

取干燥植物小槐花 18 kg, 粉碎后用 60% 乙醇提取 3 次, 减压浓缩, 浓缩液采用 D101 大孔吸附树脂柱色谱, 依次用蒸馏水, 20%, 60%, 95% 乙醇梯度洗脱, 得到 4 个流分。取 95% 乙醇洗脱部分(91 g), 经硅胶(200~300 目) 柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 得 DEC-4A~4M 共 13 个流分。

DEC-4E 部分经 Sephadex LH-20 柱色谱, 氯仿-甲醇系统洗脱, 分为 DEC-4E1~4E5 共 5 个流分; DEC-4E3 流分经硅胶(200~300 目) 柱色谱, 环己烷-乙酸乙酯, 环己烷-氯仿梯度洗脱, 得化合物 1(45 mg), 2(51 mg)。

DEC-4F 部分经 Sephadex LH-20 柱色谱, 氯仿-甲醇洗脱, 分为 DEC-4F1~4F4 共 4 个流分; DEC-4F2 流分经硅胶(200~300 目) 柱色谱, 环己烷-乙酸乙酯梯度洗脱, 得 DEC-4F2-A~J 共 10 个流分; DEC-4F2-D 析出晶体, 得化合物 3(70 mg); DEC-4F2-I 析出晶体, 得化合物 4(72 mg); DEC-4F2-F 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水梯度洗脱, 所得流分经制备液相, 得化合物 5(318 mg), 6(10 mg); DEC-4F2-G 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水梯度洗脱, 析出晶体, 得化合物 7(223 mg)。DEC-4F2-H 经 ODS 柱色谱, 甲醇-水梯度洗脱, 所得流分经制备液相, 得化合物 8(4.8 mg), 9(20 mg), 10(361 mg)。

DEC-4G 部分经 Sephadex LH-20 柱色谱, 氯仿-甲醇洗脱, 分为 DEC-4G1~4G3 共 3 个流分; DEC-

[稿件编号] 20111103004

[基金项目] 福建省区域重大专项(2009Y3004); 厦门市重大科技计划项目(3502Z20100006)

[通信作者] * 陈海峰, Tel: (0592) 2187225, E-mail: haifeng@xmu.edu.cn; * 邹秀红, Tel: (0595) 23882282, E-mail: zxh777@163.com

• 1788 •

4G2 流分经硅胶(200~300目)柱色谱,环己烷-乙酸乙酯梯度洗脱,得 DEC-4G2-A~M 共 13 个流分; DEC-4G2-C 经 ODS 柱色谱,甲醇-水梯度洗脱,所得流分经制备液相,得化合物 **11**(10.4 mg), **12**(8.8 mg), **13**(3.1 mg); DEC-4G2-D 经 ODS 柱色谱,甲醇-水梯度洗脱,所得流分经制备液相,得化合物 **14**(33.5 mg); DEC-4G2-E 经 ODS 柱色谱,甲醇-水梯度洗脱,析出结晶,得化合物 **15**(24 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色针状结晶,硫酸显色为紫色, mp 214~216 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 5.38(1H, d, $J=4.8$ Hz, H-6), 5.20(1H, dd, $J=8.4, 15.2$ Hz, H-22), 5.07(1H, dd, $J=8.4, 15.2$ Hz, H-23), 3.58(1H, m, H-3), 1.05(3H, d, $J=6.8$ Hz, H-21), 1.03(3H, s, H-19), 0.87(3H, d, $J=6.4$ Hz, H-27), 0.83(3H, d, $J=7.2$ Hz, H-26), 0.81(3H, t, $J=6.4$ Hz, H-29), 0.70(3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 140.8(C-5), 138.3(C-22), 129.3(C-23), 121.7(C-6), 71.8(C-3), 56.9(C-14), 56.0(C-17), 51.2(C-24), 50.2(C-9), 42.3(C-4), 42.2(C-13), 40.5(C-20), 39.7(C-12), 37.3(C-1), 36.5(C-10), 31.9(C-8), 31.7(C-7), 29.7(C-2), 28.9(C-16), 25.4(C-28), 24.4(C-15), 21.2(C-26), 21.1(C-21), 19.4(C-19), 19.0(C-27), 12.3(C-29), 12.1(C-18)。以上数据与文献[3]对照一致,确定为豆甾醇。

化合物 **2** 白色针状结晶,硫酸显色为紫色, mp 136~137 °C,与对照品在多种展开系统中 R_f 均相同,混合熔点不下降,确定为 β -谷甾醇。

化合物 **3** 黄色针状结晶; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 12.62(1H, s, -OH), 10.18(1H, s, -OH), 9.56(1H, s, -OH), 8.08(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.95(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.83(1H, d, $J=10.0$ Hz, H-1''), 6.20(1H, s, H-6), 5.77(1H, d, $J=10.0$ Hz, H-2''), 1.43(6H, s, H-4'', 5''); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz) δ : 176.6(C-4), 160.6(C-5), 159.8(C-7), 158.9(C-4'), 150.6(C-9), 147.5(C-2), 136.4(C-3), 130.0(C-2', 6'), 128.2(C-2''), 122.1(C-1'), 116.1(C-3', 5'), 114.8(C-1''), 104.4(C-8), 101.2(C-10), 99.0(C-6), 78.6(C-3''), 28.2(C-4'', 5'')。以上数据与文献[4-5]对照一致,确定为柠檬酚。

化合物 **4** 白色针状结晶; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CH}_3\text{OD}-d_4$, 400 MHz) δ : 7.58(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7'), 7.06(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2'), 6.95(1H, dd, $J=2.0$ Hz, 8.4 Hz, H-6'), 6.81(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.29(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8'), 5.20(1H, t, $J=3.2$ Hz, H-12), 4.13(1H, d, $J=11.2$ Hz, H-23a), 4.05(1H, d, $J=11.2$ Hz, H-23b), 3.52(1H, d, $J=10.8$ Hz, H-28a), 3.11(1H, d, $J=11.2$ Hz, H-28b), 1.15(3H, s, 27- CH_3), 1.03(3H, s, 25- CH_3), 1.00(3H, s, 26- CH_3), 0.90(6H, s, 29, 30- CH_3), 0.81(3H, s, 24- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CH}_3\text{OD}-d_4$, 100 MHz) δ : 167.7(C-9'), 148.3(C-4'), 145.5(C-7'), 145.5(C-3'), 144.4(C-13), 126.3(C-1'), 122.0(C-12), 121.6(C-6'), 115.1(C-5'), 113.7(C-2', 8'), 71.4(C-3), 68.4(C-28), 65.3(C-23), 47.9(C-9), 47.7(C-5), 46.4(C-19), 42.4(C-18), 41.9(C-4), 41.4(C-14), 39.7(C-8), 38.5(C-1), 36.7(C-17), 36.5(C-10), 33.8(C-21), 32.4(C-29), 32.1(C-7), 30.9(C-22), 30.4(C-20), 26.0(C-2), 25.2(C-15), 25.1(C-27), 23.3(C-11), 22.6(C-30), 21.5(C-16), 17.9(C-6), 16.0(C-26), 15.1(C-25), 11.4(C-24)。以上数据与文献[6]对照一致,确定为黄槿酮 A。

化合物 **5** 淡黄色羽毛状结晶; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 11.98(1H, s, -OH), 9.59(1H, s, -OH), 7.35(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.81(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.35(1H, d, $J=10.0$ Hz, H-1''), 5.96(1H, s, H-6), 5.86(1H, d, $J=6.4$ Hz, 3-OH), 5.60(1H, d, $J=10.0$ Hz, H-2''), 5.15(1H, d, $J=11.6$ Hz, H-2), 4.64(1H, dd, $J=11.6$ Hz, 6.4 Hz, H-3), 1.38(6H, s, H-4'', 5''); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz) δ : 198.9(C-4), 163.1(C-5), 161.8(C-7), 158.3(C-4'), 156.9(C-9), 129.9(C-2', 6'), 127.8(C-1'), 127.4(C-2''), 115.5(C-3', 5'), 115.2(C-1''), 101.7(C-8), 97.3(C-10), 97.2(C-6), 83.4(C-2), 78.6(C-3''), 71.9(C-3), 28.5(C-4''), 28.3(C-5'')。以上数据与文献[4-5]对照一致,确定为异柠檬酚。

化合物 **6** 黄色粉末; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CH}_3\text{OD}-d_4$, 400 MHz) δ : 7.27(1H, d, $J=9.2$ Hz, H-6'), 6.36(2H, m, H-3', 5'), 6.13(1H, s, H-6), 5.61(1H, dd, $J=12.8, 3.2$ Hz, H-2), 5.13(1H, t, $J=7.2$ Hz, H-2''), 3.87(3H, s, - OCH_3), 3.21(2H, d, $J=7.2$ Hz, H-

1^{''}), 3.05 (1H, dd, $J = 17.2, 12.8$ Hz, H-3a), 2.77 (1H, dd, $J = 17.2, 2.8$ Hz, H-3b), 1.62 (6H, s, H-4^{''}, 5^{''}); ¹³C-NMR (CH₃OD-*d*₄, 100 MHz) δ : 198.0 (C-4), 165.6 (C-7), 162.4 (C-5), 159.6 (C-9), 158.2 (C-4[^]), 155.4 (C-2[^]), 130.4 (C-3^{''}), 127.3 (C-6[^]), 122.4 (C-2^{''}), 116.8 (C-1[^]), 108.6 (C-8), 106.3 (C-5[^]), 102.5 (C-10), 102.0 (C-3[^]), 91.6 (C-6), 74.4 (C-2), 55.0 (OCH₃), 41.9 (C-3), 24.5 (C-5^{''}), 21.0 (C-1^{''}), 16.4 (C-4^{''})。以上数据与文献 [7] 对照一致, 确定为 kenusanone I。

化合物 7 黄色针状结晶, 熔点 190 °C; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 7.32 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2[^], 6[^]), 6.80 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3[^], 5[^]), 6.01 (1H, s, H-6), 5.75 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, 3-OH), 5.08 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2^{''}), 5.02 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-2), 4.53 (1H, dd, $J = 11.2, 4.8$ Hz, H-3), 3.21 (2H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1^{''}), 1.57 (3H, s, H-4^{''}), 1.49 (3H, s, H-5^{''}); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 198.5 (C-4), 165.0 (C-7), 161.4 (C-5), 159.8 (C-9), 158.1 (C-4[^]), 130.7 (C-3^{''}), 129.7 (C-2[^], 6[^]), 128.3 (C-1[^]), 122.4 (C-2^{''}), 115.3 (C-3[^], 5[^]), 107.4 (C-8), 100.9 (C-10), 96.0 (C-6), 83.3 (C-2), 72.0 (C-3), 25.9 (C-5^{''}), 21.5 (C-1^{''}), 17.9 (C-4^{''})。以上数据与文献 [8] 对照一致, 确定为 neophellamuretine。

化合物 8 淡绿色粉末; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 7.46 (2H, m, H-2[^], 6[^]), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5[^]), 6.85 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-1^{''}), 6.74 (1H, s, H-3), 5.83 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-2^{''}), 2.00 (3H, s, H-11), 1.47 (6H, s, H-4^{''}, 5^{''}); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 182.4 (C-4), 164.1 (C-2), 158.7 (C-7), 156.9 (C-5), 150.5 (C-9), 149.7 (C-4[^]), 146.3 (C-3[^]), 128.4 (C-2^{''}), 121.8 (C-1[^]), 119.5 (C-6[^]), 116.6 (C-5[^]), 115.0 (C-1^{''}), 113.7 (C-2[^]), 107.9 (C-6), 104.4 (C-10), 103.2 (C-3), 100.9 (C-8), 78.4 (C-3^{''}), 28.2 (C-4^{''}, 5^{''}), 7.5 (C-11)。以上数据与文献 [5] 对照一致, 确定为清酒缸酚。

化合物 9 白色针状结晶; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 5.13 (1H, m, H-12), 3.33 (2H, m, H-28), 3.08 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-23a), 2.95 (1H, d, $J = 10.4$ Hz, H-23b), 1.15 (3H, s, 27-CH₃), 0.96 (3H, s, 25-CH₃), 0.91 (3H, s, 26-CH₃), 0.86 (3H, s,

29-CH₃), 0.84 (3H, s, 30-CH₃), 0.74 (3H, s, 24-CH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 144.8 (C-13), 122.0 (C-12), 70.8 (C-3), 67.9 (C-23), 65.0 (C-28), 49.1 (C-5), 47.6 (C-9), 46.8 (C-19), 42.3 (C-18), 41.7 (C-4), 41.7 (C-14), 38.6 (C-8), 37.0 (C-1), 36.7 (C-17), 36.5 (C-10), 34.3 (C-21), 33.6 (C-29), 32.2 (C-7), 31.4 (C-22), 31.1 (C-20), 26.8 (C-27), 26.1 (C-2), 25.6 (C-15), 24.0 (C-30), 23.5 (C-11), 22.2 (C-16), 18.0 (C-6), 16.9 (C-26), 16.1 (C-25), 13.1 (C-24)。以上数据与文献 [6] 中黄槿酮 A 的母核对照一致, 由此确定化合物 9 为古柯三醇。

化合物 10 淡绿色针状结晶; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 7.42 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7[^]), 7.04 (1H, s, H-2[^]), 6.97 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6[^]), 6.76 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-5[^]), 6.20 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8[^]), 5.13 (1H, m, H-12), 4.85 (1H, dd, $J = 5.2, 10.8$ Hz, H-3), 3.33 (1H, d, $J = 10.4$ Hz, H-28), 3.00 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-23a), 2.96 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-23b), 1.15 (3H, s, 27-CH₃), 0.96 (3H, s, 25-CH₃), 0.91 (3H, s, 26-CH₃), 0.86 (3H, s, 29-CH₃), 0.84 (3H, s, 30-CH₃), 0.74 (3H, s, 24-CH₃); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ : 166.6 (C-9[^]), 148.7 (C-4[^]), 146.0 (C-7[^]), 145.0 (C-3[^]), 144.9 (C-13), 126.1 (C-1[^]), 121.9 (C-12), 121.7 (C-6[^]), 116.2 (C-5[^]), 115.3 (C-8[^]), 115.2 (C-2[^]), 74.1 (C-3), 67.9 (C-28), 63.4 (C-23), 49.1 (C-9), 47.5 (C-19), 46.5 (C-5), 42.3 (C-18), 41.8 (C-4), 41.7 (C-14), 39.2 (C-8), 38.1 (C-1), 37.0 (C-17), 36.5 (C-10), 34.3 (C-21), 33.5 (C-29), 32.1 (C-7), 31.4 (C-22), 31.1 (C-20), 26.1 (C-27), 25.6 (C-15), 24.0 (C-11), 23.5 (C-2), 23.2 (C-30), 22.2 (C-16), 17.7 (C-6), 16.9 (C-26), 16.1 (C-25), 13.9 (C-24)。以上数据与文献 [6] 对照一致, 确定为黄槿酮 D。

化合物 11 黄色粉末, mp 304 ~ 306 °C; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 8.05 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2[^], 6[^]), 6.93 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3[^], 5[^]), 6.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.90 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 176.4 (C-4), 164.4 (C-7), 161.2 (C-9), 159.7 (C-4[^]), 156.7 (C-5), 147.3 (C-2), 136.1 (C-3), 130.0

(C-2',6'), 122.1(C-1'), 115.9(C-3',5'), 103.5(C-10), 98.7(C-6), 94.0(C-8)。以上数据与文献[9]对照一致,确定为山柰酚。

化合物12 黄色粉末; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CH}_3\text{OD}-d_4$, 400 MHz) δ : 7.82(1H, d, $J=1.2$ Hz, H-2'), 7.64(1H, dd, $J=1.2$ Hz, 8.4 Hz, H-6'), 6.91(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.26(1H, s, H-6), 5.26(1H, t, $J=7.2$ Hz, H-2''), 3.53(2H, d, $J=7.2$ Hz, H-4''), 1.83(3H, s, H-4''), 1.70(3H, s, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CH}_3\text{OD}-d_4$, 100 MHz) δ : 176.2(C-4), 161.4(C-7), 158.6(C-5), 158.5(C-9), 154.1(C-2), 147.3(C-3'), 146.7(C-4'), 144.9(C-3), 131.1(C-3''), 123.1(C-1'), 122.4(C-2''), 120.2(C-6'), 115.0(C-5'), 114.8(C-2'), 106.3(C-8), 103.1(C-10), 97.4(C-6), 24.5(C-5''), 21.1(C-1''), 16.8(C-4'')。以上数据与文献[10]对照一致,确定为8-prenylquercetin。

化合物13 黄色粉末; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CH}_3\text{OD}-d_4$, 400 MHz) δ : 7.27(1H, d, $J=8.8$ Hz, H-6'), 6.35(2H, m, H-3',5'), 5.93(1H, s, H-6), 5.58(1H, dd, $J=12.8, 2.8$ Hz, H-2), 5.17(1H, t, $J=7.2$ Hz, H-2''), 3.19(2H, d, $J=7.2$ Hz, H-4''), 3.01(1H, dd, $J=17.2, 12.8$ Hz, H-3a), 2.73(1H, dd, $J=17.2, 3.2$ Hz, H-3b), 1.61(6H, s, H-4'', 5''); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CH}_3\text{OD}-d_4$, 100 MHz) δ : 197.5(C-4), 164.6(C-7), 161.7(C-5), 160.7(C-9), 158.2(C-4'), 155.3(C-2'), 130.2(C-3''), 127.3(C-6'), 122.6(C-2''), 116.9(C-1'), 107.7(C-8), 106.3(C-5'), 102.0(C-10), 101.9(C-3'), 94.9(C-6), 74.4(C-2), 41.8(C-3), 24.6(C-5''), 21.1(C-1''), 16.5(C-4'')。以上数据与文献[11-12]对照一致,确定为leachianone G。

化合物14 黄色粉末; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 7.32(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2',6'), 6.80(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3',5'), 5.93(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 5.87(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.05(1H, d, $J=11.2$ Hz, H-2), 4.58(1H, d, $J=11.2$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz) δ : 198.3(C-4), 167.2(C-7), 163.8(C-5), 163.5(C-9), 158.1(C-4'), 129.9(C-2',6'), 128.0(C-1'), 115.3(C-3',5'), 100.9(C-10), 96.4(C-6), 95.4(C-8), 83.3(C-2), 71.9(C-3)。以上数据与文献[13]对照一致,确定为5,7,4'-三羟基-二氢黄酮醇。

化合物15 黄色粉末; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CH}_3\text{OD}-d_4$,

400 MHz) δ : 7.01(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.90(1H, dd, $J=2.0$ Hz, 8.4 Hz, H-6'), 6.83(1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 5.98(1H, s, H-6), 5.15(1H, t, $J=7.2$ Hz, H-2''), 4.89(1H, d, $J=11.2$ Hz, H-2), 4.50(1H, d, $J=11.2$ Hz, H-3), 3.14(2H, d, $J=7.2$ Hz, H-1''), 1.62(3H, s, H-4''), 1.54(3H, s, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz) δ : 197.3(C-4), 165.0(C-7), 161.5(C-5), 158.6(C-9), 145.6(C-3'), 144.9(C-4'), 130.4(C-3''), 128.8(C-1'), 122.2(C-2''), 119.5(C-6'), 114.6(C-2'), 114.5(C-5'), 107.9(C-8), 100.4(C-10), 95.3(C-6), 83.6(C-2), 72.3(C-3), 24.6(C-5''), 20.9(C-1''), 16.5(C-4'')。核磁数据显示该化合物结构上A,B环以及8位异戊烯基的C,H与化合物7相一致,C环上的C,H与文献[14]中的noidesol A相一致,由此确定为4H-1-benzopyran-4-one, 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-2,3-dihydro-3,5,7-trihydroxy-8-(3-methyl-2-butenyl)-(2*R-trans*)-(9Cl)。

4 结果与讨论

小槐花作为传统中药材,具有清热解毒,祛风利湿之功效,在民间用于感冒发烧,肠胃炎,痢疾,小儿疳积,风湿关节痛等病症;外用于毒蛇咬伤,痈疔疮,乳腺炎。文献检索发现,豆科山蚂蝗属植物有部分研究^[15-16],然而对该种植物化学成分及活性研究极少。本研究从小槐花植物中分离得到15个单体化合物,其中3个三萜,9个黄酮以及 β -谷甾醇和豆甾醇等14个化合物为首次从小槐花中得到。黄酮类化合物具有抗菌、消炎、抗肿瘤等多种生物学功能^[17-19],本研究从小槐花中得到了多个黄酮类化合物,为阐释小槐花的药理作用奠定了物质基础。

【参考文献】

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志. 第41卷[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 19.
- [2] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编[M]. 2版. 北京: 人民卫生出版社, 1995: 97.
- [3] Hung C, Yen G. Extraction and identification of antioxidative components of Hsian-tsoo (*Mesona procumbens* Hemsl.) [J]. Food Sci Technol, 2001, 34(5): 306.
- [4] 干宁, 杨欣, 李天华, 等. 毛排钱草的化学成分及其对肿瘤细胞的细胞毒活性研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(18): 2077.
- [5] 李玉兰. 瑶药毛排钱草(*Phyllodium elegans*)的化学成分研究[D]. 上海: 暨南大学, 2010.
- [6] Yun B S, Ryoo I J, Lee I K, et al. Two bioactive pentacyclic trit-

- erpenes esters from the root bark of *Hibiscus syriacus* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(5): 764.
- [7] Iinuma M, Ohyama M, Tanaka T, et al. Five flavonoid compounds from *Echinosophora koreensis* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(5): 1241.
- [8] 戴灵超. 黄槿落叶化感物质的初步研究 [D]. 北京: 北京协和医学院, 2011.
- [9] 彭婧, 余燕影, 熊雯, 等. 金边瑞香化学成分 [J]. *中国中药杂志*, 2011, 36(10): 1316.
- [10] Fukai T, Nomura T. ¹H-NMR chemical shift of the flavonol 5-hydroxy proton as a characterization of 6- or 8- isoprenoid substitution [J]. *Heterocycles*, 1992, 34(6): 1213.
- [11] Bu X Y, Li Y L. Synthesis of exiguaflavanone K and (±)-leachianone G [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59(10): 968.
- [12] Munekazu Iinuma, Masayoshi Ohyama, Toshiyuki Tanaka, et al. Three new phenolic compounds from the roots of *Sophora leachi-ana* [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(12): 2212.
- [13] 杨亚滨, 谭宁华, 王琳, 等. 细雀梅藤的黄酮类成分及其初步活性筛选 [J]. *天然产物研究与开发*, 2003, 15(3): 203.
- [14] Yoko Shimokawa, Yusuke Akao, Yusuke Hirasawa, et al. Gneynolins A and B, stilbene trimers, and noidesols A and B, dihydroflavonol-C-glucosides from the bark of *Gnetum gnemonoides* [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(4): 763.
- [15] 李传宽, 张前军, 黄钟碧, 等. 饿蚂蝗化学成分研究 [J]. *中国中药志*, 2010, 35(18): 2420.
- [16] 周嵘, 汪涛, 杜新贞. 宽苞水柏枝化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2006, 31(6): 474.
- [17] Walle, Thomas. Methoxylated flavones, a superior cancer chemopreventive flavonoid subclass [J]. *Semin Cancer Biol*, 2007, 17(5): 354.
- [18] Gross, Myron. Flavonoids and cardiovascular disease [J]. *Pharm Biol(Lisse, Netherlands)*, 2004, 42(s): 21.
- [19] Chirumbolo, Salvatore. The role of quercetin, flavonols and flavones in modulating inflammatory cell function [J]. *Inflamm Allergy Drug Targets*, 2010, 9(4): 263.

Chemical constituents contained in *Desmodium caudatum*

WU Yao¹, LUO Qiang¹, SUN Cuiling¹, WANG Guanghui¹, CHEN Quancheng¹,
GUO Zhijian², ZOU Xiuhong^{2*}, CHEN Haifeng^{1*}

(1. College of pharmacy, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
2. Yongchun Forestry Bureau of Fujian Province, Yongchun 362600, China)

[Abstract] **Objective:** To study chemical constituents contained in *Desmodium caudatum*. **Method:** The chemical compounds were separated by using such chromatographic methods as macroporous resin, Sephadex LH-20, ODS and normal phase silicagel column, and their structures were identified by spectroscopic data analysis. **Result:** Fifteen compounds were separated and identified as stigmasterol (1), β -sitosterol (2), citrulinol (3), hibiscone A (4), yukovanol (5), kenusanone I (6), neophellamuretin (7), desmodol (8), erythrotriol (9), hibiscone D (10), kaempferol (11), 8-prenylquercetin (12), leachianone G (13), 5, 7, 4'-trihydroxy-dihydroflavonol (14), and 4H-1-benzopyran-4-one, 2-(3, 4-dihydroxyphenyl)-2, 3-dihydro-3, 5, 7-trihydroxy-8-(3-methyl-2-butenyl)-, (2R-trans)-(9CI) (15). **Conclusion:** All of the compounds were separated from *D. caudatum* for the first time except compound 8.

[Key words] *Desmodium caudatum*; chemical constituent

doi: 10.4268/cjmm20121220

[责任编辑 孔晶晶]