

# 槐叶化学成分研究

刁义平<sup>1</sup>, 束晓云<sup>2</sup>, 唐于平<sup>2\*</sup>

- (1. 中国医学科学院中国协和医科大学皮肤病研究所药剂科, 南京 210042;  
2. 南京中医药大学江苏省方剂研究重点实验室, 南京 210046)

〔摘要〕 目的:研究槐 *Sophora japonica* L. 叶的化学成分。方法:采用有机溶剂提取,反复硅胶柱色谱和重结晶法进行分离纯化,根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定其结构。结果:从槐叶二氯甲烷萃取部分共分离得到了 3 个黄酮醇、4 个异黄酮以及 8 个其他类成分,分别鉴定为槲皮素( quercetin, **1**), 山柰酚( kaempferol, **2**), 异鼠李素( isorhamnetin, **3**), 染料木素( genistein, **4**), 樱黄素( prunetin, **5**), 大豆黄素( daidzein, **6**), 毛蕊异黄酮( calycosin, **7**), 儿茶酚( pyrocatechol, **8**), 原儿茶酸( protocatechuric acid, **9**), 二十二烷酸二十烷酯( eicosyl behenate, **10**), 二十醇( eicosanol, **11**), 二十二烷酸( behenic acid, **12**),  $\beta$ -谷甾醇(  $\beta$ -sitosterol, **13**), 豆甾醇( stigmasterol, **14**) 和胡萝卜苷( daucosterol, **15**)。结论:这些化合物均为首次从槐叶中分离得到,其中化合物 **7~10,12,14** 为首次从该种植物中分得,这些研究为槐叶及槐资源的综合利用提供了基础。

〔关键词〕 槐;叶;化学成分

〔中图分类号〕 R284.1 〔文献标识码〕 A 〔文章编号〕 1005-9903(2011)06-0089-04

## Chemical Constituents of *Sophora japonica* Leaves

DIAO Yi-ping<sup>1</sup>, SHU Xiao-yun<sup>2</sup>, TANG Yu-ping<sup>2\*</sup>

- (1. Dermatological Institute of Peking Union Medical University & Chinese Academy of Medical Sciences, Nanjing 210042, China; 2. Jiangsu Key Laboratory for Tractional Chinese Medicine Formulae Research, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China)

〔Abstract〕 **Objective:** To study the chemical constituents in the leaves of *Sophora japonica*. **Method:** The constituents were isolated by column chromatography and their structures were elucidated by physico-chemical properties and spectroscopic analysis. **Result:** Fifteen compounds were isolated and identified as quercetin (**1**), kaempferol (**2**), isorhamnetin (**3**), genistein (**4**), prunetin (**5**), daidzein (**6**), calycosin (**7**), pyrocatechol (**8**), protocatechuric acid (**9**), eicosyl behenate (**10**), eicosanol (**11**), behenic acid (**12**),  $\beta$ -sitosterol (**13**), stigmasterol (**14**) and daucosterol (**15**). **Conclusion:** All of the constituents are obtained in the leaves of *S. japonica*; among them, compounds **7-10, 12** and **14** are reported in this species for the first time. The results are helpful for the comprehensive utilization of pagoda tree resources.

〔Key words〕 *Sophora japonica*; leaves; chemical constituents

槐叶为豆科( Leguminosae )植物槐 *Sophora japonica* L. 的叶。原植物槐又名豆槐、白槐、细叶槐、

金药材、护房树。中国大部分地区有产,而以河北、河南、江苏、广东、广西等地为主产区。槐的果实(槐角)和槐枝皮药用历史悠久,据《本草纲目》记载,槐角有“久服明目益气,头不白,延年,治五治五痔疮痿,有堕胎,治大热难产、催生”等功效。槐枝皮用于治疗崩漏,赤白带下,痔疮,心痛,皮肤骚痒,疥癣。槐叶不作药用,民间常把它作为畜禽饲料用。我们对槐的果实、枝皮等已进行了很深入的化学成分研

〔收稿日期〕 20101126(008)  
〔基金项目〕 国家教育部“新世纪优秀人才支持计划”(NCET-09-0163);江苏高等学校优秀科技创新团队支持计划(2009 年)  
〔通讯作者〕 \* 唐于平, Tel: 025-85811916, E-mail: yupingtang@njutcm.edu.cn

究<sup>[1-5]</sup>。但槐叶的化学成分研究很少报道,因此我们对槐叶进行了溶剂提取与柱色谱分离,从中分离得到了 3 个黄酮醇、4 个异黄酮以及 8 个其他类成分。它们的结构经波谱方法确定为槲皮素(querctetin, **1**),山柰酚(kaempferol, **2**),异鼠李素(isorhamnetin, **3**),染料木素(genistein, **4**),樱黄素(prunetin, **5**),大豆黄素(daidzein, **6**),毛蕊异黄酮(calycosin, **7**),儿茶酚(pyrocatechol, **8**),原儿茶酸(protocatechuric acid, **9**),二十二烷酸二十烷酯(eicosyl behenate, **10**),二十醇(eicosanol, **11**),二十二烷酸(behenic acid, **12**), $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol, **13**),豆甾醇(stigmasterol, **14**)和胡萝卜苷(daucosterol, **15**),它们均为首次从槐叶中分离得到,其中化合物 **7~10**, **12,14** 为首次从该种植物中分得。

### 1 材料

槐叶药材采自江苏省南京市江宁区,原植物由中国药科大学徐珞珊教授鉴定。熔点测定用 XT4 双目电视显微熔点测定仪测定(温度未经校正);红外光谱用 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪测定;核磁共振谱用 Bruker ACF-400 型核磁共振仪(<sup>1</sup>H-NMR 400 MHz, <sup>13</sup>C-NMR 100 MHz, TMS 为内标)测定;质谱由 HP5989A 或 VG Quttro MS/MS 质谱仪测定,裂解方式有 EI 和 ESI。薄层色谱及柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产,其余试剂为分析纯。

### 2 提取与分离

槐叶 5.0 kg,用 95% 乙醇室温冷浸 5 次。合并提取液,减压蒸馏得粗提物。将其悬浮于水中,分别用二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取,得石油醚部分 89 g、乙酸乙酯部分 32 g、正丁醇部分 56 g。取二氯甲烷部分进行硅胶柱层析,用石油醚-乙酸乙酯溶剂体系(1:0~0:1)梯度洗脱,得到 4 个组分。组分 2 用石油醚-乙酸乙酯溶剂体系进行洗脱,最终分离得到化合物 **10**(20 mg),**11**(40 mg),**12**(18 mg),**13**(50 mg),**14**(12 mg)。组分 3 用二氯甲烷-甲醇溶剂体系进行洗脱,最终分离得到化合物 **1**(120 mg),**2**(22 mg),**3**(9 mg),**4**(320 mg),**5**(32 mg),**6**(34 mg),**7**(10 mg),**8**(10 mg),**9**(8 mg),**15**(20 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1** 黄色粉末,mp > 300 °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,FeCl<sub>3</sub> 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ : 12.58 (1H, s,

5-OH), 10.36 (1H, s, 7-OH), 9.47 (1H, s, 3'-OH), 9.25 (1H, s, 3-OH), 9.17 (1H, s, 4'-OH), 7.84 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, 2'-H), 7.51 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.2 Hz, 6'-H), 6.64 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, 5'-H), 6.24 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, 8-H), 6.14 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, 6-H)。理化性质与光谱数据与文献[6-7]报道的槲皮素相符,与槲皮素对照品薄层色谱 Rf 值一致,故鉴定该化合物为槲皮素(querctetin)。

化合物 **2** 黄色粉末,mp > 300 °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,FeCl<sub>3</sub> 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ : 12.70 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, s, 7-OH), 10.25 (1H, s, 4'-OH), 9.47 (1H, s, 3-OH), 8.13 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, 2(, 6'-H), 6.99 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, 3(, 5'-H), 6.54 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, 8-H), 6.23 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, 6-H)。与文献[6-7]报道的山柰酚相符,与山柰酚对照品薄层层析 Rf 值一致,故鉴定该化合物为山柰酚(kaempferol)。

化合物 **3** 黄色粉末,mp > 300 °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,FeCl<sub>3</sub> 反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ : 12.54 (1H, s, 5-OH), 10.85 (1H, s, 7-OH), 9.84 (1H, s, 4(-OH), 9.51 (1H, s, 3-OH), 7.78 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, 2'-H), 7.72 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 6'-H), 6.96 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, 5'-H), 6.51 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, 8-H), 6.18 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, 6-H), 3.85 (3H, 3'-OMe)。理化性质与光谱数据与文献[6]报道的异鼠李素相符,与异鼠李素对照品薄层色谱 Rf 值一致,故鉴定该化合物为异鼠李素(isorhamnetin)。

化合物 **4** 淡黄色针晶(MeOH),mp 297~298 °C,溶于吡啶、热醇和热丙酮,不溶于水;盐酸-镁粉反应呈阴性,浓硫酸反应呈黄色。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ : 12.92 (1H, s, 5-OH), 10.89 (1H, s, 7-OH), 9.52 (1H, s, 4(-OH), 8.34 (1H, s, 2-H), 7.38 (2H, d, *J* = 6.4 Hz, 2(, 6'-H), 6.80 (2H, d, *J* = 6.4 Hz, 3', 5'-H), 6.34 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, 8-H), 6.22 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, 6-H)。理化性质与光谱数据与文献[7]报道的染料木素相符,与染料木素对照品薄层色谱 Rf 值一致,故确定

该化合物的结构为染料木素(genistein)。

化合物**5** 淡黄色针晶(MeOH), mp 215 ~ 216 °C, 溶于吡啶、热醇和热丙酮, 不溶于水; 盐酸-镁粉反应呈阴性, 浓硫酸反应呈黄色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.95 (1H, s, 5-OH), 9.61 (1H, s, 4(-OH)), 8.42 (1H, s, 2-H), 7.38 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, 2', 6'-H), 6.82 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, 3(, 5'-H), 6.66 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, 8-H), 6.42 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, 6-H)。理化性质与光谱数据与文献[8]报道的樱黄素一致, 故确定该化合物的结构为樱黄素(prunetin)。

化合物**6** 淡黄色针晶(MeOH), mp 295 ~ 296 °C, 溶于吡啶、热醇和热丙酮, 不溶于水; 盐酸-镁粉反应呈阴性, 浓硫酸反应呈黄色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 10.72 (1H, s, 7-OH), 9.46 (1H, s, 4'-OH), 8.24 (1H, s, 2-H), 7.91 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, 5-H), 7.33 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, 2', 6'-H), 6.88 (1H, dd, *J* = 8.6, 2.0 Hz, 6'-H), 6.80 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, 8-H), 6.74 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, 3', 5'-H)。理化性质与光谱数据与文献[9]报道的大豆黄素一致, 故确定该化合物的结构为大豆黄素(daidzein)。

化合物**7** 黄色针晶(MeOH), mp 245 ~ 246 °C, 溶于吡啶、热醇和热丙酮, 不溶于水; 盐酸-镁粉反应阳性。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 8.05 (1H, s, 2-H), 7.99 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, 5-H), 7.95 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 6'-H), 6.98 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, 2'-H), 6.91 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, 5'-H), 6.87 (1H, dd, *J* = 8.8, 2.0 Hz, 6-H), 6.78 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, 8-H), 3.81 (3H, 4'-OMe)。理化性质与光谱数据与文献[10]报道的毛蕊异黄酮一致, 故确定该化合物的结构为毛蕊异黄酮(calycosin)。

化合物**8** 白色针晶(MeOH), mp 105 ~ 106 °C, 溶于氯仿, 易溶于甲醇, 易氧化变为棕黑色粉末。三氯化铁反应阳性。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.80 (2H, s, 1,2-OH), 6.71 (2H, m, 3,6-H), 6.59 (2H, m, 4,5-H), 理化性质和光谱数据与对照品儿茶酚一致, 故确定该化合物的结构为儿茶酚(pyrocatechol)。

化合物**9** 白色针晶(MeOH), mp 195 ~ 196 °C, 微溶于氯仿, 易溶于甲醇, 在空气中久置变为白

色粉末。三氯化铁反应阳性。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.28 (1H, s, COOH), 9.67 (1H, s, OH), 9.28 (1H, s, OH), 7.31 (1H, dd, *J* = 8.2, 2.1 Hz, 5-H), 7.27 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, 2-H), 6.77 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, 6-H), 理化性质和光谱数据与对照品原儿茶酸一致, 故确定该化合物的结构为原儿茶酸(protocatechuric acid)。

化合物**10** 白色粉末, 热溶于石油醚、二氯甲烷和氯仿等低极性溶剂, 硫酸显灰绿色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.89 (6H, t, *J* = 6.6 Hz, 2-Me), 1.2 ~ 1.4 (68H, m, 4 ~ 21-H and 3' ~ 19'-H), 1.5 ~ 1.7 (4H, m, 3-H and 2'-H), 2.36 (2H, t, *J* = 7.3 Hz, 2-H), 3.66 (2H, t, *J* = 6.8 Hz, 1'-H)。EI-MS (*m/z*): 620 (M<sup>+</sup>, 1.01), 588 (1.91), 572 (26.95), 558 (9.91), 544 (38.73), 516 (7.14), 480 (7.67), 452 (7.53), 418 (4.88), 397 (12.14), 369 (8.06), 334 (4.47), 306 (4.47), 285 (5.37), 257 (20.02), 241 (8.94), 181 (6.22), 152 (15.79), 125 (25.42), 111 (46.07), 97 (86.52), 83 (88.90), 69 (80.55), 57 (100.00), 43 (74.99)。根据其理化性质与光谱分析, 确定该化合物的结构为二十二烷酸二十烷酯(eicosyl behenate)。

化合物**11** 白色粉末, 热溶于石油醚、二氯甲烷和氯仿等低极性溶剂, 硫酸显灰绿色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.87 (3H, t, *J* = 6.3 Hz, Me), 1.2 ~ 1.7 (34H, m, 2 ~ 19-H), 3.64 (2H, t, *J* = 6.8 Hz, 1-H)。Negative ESI-MS (*m/z*): 297 (M-H)<sup>-</sup>。根据其理化性质与光谱分析, 确定该化合物的结构为二十醇(eicosanol)。

化合物**12** 白色粉末, 热溶于石油醚、二氯甲烷和氯仿等低极性溶剂, 硫酸显灰绿色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.88 (3H, t, *J* = 6.3 Hz, Me), 1.2 ~ 1.4 (36H, m, 4 ~ 21-H), 1.62 (2H, m, 3-H), 2.35 (2H, t, *J* = 7.4 Hz, 2-H)。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 179.77 (C-1), 33.99 (C-2), 31.93 (C-3), 29.06 ~ 29.70 (C-4 ~ 19), 24.67 (C-20), 22.69 (C-21), 14.12 (C-22)。Negative ESI-MS (*m/z*): 339 (M-H)<sup>-</sup>。根据其理化性质与光谱分析, 确定该化合物的结构为二十二烷酸(behenic acid)。

化合物**13** 白色针晶(CHCl<sub>3</sub>), 热溶于氯仿和

乙酸乙酯,香草醛-浓硫酸反应显红色。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 0.67 (3H, s, 18-H), 0.82 (3H, t,  $J$ =6.2 Hz, 29-H), 0.84 (6H, d,  $J$ =6.4 Hz, 26, 27-H), 0.91 (3H, d,  $J$ =9.6 Hz, 21-H), 0.99 (3H, s, 19-H), 0.7~2.3 (38H, m), 3.51 (1H, m, 3-H), 5.35 (1H, d,  $J$ =5.0 Hz, 6-H),理化性质与光谱数据与文献[11]报道的 $\beta$ -谷甾醇相符,与 $\beta$ -谷甾醇对照品薄层色谱 Rf 值一致,故确定该化合物的结构为 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

化合物 14 白色针晶(CHCl<sub>3</sub>),热溶于氯仿和乙酸乙酯,香草醛-浓硫酸反应显红色。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 0.69 (3H, s, 18-H), 0.82 (6H, d,  $J$ =6.5 Hz, 26,27-H), 0.84 (3H, t,  $J$ =6.2 Hz, 29-H), 0.88 (3H, d,  $J$ =9.2 Hz, 21-H), 0.99 (3H, s, 19-H), 0.7~2.3 (34H, m), 3.54 (1H, m, 3-H), 4.94~5.21 (2H, m, 22,23-H), 5.35 (1H, d,  $J$ =5.2 Hz, 6-H),理化性质与光谱数据与文献[11]报道的豆甾醇相符,与豆甾醇对照品薄层层析 Rf 值一致,故确定该化合物的结构为豆甾醇(stigmasterol)。

化合物 15 白色粉末,热溶于甲醇,香草醛-浓硫酸反应显红色。<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO- $d_6$ ) $\delta$ : 0.68 (3H, s, 18-H), 0.82 (3H, t,  $J$ =6.0 Hz, 29-H), 0.84 (6H, d,  $J$ =6.6 Hz, 26,27-H), 0.90 (3H, d,  $J$ =9.5 Hz, 21-H), 0.99 (3H, s, 19-H), 0.7~2.3 (38H, m), 3.40 (1H, m, 3-H), 2.80~3.70 (m, sugar protons), 4.22 (1H, d,  $J$ =7.7 Hz, 1'-H), 5.35 (1H, d,  $J$ =5.2 Hz, 6-H)。理化性质与光谱数据与对照品胡萝卜苷相符,薄层层析与对照品胡萝卜苷 Rf 值一致,故确定该化合物的结构为胡萝卜苷(daucosterol)。

#### 4 讨论

槐的果实、种子和枝皮中均含有大量的黄酮、异黄酮及其苷类成分<sup>[1-5]</sup>,通过以上研究发现槐叶中也含有黄酮与异黄酮类成分,同时含有大量的长链脂

肪醇酸类及甾醇类化合物,为进一步评价其生物活性奠定了基础,也有助于槐叶及槐资源的综合利用与研究开发。

#### [参考文献]

- [1] Tang Y P, Zhu H X, Duan J. Two new isoflavone triglycosides from the small branches of *Sophora japonica* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2008, 10 (1): 65.
- [2] Wang J H, Lou F C, Wang Y L, et al. A flavonol tetraglycoside from *Sophora japonica* seeds [J]. Phytochemistry, 2003, 63 (4): 463.
- [3] Tang Y P, Li Y F, Hu J, et al. Isolation and identification of antioxidants from *Sophora japonica* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2002, 4 (2): 123.
- [4] Tang Y P, Hu J, Wang J H, et al. A new coumaronochromone from *Sophora japonica* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2002, 4 (1): 1.
- [5] Tang Y, Lou F, Wang J, et al. Four isoflavone triglycosides from *Sophora japonica* [J]. J Nat Prod, 2001, 64 (8): 1107.
- [6] 唐于平,楼凤昌,王景华,等.银杏叶中黄酮类成分的研究[J].中国药学杂志,2001,36(4):231.
- [7] 王春桃,唐于平,周玲,等.槐枝皮中黄酮类成分研究[J].江苏中医药,2008,40(7):65.
- [8] Krishna C J, Lalit P, Rama K S. Chemical examination of the roots of *Tabebuia rosea* and heartwood of *Oraxylum indicum* [J]. Planta Med, 1977, 31 (3): 257.
- [8] Junei K, junichi F, Kunko B, et al. Studies on the constituents of *Pueraria lobata*. III. Isoflavonoids and related compounds in the roots and the volube stems [J]. Chem Pharm Bull, 1987, 35 (12): 4846.
- [10] 温晶,史海明,刘艳芳,等.刘寄奴黄酮类成分研究[J].中国中药杂志,2010,35(14):1827.
- [11] 李炜,唐于平,高浩学,等.麦门冬合金苇茎汤效应部位的化学成分研究[J].中国实验方剂学杂志,2010,16(18):80.

[责任编辑 邹晓翠]