葛花化学成分

张杰，常义生，曾铖，李佑，徐丽丽，顾正兵*
（江苏永健医药科技有限公司，江苏 泰州 225300）

［摘要］ **目的**：研究葛花中的化学成分。**方法**：采用硅胶柱色谱、羟丙基聚葡聚糖凝胶及制备液相方法进行分离纯化，经理化和波谱鉴定化合物的结构。**结果**：从葛花中分离得到了 5 个异黄酮苷类化合物，6″-*O*-木糖基黄豆黄苷（6″-*O*-xylosyl-glycitin，**1**），5，6，7，4′-四羟基异黄酮-6，7-二葡萄糖苷（5，6，7，4′-tetrahydroxyisoflavone-6，7-di-*O*-*β*-*D*-glucopyranoside，**2**），黄豆黄苷（glycitin，**3**），6″-*O*-木糖鸢尾苷（6″-*O*-xylosyltectoridin，**4**），鸢尾苷（tectoridin，**5**）。**结论**：化合物 **1** 和 **3** 均为在国内首次从野葛花中分离报道，化合物 **1** 和 **2** 在国内未见从其他植物中分离报道。

［关键词］ 葛花；异黄酮；6″-*O*-木糖基黄豆黄苷；5，6，7，4′-四羟基异黄酮-6，7-二葡萄糖苷；黄豆黄苷；6″-*O*-木糖鸢尾苷；鸢尾苷
［中图分类号］ R284.1 ［文献标识码］ A ［文章编号］ 1005-9903(2015)23-0065-03
［doi］ 10.13422/j.cnki.syfjx.2015230065

Chemical Constituents from Flowers of *Pueraria lobata* ZHANG Jie, CHANG Yi-sheng, ZENG Cheng, LI You, XU Li-li, GU Zheng-bing* (*Jiangsu Yongjian Pharmaceutical Technology Co. Ltd.*, *Taizhou* 225300, *China*)

［**Abstract**］ **Objective**: To investigate chemical constituents from flowers of *Pueraria lobata*. **Method**: Flowers of *P. lobata* was carried out with silica column chromatography, Sephadex LH-20 and preparative HPLC. The structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectroscopic data. **Result**: Five isoflavone glycosides were isolated and identified as 6″-*O*-xylosyl glycitin (**1**) 5, 6, 7, 4′-tetrahydroxyisoflavone-6, 7-di-*O*-*β*-*D*-glucopyra noside (**2**), glycitin (**3**), 6″-*O*-xylosyltectoridin (**4**) and tectoridin (**5**). **Conclusion**: The compound **1** and **3** were isolated from flowers of *P. lobata* for the first time in domestic. The compound **1** and **2** were not report from other plants in domestic.

［**Key words**］ flowers of *Pueraria lobat*a; isoflavone; 6″-*O*-xylosyl-glycitin; 5, 6, 7, 4′-tetrahydroxyisoflavone-6, 7-di-*O*-*β*-*D*-glucopyranoside; glycitin; 6″-*O*-xylosy-ltectoridin; tectoridin

葛花主产于湖南、河南、广东、浙江、四川等省。具有解酒毒，醒脾和胃之功，主要用于饮酒过度，头痛、头昏、烦渴、呕吐、胸膈饱胀等[1]。葛花主要含有黄酮类、皂苷类、挥发油类、甾醇类、蛋白质、多糖和微量元素等，其中黄酮类成分含量最高，黄酮中主要为异黄酮类化合物[2-6]。现代研究表明其具有保肝、保护心肌、抗诱变、抗过敏、降血糖和降血脂作用[7]。国内对葛花的化学成分研究报道不多，本研究利用硅胶柱色谱、羟丙基聚葡聚糖凝胶及制备液相等方法从葛花中分离鉴定了 5 个异黄酮苷类化合物，分别为 5，6，7，4′-四羟基异黄酮-6，7-二葡萄糖苷（5，6，7，4′-tetrahydroxyisoflavone-6，7-di-*O*-*β*-*D*-glucopyranoside，**1**），6″-*O*-木糖基黄豆黄苷（6″-*O*-xylosyl glycitin，**2**），黄豆黄苷（glycitin，**3**），6″-*O*-木糖鸢尾苷（6″-*O*-xylosyltectoridin，**4**），鸢尾苷（tectoridin，**5**），其中化合物 **2** 和 **3** 为在国产野葛花中首次分离得到，化合物 **1** 和 **2** 在国内未见从其他植物中分离报道。

1 材料

INOVA-400 型核磁共振仪（美国 Varian 公司），Delta Prep 4000 制备型高效液相色谱仪（美国 Waters 公司），Q-Tof 型质谱仪（美国 Waters 公司），

［收稿日期］ 20150514(008)
［第一作者］ 张杰，研究生，从事中药分析与天然药物化学研究，Tel：15116327288，E-mail：13478536926@163.com
［通讯作者］ *顾正兵，博士，从事天然药物化学研究，Tel：0523-80183620，E-mail：zbg@youging.com

1525 分析型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司),羟丙基聚葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20,美国 GE 公司),薄层色谱及柱色谱用硅胶(青岛远洋化工有限公司)。液相用甲醇、乙腈为色谱纯,其他试剂均为分析纯。

葛花药材来源于安徽亳州药材市场,经嘉兴学院医学院王峻副教授鉴定为野葛 *Pueraria lobata* 的干燥花蕾。

2 提取与分离

取干燥的葛花 10 kg,甲醇回流提取 3 次(每次 12 倍量,提取 3 h),合并提取液并减压浓缩得到甲醇提取物,将甲醇提取物分散于水中成悬浊液,依次用石油醚-乙酸乙酯(1∶1),正丁醇萃取,浓缩得到乙酸乙酯部分和正丁醇部分。正丁醇部分经硅胶柱色谱粗分,用乙酸乙酯-甲醇-水系统梯度洗脱,用三氯甲烷-甲醇-乙酸(3∶1∶0.3)薄层检测,合并相似流份,得到 6 个流份(Fr. 1 ~ Fr. 6)。将 Fr. 4 ~ 6 反复经羟丙基聚葡萄糖凝胶柱色谱以及制备液相分离纯化得到化合物 **1**(80.5 mg),**2**(120.7 mg),**3**(102.2 mg),**4**(130.5 mg),**5**(154.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 黄色针晶,ESI-MS *m/z* 633.14[M + Na]$^+$,相对分子质量 610,结合^{1}H-NMR 和^{13}C-NMR 谱确定分子式为 $C_{27}H_{30}O_{16}$。^{1}H-NMR(400 MHz, DMSO-d_6) δ:12.92(1H,s,OH-5),9.61(1H,s,OH-4′),8.43(1H,s,H-2),6.91(1H,s,H-8),7.39(2H,d,*J* = 8 Hz,H-2′,6′),6.83(2H,d,*J* = 8 Hz,H-3′,5′),4.87(1H,d,*J* = 7.6 Hz,Glc(C-6)-1),3.08 ~ 3.74(5H,m,Glc(C-6)-2 ~ 6),5.01[1H,d,*J* = 7.6 Hz,Glc(C-7)-1],3.18-3.61[5H,m,Glc(C-7)-2 ~ 6]。^{13}C-NMR(100 MHz,DMSO-d_6) δ:154.6(C-2),121.1(C-3),180.7(C-4),153.5(C-5),129.2(C-6),156.2(C-7),94.1(C-8),152.8(C-9),106.8(C-10),122.3(C-1′),130.2(C-2′,6′),115.1(C-3′,5′),157.5(C-4′),101.0(Glc(C-6)-1),73.4[Glc(C-6)-2],76.4[Glc(C-6)-3],69.8[Glc(C-6)-4],77.4[Glc(C-6)-5],60.8[Glc(C-6)-6],103.5[Glc(C-7)-1],74.1[Glc(C-7)-2],75.9[Glc(C-7)-3],69.8[Glc(C-7)-4],77.2[Glc(C-7)-5],60.7[Glc(C-7)-6]。UV 数据显示化合物 **1** 在 262 nm 和 330 nm 有特征吸收峰。上述波谱数据与 5,6,7,4′-四羟基异黄酮-6,7-二葡萄糖苷[8]报道基本一致,故鉴定该化合物为 5,6,7,4′-四羟基异黄酮-6,7-二葡萄糖苷(5,6,7,4′-tetrahydroxyiso-oflavone-6,7-di-*O*-*β*-*D*-glucopyranoside)。

化合物 **2** 无色针晶,ESI-MS *m/z* 579.1[M + H]$^+$,相对分子质量 578,结合^{1}H-NMR 和^{13}C-NMR 谱确定分子式为 $C_{27}H_{30}O_{14}$。^{1}H-NMR(400 MHz, DMSO-d_6) δ:8.33(1H,s,H-2),7.48(1H,s,H-5),7.39(1H,s,H-8),7.41(2H,d,*J* = 8 Hz,H-2′,6′),6.82(2H,d,*J* = 8 Hz,H-3′,5′),3.88(1H,s,OCH_3-6),5.11(1H,d,*J* = 8 Hz,Glc-1),3.09 ~ 3.69(6H,m,Glc-2 ~ 6),4.18(1H,d,*J* = 8 Hz,Xyl-1),2.98 ~ 3.69(5H,m,Xyl-2 ~ 5)。^{13}C-NMR(100 MHz,DMSO-d_6) δ:153.0(C-2),123.2(C-3),174.5(C-4),104.7(C-5),147.4(C-6),151.5(C-7),103.7(C-8),151.3(C-9),117.9(C-10),55.9(OCH_3-6),122.7(C-1′),130.1(C-2′,6′),115.0(C-3′,5′),157.3(C-4′),99.7(Glc-1),73.0(Glc-2),76.7(Glc-3),69.7(Glc-4),75.7(Glc-5),68.7(Glc-6),104.3(Xyl-1),73.5(Xyl-2),76.6(Xyl-3),69.5(Xyl-4),65.7(Xyl-4)。UV 数据显示化合物 **2** 在 258 nm 和 319 nm 有特征吸收峰。上述波谱数据与文献[9]报道基本一致,故鉴定该化合物为 6″-*O*-木糖基黄豆黄苷(6″-*O*-xylosyl-glycitin)。

化合物 **3** 白色粉末(甲醇),ESI-MS *m/z* 447.4[M + H]$^+$,相对分子质量 446,结合^{1}H-NMR 和^{13}C-NMR 谱确定分子式为 $C_{22}H_{32}O_{10}$。^{1}H-NMR(400 MHz, DMSO-d_6) δ:8.37(1H,s,H-2),7.48(1H,s,H-5),7.32(1H,s,H-8),7.42(2H,d,*J* = 8 Hz,H-2′,6′),6.82(2H,d,*J* = 8 Hz,H-3′,5′),3.88(1H,s,OCH_3-6),5.17(1H,d,*J* = 7.4 Hz,Glc-1),3.18 ~ 3.70(6H,m,Glc-2 ~ 6)。^{13}C-NMR(100 MHz,DMSO-d_6) δ:153.0(C-2),123.2(C-3),174.4(C-4),104.8(C-5),147.5(C-6),153.0(C-7),103.5(C-8),151.6(C-9),117.9(C-10),122.6(C-1′),130.1(C-2′,6′),115.0(C-3′,5′),157.2(C-4′),55.9(OCH_3-6),99.7(Glc-1,73.1(Glc-2),76.8(Glc-3),69.6(Glc-4),77.2(Glc-5),60.7(Glc-6)。UV 数据显示化合物 **3** 在 263 nm 和 330 nm 有特征吸收峰。上述波谱数据与文献[10]报道基本一致,故鉴定该化合物为黄豆黄苷(glycitin)。

化合物 **4** 白色粉末(甲醇),ESI-MS *m/z* 595.1[M + H]$^+$,相对分子质量 594.1,结合^{1}H-NMR 和^{13}C-NMR 谱确定分子式为 $C_{27}H_{30}O_{15}$。^{1}H-NMR(400 MHz,DMSO-d_6) δ:12.9(1H,s,OH-5),9.59(1H,s,OH-4′),8.36(1H,s,H-2),6.95(1H,s,H-8),7.39(2H,d,*J* = 8.8 Hz,H-2′,6′),6.83(2H,

d, *J* = 8.4 Hz, H-3′,5′), 3.77 (1H, s, OCH_3-6), 5.05 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, Glc-1), 3.08 ~ 3.69 (6H, m, Glc-2 ~ 6), 4.19 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, Xyl-1), 2.96 ~ 3.69 (5H, m, Xyl-2 ~ 5)。^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 154.7 (C-2), 121.2 (C-3), 180.9 (C-4), 152.7 (C-5), 132.5 (C-6), 156.6 (C-7), 94.3 (C-8), 153.0 (C-9), 106.7 (C-10), 122.2 (C-1′), 130.3 (C-2′, 6′), 115.3 (C-3′, 5′), 157.6 (C-4′), 100.3 (Glc-1), 75.9 (Glc-2), 73.2 (Glc-3), 69.6 (Glc-4), 76.7 (Glc-5), 68.8 (Glc-6), 104.3 (Xyl-1), 73.6 (Xyl-2), 76.7 (Xyl-3), 69.9 (Xyl-4), 65.8 (Xyl-5)。UV 数据显示化合物 **4** 在 214, 262 和 331 nm 有特征吸收峰。上述波谱数据与文献[11]报道基本一致,故鉴定该化合物为 6″-*O*-木糖鸢尾苷(6″-*O*-xylosyltectoridin)。

化合物 **5** 无色针晶(甲醇), ESI-MS *m/z* 463.4 [M + H]$^+$, 相对分子质量 462, 结合^{1}H-NMR 和^{13}C-NMR 谱确定分子式为 $C_{22}H_{22}O_{11}$。^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 12.9 (1H, s, OH-5), 9.59 (1H, s, OH-4′), 8.43 (1H, s, H-2), 6.88 (1H, s, H-8), 7.40 (2H, d, *J* = 8 Hz, H-2′, 6′), 6.83 (2H, d, *J* = 8 Hz, H-3′, 5′), 3.78 (1H, s, OCH_3-6), 5.09 (1H, d, *J* = 8 Hz, Glc-1), 3.32-3.70 (6H, m, Glc-2 ~ 6)。^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ: 154.7 (C-2), 122.1 (C-3), 180.8 (C-4), 152.9 (C-5), 132.5 (C-6), 156.6 (C-7), 94.0 (C-8), 152.5 (C-9), 106.5 (C-10), 121.0 (C-1′), 130.2 (C-2′, 6′), 115.1 (C-3′, 5′), 157.5 (C-4′), 100.2 (Glc-1), 73.2 (Glc-2), 76.7 (Glc-3), 69.8 (Glc-4), 77.3 (Glc-5), 60.7 (Glc-6)。UV 数据显示化合物 **5** 在 263 和 330 nm 有特征吸收峰。上述波谱数据与文献[12]报道基本一致,故鉴定该化合物为鸢尾苷(tectoridin)。

[参考文献]

[1] 高学敏. 中药学[M]. 2 版. 北京: 中国中医药出版社, 2007: 80.
[2] Kim C, Shin S, Ha H, et al. Study of substance changes in flowers of *Pueraria thunbergiana* Benth. during storage[J]. Arch Pharm Res, 2003, 26(3): 210-213.
[3] 尹俊亭, 仲英, 孙敬勇, 等. 葛花化学成分的研究(I)[J]. 中草药, 2006, 37(3): 350-352.
[4] 尹俊亭, 仲英, 刘鲁. 葛花化学成分研究(II)[J]. 中草药, 2007, 38(9): 1315-1316.
[5] 冯维希, 张永丹, 岳馨钰, 等. 不同产地葛花主要营养成分的比较[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(12): 5492-5494.
[6] 牛迎凤, 韩春梅, 邵赟, 等. 十二种花类药材中八种微量元素的含量测定及比较研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(7): 1997-2000.
[7] 董乙文, 冯维希, 胡玉涛. 葛花异黄酮的药理作用研究进展[J]. 中国中医药现代远程教育, 2014, 12(21): 161-163.
[8] Yu Y L, Liao Y T, Li X. Isoflavonoid glycosides from the flowers of *Pueraria lobata* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2011, 13(4): 284-289.
[9] Park H J, Park J H, Moon J O, et al. Isoflavone glycosides from the flowers of *Pueraria thunbergiana* [J]. Phytochemistry, 1999, 51(1): 147-151.
[10] 黎雄, 李剑芳, 王东, 等. 怀槐树皮异黄酮苷类化学成分研究[J]. 药学学报, 2009, 44(1): 63-68.
[11] Bae E A, Lee K T, Choi J W, et al. Metabolism of 6″-*O*-xylosyltectoridin and tectoridin by human intestinal bacteria and their hypoglycemic and *in vitro* cytotoxic activities [J]. Biol Pharm Bull, 2004, 27(7): 1099-1102.
[12] 李应勤, 陆蕴茹, 魏璐雪. 白射干黄酮类成分的研究[J]. 药学学报, 1986, 21(11): 836-841.

[责任编辑 顾雪竹]