

## • 化学成分 •

## 旱柳叶中 1 个新的色原酮苷

廖圆月<sup>1,2</sup>, 周国平<sup>1\*</sup>, 吴国江<sup>1</sup>, 潘 蕾<sup>1</sup>, 付辉政<sup>1\*</sup>, 丁剑虹<sup>1</sup>, 俞 燕<sup>1</sup>

1. 江西省食品药品检验所 江西省药品与医疗器械质量工程技术研究中心, 江西 南昌 330029

2. 江西中医药大学, 江西 南昌 330006

**摘要:** 目的 研究旱柳 *Salix matsudana* 叶的化学成分。方法 运用多种柱色谱方法分离纯化, 通过理化性质及波谱分析技术鉴定化合物的结构。结果 从旱柳叶的水提物中分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为 5, 7-二羟基色原酮-5-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (1)、5, 7-二羟基色原酮 (2)、(2-羟苯基)-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (3)、香草酸-4-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (4)、环(缬氨酸-脯氨酸) (5)、没食子酸 (6)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为旱柳苷 A, 化合物 2~6 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 旱柳; 杨柳科; 旱柳苷 A; (2-羟苯基)-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷; 环(缬氨酸-脯氨酸)

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)20-2887-03

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.20.002

A new chromone glycoside from leaves of *Salix matsudana*LIAO Yuan-yue<sup>1,2</sup>, ZHOU Guo-ping<sup>1</sup>, WU Guo-jiang<sup>1</sup>, PAN Lei<sup>1</sup>, FU Hui-zheng<sup>1</sup>, DING Jian-hong<sup>1</sup>, YU Yan<sup>1</sup>

1. Jiangxi Provincial Institute for Food and Drug Control, Jiangxi Provincial Engineering Research Center for Drug and Medical Device Quality, Nanchang 330029, China

2. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the leaves of *Salix matsudana*. **Methods** The chemical constituents were isolated by various column chromatographic methods. The structures of the compounds were elucidated on the basis of physiochemical properties and spectral analyses. **Results** Six compounds were named as 5- $\beta$ -D-glucosyloxy-7-hydroxychromone (1), 5, 7-dihydroxychromone (2), (2-hydroxyphenyl)-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (3), vanillic acid-4-*O*- $\beta$ -D-glucoside (4), cyclo (val-pro) (5), and gallic acid (6). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named matsudoside A, compounds 2~6 are obtained from this plant for the first time.

**Key words:** *Salix matsudana* Koidz.; Salicaceae; matsudoside A; (2-hydroxyphenyl)-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside; cyclo (val-pro)

旱柳叶系杨柳科 (Salicaceae) 植物旱柳 *Salix matsudana* Koidz. 的干燥叶, 旱柳为多年生木本植物, 广泛分布于东北、华北平原及安徽、浙江、江苏等省区, 资源丰富<sup>[1]</sup>。旱柳叶具有散风、祛湿、清湿热之功效, 用于预防及治疗黄疸型传染性肝炎、风湿性关节炎初起、关节炎肿痛等<sup>[2]</sup>。现代药理研究表明, 旱柳叶具有治疗慢性肝损伤及清除超氧自由基的作用, 其制成的茶具有抗氧化、调血脂、抑菌、抗肿瘤、抗流感病毒等作用<sup>[3]</sup>。化学成分研究

表明, 旱柳叶中的主要成分有黄酮类、多糖类、水杨苷及其衍生物、维生素等<sup>[3-4]</sup>。本课题组前期从旱柳叶的水提物中获得 8 个化合物<sup>[5]</sup>, 本实验继续对旱柳叶的水提物进行了分离, 从中分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为 5, 7-二羟基色原酮-5-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (5- $\beta$ -D-glucosyloxy-7-hydroxychromone, 1)、5, 7-二羟基色原酮 (5, 7-dihydroxychromone, 2)、(2-羟苯基)-*O*- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 [(2-hydroxyphenyl)-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside, 3]、香草酸-4-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖

收稿日期: 2014-07-25

基金项目: 江西省青年科学基金资助项目 (20142BAB215062)

作者简介: 廖圆月 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要从事中药活性成分研究。Tel: (0791)86217386 E-mail: 576061008@qq.com

\*通信作者 付辉政, 博士, 助理研究员。Tel: (0791)86217386 E-mail: fhzhfz620@sohu.com

周国平, 主任中药师。Tel: (0791)85522739 E-mail: 13870868633@139.com

苷 (vanillic acid-4-*O*- $\beta$ -D-glucoside, **4**)、环(缬氨酸-脯氨酸) [cyclo (val-pro), **5**]、没食子酸 (gallic acid, **6**)。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 命名为旱柳苷 A, 化合物 **2**~**6** 为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

岛津 2010 系列高效液相色谱仪 (日本岛津公司); Buchi 中压液相制备色谱仪 (瑞士 Buchi 公司); Agilent Technologies 1260 高效液相色谱仪 (美国安捷伦科技有限公司); 6890N 型气相色谱仪 (美国安捷伦科技有限公司); 安捷伦 1200 型制备高效液相色谱仪; Sartorius BP211D 型电子天平 (德国赛托利斯集团); EYELA SB-1000 旋转蒸发仪 (日本 EYELA 公司); 电热恒温水浴锅 (上海跃进医疗器械厂); UV-260 分光光度计 (日本岛津公司); Varian UNITY INOVA 600 超导核磁共振仪 (美国 Varian 公司); Micromass ZabSpec 质谱仪 (美国 Micromass 公司); C<sub>18</sub> 反相填料为日本 YMC 产品; D101 大孔树脂为安徽三星树脂科技有限公司产品; 柱色谱硅胶、薄层色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品; 水为双蒸水, 其他所用试剂均为分析纯。

药材采自河北, 经江西省食品药品检验所袁桂平主任中药师鉴定为杨柳科植物旱柳 *Salix matsudana* Koidz. 的干燥叶, 标本 (20110605) 保存于江西省食品药品检验所中药标本室。

## 2 提取与分离

干燥的旱柳叶 (5.0 kg) 粉碎后用 10 倍量水煎煮 2 次, 每次 2 h。提取液浓缩至相对密度为 1.2 (25 °C), 加乙醇使含醇量达 60%, 搅匀, 静置过夜, 离心, 再回收溶剂至无醇味。加入适量水溶解, 依次用醋酸乙酯和正丁醇萃取, 分别得醋酸乙酯部分 (20 g) 和正丁醇部分 (100 g)。正丁醇部分经 D101 大孔树脂, 分别用乙醇-水 (10:90) 和乙醇-水 (90:10) 洗脱, 得 2 个组分 (Fr. A 和 Fr. B)。Fr. B (65 g) 以二氯甲烷-甲醇 (5:1) 等度洗脱, 切干柱得 10 个组分 (Fr. B1~B10)。Fr. B10 (8.0 g) 经硅胶柱色谱以二氯甲烷-甲醇 (50:1~10:1) 梯度洗脱, 得到 9 个流分 (Fr. B10-1~B10-9)。Fr. B10-5 (0.9 g) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以甲醇洗脱, 得到 30 个流分 (Fr. B10-5-1~B10-5-30)。Fr. B10-5-7 (16.0 mg) 经制备液相色谱 (乙腈-水 15:85) 得化合物 **1** (6.0 mg), Fr. B10-5-18 (25.0 mg) 经制备液相色谱 (甲醇-水 42:58) 得化合物 **2** (5.3 mg), Fr. B10-5-25 (20.0 mg) 经制备液相色谱 (乙腈-水 6:94) 得化合

物 **5** (5.0 mg)。Fr. B10-6 (2.2 g) 经中压制备液相色谱, 以甲醇-水 (10:90~80:20) 梯度洗脱, 经高效液相色谱检测合并后, 分为 20 个流分 (Fr. B10-6-1~Fr. B10-6-20)。Fr. B10-6-7 经反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 (甲醇) 柱色谱进一步纯化, 得到化合物 **3** (20 mg)、**4** (6.8 mg) 和 **6** (30 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色粉末。mp 106~107 °C;  $[\alpha]_D^{20} +15.7^\circ$  (c 0.1, MeOH); 紫外光谱 (UV) 在 223、252 和 296 nm 处有最大吸收。红外光谱 (KBr) 显示羟基 (3 380 cm<sup>-1</sup>) 和羰基 (1 620 cm<sup>-1</sup>) 的吸收峰信号。HR-ESI-MS 谱给出准分子离子峰为  $m/z$ : 339.070 6 [M-H]<sup>-</sup> (计算值为 339.071 6), 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_H$  6.58 (1H, d,  $J=2.3$  Hz) 和 6.78 (1H, d,  $J=2.3$  Hz) 为 1 对间位取代的苯环质子信号;  $\delta_H$  8.06 (1H, d,  $J=5.9$  Hz) 和 6.14 (1H, d,  $J=5.9$  Hz) 为 1 对顺式烯氢信号。同时, 在 <sup>1</sup>H-NMR 谱中还观察到 1 个糖的端基质子信号  $\delta_H$  4.73 (1H, d,  $J=7.4$  Hz)。<sup>13</sup>C-NMR 谱中显示 15 个碳信号: 1 个羰基碳 ( $\delta_C$  176.3)、6 个芳香碳、2 个烯碳 ( $\delta_C$  154.8, 113.2) 和 1 个葡萄糖的碳信号 ( $\delta_C$  103.9, 73.6, 77.5, 69.7, 75.6, 60.8), 以上数据表明化合物 **1** 可能为色原酮苷类化合物。由糖端基氢的耦合常数  $J=7.4$  Hz, 可知其为  $\beta$  构型, 进一步通过酸水解及衍生化气相分析, 确定所连的糖为 D-葡萄糖。以上数据与文献报道的 7- $\beta$ -D-glucosyloxy-5-hydroxy-chromone 基本一致<sup>[6]</sup>, 唯一区别在于糖与色原酮母核的连接位置不同。在 HMBC 谱中 (图 1), 葡萄糖的端基氢 ( $\delta_H$  4.73) 与 C-5 ( $\delta_C$  158.8) 远程相关, 说明 D-葡萄糖连在色原酮母核的 C-5 位。因此鉴定化合物 **1** 结构为 5, 7-二羟基色原酮-5-*O*- $\beta$ -D-葡萄糖苷, 经检索其为 1 个新化合物, 命名为旱柳苷 A, 结构如图 1 所示。具体 NMR 数据见表 1。

化合物 **2**: 黄色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.96 (1H, d,  $J=6.0$  Hz, H-2), 6.18 (1H, d,

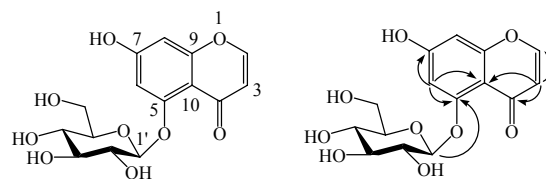


图 1 化合物 **1** 的结构和主要 HMBC 相关图

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound **1**

表1 化合物1的<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR的波谱数据(600/150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)

Table 1 <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR data of compound 1 (600/150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)

| 碳位 | δ <sub>H</sub>                  | δ <sub>C</sub> | 碳位 | δ <sub>H</sub>                         | δ <sub>C</sub> |
|----|---------------------------------|----------------|----|----------------------------------------|----------------|
| 2  | 8.06 (1H, d, <i>J</i> = 5.9 Hz) | 154.8          | 10 |                                        | 109.2          |
| 3  | 6.14 (1H, d, <i>J</i> = 5.9 Hz) | 113.2          | 1' | 4.73 (1H, d, <i>J</i> = 7.4 Hz)        | 103.9          |
| 4  |                                 | 176.3          | 2' | 3.32 (1H, m)                           | 73.6           |
| 5  |                                 | 158.8          | 3' | 3.33 (1H, m)                           | 75.6           |
| 6  | 6.78 (1H, d, <i>J</i> = 2.3 Hz) | 104.1          | 4' | 3.20 (1H, m)                           | 69.7           |
| 7  | 10.96 (1H, brs)                 | 162.7          | 5' | 3.28 (1H, m)                           | 77.5           |
| 8  | 6.58 (1H, d, <i>J</i> = 2.3 Hz) | 98.0           | 6' | 3.54 (1H, d, <i>J</i> = 11.9 Hz)       | 60.8           |
| 9  |                                 | 158.7          |    | 3.74 (1H, dd, <i>J</i> = 11.9, 2.0 Hz) |                |

*J* = 6.0 Hz, H-3), 6.20 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-6), 6.32 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故确定化合物2为5, 7-二羟基色原酮。

化合物3: 白色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.89 (1H, dd, *J* = 7.5, 1.5 Hz, H-6), 7.65 (1H, m, H-4), 7.60 (1H, m, H-5), 7.50 (1H, dd, *J* = 7.5, 1.5 Hz, H-3), 5.43 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'), 4.50~3.76 (6H, m, H-2'~6'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 147.4 (C-1), 146.0 (C-2), 117.4 (C-3), 119.8 (C-4), 123.5 (C-5), 116.5 (C-6), 102.8 (C-1'), 74.4 (C-2'), 77.4 (C-3'), 70.5 (C-4'), 77.7 (C-5'), 61.6 (C-6')。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物3为(2-羟苯基)-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物4: 无色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.62 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.8 Hz, H-6), 7.60 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 7.18 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 5.00 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 3.88~3.29 (6H, m, H-2'~6'); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 126.4 (C-1), 113.1 (C-2), 148.9 (C-3), 150.2 (C-4), 116.5 (C-5), 123.2 (C-6), 169.4 (C-7), 100.7 (C-1'), 73.5 (C-2'), 76.5 (C-3'), 69.9 (C-4'), 76.9 (C-5'), 61.1 (C-6'), 55.3 (3-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物4为香草酸-4-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物5: 白色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 4.18 (1H, m, H-2'), 4.08 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-2), 3.56 (2H, m, H-5), 2.80 (1H, m, H-3'), 2.20 (2H, m, H-3), 1.66 (2H, m, H-4), 1.23 (3H, d, *J* = 7.2 Hz, 4'-CH<sub>3</sub>), 1.18 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 5'-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 170.9 (C-1), 61.1 (C-2), 29.2 (C-3), 23.1 (C-4), 45.7 (C-5), 165.9 (C-1'), 59.6 (C-2'), 29.3 (C-3'), 19.2 (C-4'), 17.2 (C-5')。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物5为环(缬

氨酸-脯氨酸)。

化合物6: 无色针晶(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.42 (1H, brs, -COOH), 9.24 (2H, brs, 3, 4-OH), 6.92 (2H, s, H-2, 6); <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 120.8 (C-1), 109.0 (C-2, 6), 145.0 (C-3, 5), 138.2 (C-4), 169.2 (C-7)。上述数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物6为没食子酸。

#### 参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第20卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [3] 韩立芹. 旱柳叶中化学成分的研究及抗菌活性初探 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2011.
- [4] 杨明, 葛友群, 曾宪仪, 等. 旱柳叶化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(8): 1898-1899.
- [5] 左飞鸿, 吴国江, 李进进, 等. 旱柳叶化学成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(12): 1959-1962.
- [6] Backhouse N, Delporte C, Negrete R, et al. Bioactive phenolic derivatives from *Acaena splendens* methanol extract [J]. *Phytother Res*, 2002, 16(6): 562-566.
- [7] 董梅, 袁日, 齐凤琴, 等. 青龙衣中细胞毒活性成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(5): 805-808.
- [8] Lin C F, Lay H L, Ni C L, et al. Phenolic Components of *Dendrobium antennatum* [J]. *Chem Nat Comp*, 2013, 49(3): 520-522.
- [9] 孙彦君, 周巍, 陈虹, 等. 桃儿七中酚类成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(2): 226-229.
- [10] 漆淑华, 钱培元, 张恩. 海洋细菌 *Pseudomonas* sp. 抗菌代谢产物的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(3): 420-423.
- [11] 刘佳宝, 张瑛, 崔保松, 等. 宽苞水柏枝化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(19): 2661-2665.