

枳椇叶的化学成分研究(I)

南京中医药大学中药化学教研室(210029)

梁侨丽*

中国药科大学天然药化教研室

丁林生

摘 要 首次自枳椇 *Hovenia acerba* Lindl. 叶中分离并鉴定了 7 个黄酮类化合物: 山柰酚(kaempferol, I), 槲皮素(quercetin, II), 异槲皮甙(isoquercetin, III), 山柰酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃半乳糖甙[kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-galactopyranoside, IV], 山柰酚-3-O-芸香糖甙(kaempferol-3-O-rutinoside, V), 槲皮素-3-O- α -L-吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃半乳糖甙[quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-galactopyranoside, VI], 芦丁(rutin, VII)。

关键词 枳椇 黄酮化合物 山柰酚 槲皮素

鼠李科 *Rhamnaceae* 枳椇属 *Hovenia* 植物有 3 种, 2 变种, 我国除东北、内蒙古、新疆和青海等地外, 各省区均有分布。其中枳椇 *H. acerba* Lindl. 和北枳椇 *H. dulcis* Thunb. 的种子具有清热利尿、解酒毒之功效, 适用于热病烦渴、呃逆、呕吐、酒精中毒等症^[1,2]。近年来, 国外学者对北枳椇的化学研究较为重视, 从中分离到多种化合物, 如单萜甙、倍半萜甙和三萜皂甙等^[3-9]以及具有抗癌活性的粗提物等^[10], 其中, 达玛烷型三萜皂甙具有镇静、镇痛和抗惊厥作用^[11]; 最近发现还具有抗甜味作用, 这对研究人的甜味感觉机理有很大帮助^[7]。但枳椇的化学成分未见报道。

为了开发我国的植物资源, 寻找新的有效药物, 我们采用酸化硅胶柱对枳椇干燥叶的正丁醇部分进行了化学研究, 从中分得 16 个化合物, 根据光谱分析和化学反应以及已知化合物薄层层析对照, 其中 7 个黄酮化合物分别鉴定为: 山柰酚(kaempferol, I), 槲皮素(quercetin, II), 异槲皮甙(isoquercetin, III), 山柰酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃半乳糖甙[kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-galactopyranoside, IV], 山柰酚-3-O-芸香糖甙(kaempferol-3-O-rutinoside, V), 槲皮素-3-

O- α -L-吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃半乳糖甙[quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-galactopyranoside, VI], 芦丁(rutin, VII), 它们均系首次从枳椇属植物中分离到。

酸化硅胶是以 10~40 μ 硅胶滴加 1% 盐酸, 配比为 5g/1ml, 并不断搅拌均匀而制成的, 其 pH 值为 6。

1 仪器和试剂

熔点用 XF-4 双目镜视显微熔点测定仪测定(温度未校正); 氢谱和碳谱用 Bruker ACF-300 型核磁共振仪测定 [^1H 300MHz, ^{13}C 75MHz; 以 DMSO- d_6 或 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 为溶剂, TMS 作内标]。

药材采自江西省修水县, 品种经鉴定为枳椇属植物枳椇 *H. acerba* Lindl. 的干燥叶。

2 提取与分离

枳椇干燥叶 10.0kg, 用 95% 工业乙醇回流提取 4 次, 合并醇提液, 减压浓缩至 3500ml; 搅拌加入等体积蒸馏水, 稍加热, 冷却静置, 移去悬浮结块, 再以少量蒸馏水加热溶解结块, 冷却静置, 除去悬浮结块, 合并水液, 浓缩至 2000ml; 浓缩液依次以石油醚、氯仿、正丁醇萃取, 将正丁醇萃取部分浓缩至适当体积, 以适量的丙酮沉淀, 得黄色沉淀物

* Address: Liang Qiaoli, Nanjing Traditional Chinese Medicine and Materia Medica, Nanjing

(A, 101.2g)。

A 部分 (80.0g) 进行硅胶柱层析, 以 CHCl_3 , CHCl_3 - CH_3OH 系统梯度洗脱, 分别得 S_1 (10.0g), S_2 (14.0g), S_3 (11.0g), S_4 (13.5g)。

$\text{S}_1, \text{S}_2, \text{S}_3, \text{S}_4$ 分别进行酸化硅胶柱层析, 以 CHCl_3 - CH_3OH 系统梯度洗脱, 在 S_1 中得晶 I 和晶 II, 在 S_2 中得晶 IV, 在 S_3 中得晶 VI 和晶 VII, 在 S_4 中得晶 X 和晶 XI。

3 鉴定

晶 I: 黄色针晶 (CHCl_3 - CH_3OH), mp 278~279°C, 盐酸镁粉反应阳性, 三氯化铝反应呈黄色荧光。根据波谱分析推知分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ 。聚酰胺薄层 R_f 值与山柰酚标准品一致, 二者的混合熔点不下降。故鉴定为山柰酚。

晶 II: 黄色针晶 (CHCl_3 - CH_3OH), mp 309~310°C (dec.), 盐酸镁粉反应阳性, 三氯化铝反应呈绿黄色荧光。根据波谱分析推知分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ 。聚酰胺薄层层析的 R_f 值与槲皮素标准品一致, 二者的混合熔点不下降。故鉴定为槲皮素。

晶 IV: 黄色针晶 (CHCl_3 - CH_3OH), mp 220~222°C, 盐酸镁粉反应阳性, 三氯化铝反应呈黄色荧光。根据波谱分析推知分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) δ : 12.64 (1H, s, C_5 -OH), 10.86 (1H, s, C_7 -OH), 9.72 (1H, s, C_4 -OH), 9.22 (1H, s, C_3 -OH), 7.57 (2H, m, $\text{C}_{2',6'}$ -H), 6.83 (1H, d, $J=9.0\text{Hz}$, C_5 -H), 6.40 (1H, d, $J=2.1\text{Hz}$, C_8 -H), 6.20 (1H, d, $J=2.1\text{Hz}$, C_6 -H), 5.47 (1H, d, $J=7.3\text{Hz}$, C_1 -H), 3.00~3.50 (m, 糖基氢); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6) δ 见表, 与文献报道的异槲皮素的碳谱相同^[12]。

IV 的水解: 取 20mg IV, 加 2% H_2SO_4 10ml 直火回流 1h, 放冷后, 析出沉淀, 抽滤得沉淀, 用甲醇溶解, 与槲皮素进行聚酰胺薄层层析比较, 展开剂 CHCl_3 - CH_3OH (9:1) 再加 2 滴 CH_3COOH , 喷 AlCl_3 -乙醇液, 加热后观察荧光, 发现 IV 水解后生成槲皮素; 滤液

用饱和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 中和, 抽滤去沉淀, 滤液浓缩至干, 用甲醇溶解, 与糖标准品进行硅胶薄层层析比较, 展开剂: CHCl_3 - CH_3OH (6:4) 和 $n\text{-BuOH}$ - C_6H_6 - $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ - H_2O (5:1:3:1), 检测出葡萄糖。

晶 VI: 黄色细针晶 (H_2O), mp: 190~192°C, 盐酸镁粉反应阳性, 三氯化铝反应呈黄色荧光。根据波谱分析推知分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) δ : 12.58 (1H, s, C_5 -OH), 10.87 (1H, s, C_7 -OH), 10.18 (1H, s, C_4 -OH), 8.05 (2H, d, $J=8.8\text{Hz}$, $\text{C}_{2',6'}$ -H), 6.86 (2H, d, $J=8.8\text{Hz}$, $\text{C}_{3',5'}$ -H), 6.43 (1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, C_8 -H), 6.21 (1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, C_6 -H), 5.32 (1H, d, $J=7.6\text{Hz}$, C_1 -H), 4.40 (1H, s, C_1 -H), 3.00~3.50 (m, 糖基氢), 1.06 (3H, d, $J=6.0\text{Hz}$, C_6 - CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6) δ 见表。与文献报道的山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6) β -D-半乳糖甙的氢谱和碳谱相同^[13]。

VI 的水解: 方法同 IV 的水解, 水解液中分别检测出山柰酚, 半乳糖和鼠李糖。

晶 VII: 黄色细针晶 (CHCl_3 - CH_3OH), mp 180~182°C, 盐酸镁粉反应阳性, 三氯化铝反应呈黄色荧光。根据波谱分析推知分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) δ : 12.57 (1H, s, C_5 -OH), 10.87 (1H, s, C_7 -OH), 10.15 (1H, s, C_4 -OH), 8.00 (2H, d, $J=8.8\text{Hz}$, $\text{C}_{2',6'}$ -H), 6.88 (2H, d, $J=8.8\text{Hz}$, $\text{C}_{3',5'}$ -H), 6.43 (1H, d, $J=2.1\text{Hz}$, C_8 -H), 6.24 (1H, d, $J=2.1\text{Hz}$, C_6 -H), 5.35 (1H, d, $J=7.2\text{Hz}$, C_1 -H), 4.46 (1H, s, C_1 -H), 3.00~3.50 (m, 糖基氢), 1.00 (3H, d, $J=6.1\text{Hz}$, C_6 - CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6) δ 见表, 与文献报道的山柰酚-3-O-芸香糖甙的碳谱相同^[12]。

VII 的水解: 方法同 IV 的水解, 水解液中分别检测出山柰酚, 葡萄糖和鼠李糖。

晶 X: 黄色无定形粉末 (H_2O), mp 196~198°C, 盐酸镁粉反应阳性, 三氯化铝反应呈黄色荧光。分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$ 。 $^1\text{H-NMR}$

(DMSO- d_6) δ : 12.60 (1H, s, C₅-OH), 10.83 (1H, s, C₇-OH), 9.70 (1H, s, C_{4'}-OH), 9.15 (1H, s, C_{3'}-OH), 7.66 (1H, dd, J = 8.5, 2.1 Hz, C₆-H), 7.52 (1H, d, J = 2.1 Hz, C_{2'}-H), 6.83 (1H, d, J = 8.5 Hz, C₅-H), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, C₈-H), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, C₆-H), 5.32 (1H, d, J = 7.6 Hz, C₁-H), 4.42 (1H, s, C₁-H), 3.00~3.50 (m, 糖基氢), 1.05 (3H, d, J = 6.3 Hz, C₆-CH₃); ¹³C-NMR (DMSO- d_6) δ 见表, 与文献报道的槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-半乳糖甙的氢谱和碳谱相同^[13]。

表 化合物 IV, VI, VII, X 和 XI 的¹³C-NMR 光谱数据

C	IV	VI	VII	X	XI
2	156.5	156.8	157.0	156.6	156.6
3	133.5	133.5	133.5	133.7	133.5
4	177.6	177.7	177.5	177.6	177.5
5	161.4	161.4	161.3	161.4	161.4
6	98.8	98.9	98.9	98.8	98.8
7	164.3	164.3	164.3	164.3	164.2
8	93.6	93.9	93.9	93.7	93.7
9	156.3	156.6	156.6	156.5	156.7
10	104.2	104.1	104.2	104.0	104.2
1'	121.8	121.0	121.1	121.2	121.3
2'	116.4	131.2	131.1	116.1	116.3
3'	145.0	115.3	115.3	145.0	144.9
4'	148.6	160.2	160.1	148.6	148.6
5'	115.4	115.2	115.1	116.1	116.4
6'	121.3	131.2	131.0	122.1	121.7
1''	101.0	102.2	101.5	103.0	101.4
2''	74.3	71.3	74.4	71.3	74.2
3''	77.7	73.2	76.6	73.7	76.6
4''	70.1	68.2	70.5	68.2	70.2
5''	76.7	73.7	76.0	73.2	76.1
6''	61.1	65.5	67.1	65.3	67.1
1'''		100.2	100.9	100.2	100.9
2'''		70.8	70.8	70.8	70.5
3'''		70.6	71.3	70.6	70.7
4'''		72.1	72.1	72.0	72.0
5'''		68.5	68.4	68.4	68.4
6'''		18.1	18.0	18.1	17.9

X 的水解: 方法同 IV 的水解, 水解液中分别检测出槲皮素, 半乳糖和鼠李糖。

晶 XI: 黄色无定形粉末(H₂O), mp 178~

181 C, 盐酸镁粉反应阳性, 三氯化铝反应呈黄色荧光。分子式为 C₂₇H₃₀O₁₆。 ¹H-NMR (DMSO- d_6) δ : 12.67 (1H, s, C₅-OH), 10.91 (1H, s, C₇-OH), 9.75 (1H, s, C_{4'}-OH), 9.25 (1H, s, C_{3'}-OH), 7.63 (2H, m, C_{2',6'}-H), 6.91 (1H, d, J = 9.0 Hz, C_{5'}-H), 6.46 (1H, d, J = 1.9 Hz, C₈-H), 6.27 (1H, d, J = 1.9 Hz, C₆-H), 5.42 (1H, d, J = 7.2 Hz, C₁-H), 4.47 (1H, s, C₁-H), 3.30~3.47 (m, 糖基氢), 1.08 (3H, d, J = 6.1 Hz, C₆-CH₃); ¹³C-NMR (DMSO- d_6) δ 见表, 与文献报道的芦丁的氢谱和碳谱相同^[14]。

XI 的水解: 方法同 IV 水解, 水解液中分别检测出槲皮素, 葡萄糖和鼠李糖。

参考文献

- 1 陈艺林编. 中国植物志. 北京: 科学出版社, 1982, 48(1): 88
- 2 江苏新医学院编. 中药大辞典, 上海: 上海人民出版社, 1975. 1511
- 3 Yoshikawa K, et al. Phytochemistry, 1993, 34(5): 1431
- 4 Yasuko K, et al. J C S perkin I, 1981, 7: 1923
- 5 Kobayshi Y, et al. J Chem Soc, perkin trans I, 1982: 2795
- 6 Ogihara Y, et al. Chem Pharm Bull, 1987, 35(6): 2574
- 7 Yoshikawa K, et al. Chem Pharm Bull, 1992, 40(9): 2287
- 8 Yoshikawa K, et al. Chem Pharm Bull, 1993, 41(10): 1722
- 9 Osamu I, et al. J C S perkin I, 1978, 1: 1289
- 10 沈莉纳摘译. 国外医药植物药分册, 1993, 8(2): 89
- 11 陈泉生摘译. 国外医药植物药分册, 1980, 1(1): 45
- 12 Markham K R, et al. Tetrahedron, 1978, 34: 1389
- 13 Brasseur T, et al. Phytochemistry, 1986, 25: 563
- 14 Kinjo J, et al. Chem Pharm Bull, 1983, 36(3): 1174

(1995-09-27 收稿)

Chemical Study on the Leaves of Raisin Tree (*Hovenia acerba*) (I)

Liang Qiaoli, Ding Lingsheng

7 flavonoids are isolated from the leaves of *Hovenia acerba* Lindl.. On the basis of chemical and spectral methods (IR, ¹H, ¹³C-NMR), they are identified as kaempferol (I), quercetin (II), isoquercetin (IV), kaempferol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-galactopyranoside (VI), kaempferol-3-O-rutinoside (VII), quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-galactopyranoside (X), and rutin (XI). All of them are isolated for the first time from genus *Hovenia*.