

枳椇叶化学成分研究(Ⅱ)

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 自枳椇 *Hovenia acerba* Lind. 叶的正丁醇部分中分得 1 个有机酸和 1 个氨基酸, 根据光谱分析和化学反应, 分别鉴定为 3-O-香豆酰奎宁酸(3-O-coumaroylquinic acid, I) 和 4-羟基-N-甲基脯氨酸(4-hydroxy-N-methylproline, II), 它们均系首次从鼠李科植物中分离到, 并且首次通过二维核磁共振谱对 II 的氢质子化学位移值和偶合关系进行了归属。

关键词 枳椇 奎宁酸 脯氨酸

前文^[1]报道采用酸化硅胶柱从枳椇 *H. acerba* Lind. 干燥叶的正丁醇部分分得 16 个化合物并鉴定了 7 个黄酮化合物的结构, 本文继续报道其中的 2 个化合物的结构鉴定。

化合物 I: 白色针晶, mp 243℃~244℃, 溴甲酚绿反应和三氯化铁反应均呈阳性。元素分析推定分子式为 $C_{16}H_{18}O_6 \cdot 1/2H_2O$ (实验值 %C 55.22, H 5.43; 计算值 %C 55.32, H 5.52); $IR_{\text{max}}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$: 3 500~2 400, 1 715 (C=O), 1 695 (C=O), 1 640 (C=C), 1 610, 1 520, 813 (芳环对位二取代结构); $^1\text{H-NMR}$ 谱(表 1), 与 3-O-咖啡酰奎宁酸文献数据比较, 初步推定 I 为 3-O-香豆酰奎宁酸^[2,3]。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据与 3-O-香豆酰奎宁酸一致(表 2), 符合奎宁酸 C₃ 位被乙酰化时, 对各个碳化学位移值改变规律^[4,5], 进一步确证 I 为此结构, 见图 1。

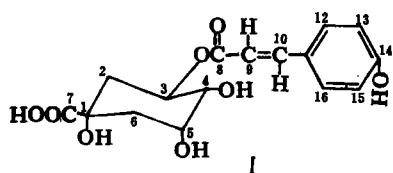


图 1 化合物 I 的化学结构式

化合物 II: 微黄色针晶, mp 226℃~

228℃, $[\alpha]_D^{20} -96.5^\circ$ (c, 1.0, H_2O)。茚三酮反应呈紫红色, 表明 II 为氨基酸化合物。元素分析推定分子式为 $C_6H_{11}NO_3 \cdot 1/2H_2O$ (实验值 %C 47.65, H 7.27, N 9.07; 计算值 %C 46.13, H 7.75, N 8.97), 不饱和度 $\Omega=2$ 。 $IR_{\text{max}}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$: 3 400~2 200 (N^+-H), 1 620 (COO^-), 1 306 (C-N); DIC-MS 给出 m/z 146 ($M+H$), 128 ($M+H-H_2O$), 100 ($M-COOH$), 82 ($M-H_2O-COOH$), 说明晶 II 的两个不饱和度归属于一个羧基($\Omega=1$)和一个环($\Omega=1$), 即 II 是一个成环氨基酸。分析 II 的 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 以及 DEPT-135°谱(溶剂为 CD_3OD)并与文献报道的 4-羟基-N-甲基脯氨酸(溶剂为 D_2O)比较^[6], 以及参考文献^[7,8,9]对此类化合物立体构型的论述, 初步确定 II 的结构如图 2。

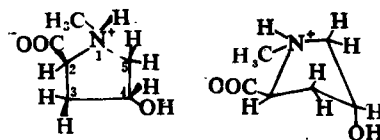


图 2 化合物 II 的化学结构式和立体构象

我们通过 II 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT-135°谱可以归属 $\delta 72.2$ (C₂), 71.2 (C₄), 64.5 (C₅), 40.6 (C₃); 分析其 ^{13}C , $^1\text{H-COSY}$ 谱, 知

* Address: Liang Qiaoli, Dept. of Chemical Chinese Materia Medica, Nanjing University of Chinese Traditional Medicine, Nanjing

梁侨丽 女 1995-07 中国药科大学天然药化专业研究生毕业, 硕士。现为南京中医药大学教师, 助教。1995 年至今分别在《中草药》、《中国药科大学学报》、《天然产物研究与开发》、《药学学报》等刊物上发表论文数篇。主要研究方向为植物化学, 现参加国家重大课题《中华本草》化学编审工作。

道 δ 2.27 (H-3 b), 2.47 (H-3 a), 3.09 (H-5 a), 3.81 (H-5 b), 4.09 (H-2), 4.51 (H-4); κ 的 ^1H -COSY 谱和 ^1H , ^1H -远程-COSY 谱完全一致, 通过这两个谱可以知道 H-3b(B) 与 H-3a(A)、H-2(M)、H-4(X) 相关, 而 H-3a(A) 与 H-3 b(B)、H-2(M)、H-4(X) 以及 H-5 a(Y) 相关, H-3 a 与 H-5 a 之间存在远程的 W 型偶合, 这是因为 κ 为“envelope”构象如图 2, 因此 H-3b 属于 ABMX 系统, 在 ^1H -NMR 谱中出现八重峰即 dddd 峰, 而 H-3 a 属于

ABMXY 系统, 应该出现十六重峰, 在 ^1H -NMR 谱中, 由于部分峰重叠而出现十二重峰即 tttt 峰, 它们的偶合常数见表 3, 所以 Sciuto 等^[6]论述 4-hydroxy-N-methylproline 的 H-3a 和 H-3b 都为 ABMX 系统 (^1H -NMR 在 270 MHz, D_2O 条件下测定), 以及 Figliuolo 等^[10]报道 4-hydroxy-N-methylproline 的 H-3a 和 H-3b 分别为 dddd 峰和 ddd 峰 (^1H -NMR 在 500 MHz, D_2O 条件下测定), 有待商讨。

表 1 化合物 I 和 3-O, 4-O, 5-O-咖啡酰奎宁酸的 ^1H NMR 数据

序号	晶 I *	咖啡酰奎宁酸 ⁽³⁾		
		3-O-	4-O-	5-O-
C ₃ -H	5.08(m)	5.06	4.11	3.86
C ₄ -H	3.57(dd, J=7.1, 2.8 Hz)	3.56	4.71	3.55
C ₅ -H	3.92(M)	3.92	3.86	5.19
C _{3,6} -H	1.7~2.1(m)	1.6~2.1	1.6~2.1	1.6~2.1
C ₉ -H	6.25(d, J=15.8 Hz)			
C ₁₀ -H	7.50(d, J=15.8 Hz)			
C _{12,16} -H	7.53(d, J=8.6 Hz)			
C _{13,15} -H	6.80(d, J=8.6 Hz)			

* 在 $\text{DMSO}-d_6$ 中

表 2 化合物 I 和 3-O-咖啡酰奎宁酸的 ^{13}C NMR 数据

compound	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
晶 I *	73.8	36.5	71.0	70.4	68.4	37.3	175.0	165.9
3-O-coumaroyl-quinic acid ⁽⁴⁾	74.6	37.2	72.2	70.4	69.9	37.9	175.2	165.9
compound	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆
晶 I *	114.7	144.7	125.3	130.4	115.9	159.9	115.9	130.4
3-O-coumaroyl-quinic acid ⁽⁴⁾	114.0	144.6	125.3	130.1	115.7	159.7	115.7	130.1

* 在 $\text{DMSO}-d_6$ 中

表 3 化合物 κ 的 ^1H NMR 光谱数据

H	shift	J(HH)(Hz)
2	4.09(dd)	J(2-3 a)=7.5, J(2-3 b)=10.8
3 a	2.47(tttt)	J(3 a-2)=7.5, J(3 a-3 b)=13.8, J(3 a-4)=2.0, J(3 a-5 a)=2.0
3 b	2.07(dddd)	J(3 b-2)=10.8, J(3 b-3 a)=13.8, J(3 b-4)=4.7
4	4.51(m)	
5 a	3.09(tt)	J(5 a-4)=2.0, J(5 a-5 b)=12.5, J(5 a-3 a)=2.0
5 b	3.81(dd)	J(5 b-4)=4.6, J(5 b-5 a)=12.5
N-CH ₃	3.01(s)	

另外, κ 分子中 N 原子的存在使得 H-5 a(D)、H-5 b(E) 以及 H-4(X) 形成一个 DEX

系统, ^1H - ^1H -COSY 谱显示 H-5 a 与 H-5 b、H-4 及 H-3 a(A) 相关, 而 H-5b 与 H-5a、H-4 相关, 因此 H-5a 属于 ADEX 系统, 应该出现八重峰, 在 ^1H -NMR 谱中因部分峰重叠, 出现 tt 峰, 而 H-5b 属于 DEX 系统, 在 ^1H -NMR 谱中出现 dd 峰, 它们的偶合常数见表 3, 所以我们可以确定晶 κ 的结构为 (-)-(2S, 4R)-1-methyl-4-hydroxyproline-2-carboxylic acid 即 4-羟基-N-甲基脯氨酸(4-hydroxy-N-methylproline)。

1 仪器、药品和药材

熔点用 XF-4 双目镜视显微熔点测定仪

测定(温度未校正);红外用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定(KBr 压片);氢谱和碳谱用 Bruker ACF-300 型核磁共振仪测定(^1H 300 MHz, ^{13}C 75 MHz;以 DMSO- d_6 或 $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 或 CD_3OD 为溶剂, TMS 作内标);质谱用 ZAB-HS 型质谱仪(FAB-MS)和 R10-10 型质谱仪(DIC-MS)测定。

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

枳椇叶的提取与分离前文已报道^[1],从 S1 部分得化合物 I, S4 部分得化合物 IX。

3 结构鉴定

I: 白色针晶 ($\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH}$), mp 243℃~244℃, 溴甲酚绿反应和三氯化铁反应均呈阳性。元素分析:实验值 %C 55.22, H 5.43;计算值 %C 55.32, H 5.52, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 500~2 400(COOH), 1 715(C=O), 1 695(C=O), 1 640(C=C), 1 610, 1 520(芳环), 1 125(-C-O-C-), 1 080, 980, 908, 813; $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ 见表 1, 2。

IX: 微黄色针晶 ($(\text{CH}_3)_2\text{CO-CH}_3\text{OH}$),

mp 226℃~228℃, $[\alpha]_D^{20} - 96.5 \cdot (c, 1.0, \text{H}_2\text{O})$ 。茚三酮反应呈紫红色。元素分析:实验值 %C 47.65, H 7.27, N 9.07;计算值 %C 46.13, H 7.75, N 8.97。分子式为 $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 400~2 200($\text{N}^+\text{-H}$), 1 620(COO^-), 1 402, 1 306, 1 205, 1 080, 1 030, 920; DIC-MS m/z 146($\text{M}+\text{H}$), 128($\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}$), 100(M-COOH), 82($\text{M-H}_2\text{O-COOH}$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 见表 3; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD) δ 44.4(N-CH_3), 72.2(C_2), 173.0(COO^-), 40.6(C_3), 71.2(C_4), 64.5(C_5)。

参考文献

- 1 梁侨丽,等. 中草药, 1996, 27(10): 581
- 2 Corse J, et al. Phytochemistry, 1996, 5: 767
- 3 Morishita H, et al. Journal of Chromatography, 1984, 315: 253
- 4 Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra V 76-80: 15605C
- 5 Kelley C J, et al. J Org Chem, 1976, 41: 49
- 6 Sciuto S, et al. Phytochemistry, 1983, 22(10): 2311
- 7 Abraham R J, et al. J Chem Soc, 1964: 3739
- 8 Andreatta R H, et al. Aust J Chem, 1967, 20: 2701
- 9 Becconsall J K, et al. J Chem Soc, 1965: 1726
- 10 Figliuolo R, et al. Phytochemistry, 1987, 26(12): 3255

(1996-03-07 收稿)

银杏叶多糖的化学研究

广西医科大学(南宁 530021) 黄桂宽* 曾麒燕

摘要 从银杏叶水提液中,得到两种多糖,经凝胶过滤、高效液相色谱、过碘酸钠氧化、Smith 降解、红外光谱等方法,证实一种银杏叶多糖的分子量为 1.7×10^5 , 含葡萄糖、鼠李糖、木糖,其摩尔比为 49.82 : 28.40 : 21.75,糖基以 $\beta\text{-(1} \rightarrow 6\text{)}(1 \rightarrow 3)(1 \rightarrow 4)$ 连接;另一种多糖是葡聚糖,分子量为 1.4×10^4 ,糖基以 $\alpha\text{-(1} \rightarrow 4)(1 \rightarrow 3)(1 \rightarrow 6)$ 连接。抗氧化效果试验表明银杏叶多糖对 O_2^- 有一定清除作用。

关键词 银杏叶 多糖 抗氧化

延缓衰老,健康长寿,为人们日益期盼。现存的古老中生代子遗植物之一的银杏树,

素有裸子植物活化石之称,因而近年来银杏叶药品及保健品已遍及国内外。天然多糖具

* Address: Huang Guikuan, Guangxi Medical University, Nanning

黄桂宽 大学本科毕业,副教授,从事化学教学工作,还进行微量元素、植物多糖等方面研究,曾获 1990 年卫生部科技进步奖三等奖。