瑞香狼毒中的黄酮类化合物

冯宝民,裴月湖,韩冰

(沈阳药科大学天然药物研究室,辽宁沈阳 110015)

摘要:目的 研究瑞香狼毒 *Stellera chamaejasme* 根的化学成分。方法 采用硅胶柱层析分离,通过理化鉴定和波谱分析确定是化学结构。结果 从瑞香狼毒根中分得 4 个黄酮类化合物,分别鉴定为新狼毒素甲 (neochamaejasmin A, I)、表吡杷素 (epiafzelechin, II)、狼毒色原酮 (chamaechromone, III) 和芫花醇乙 (wikstrol B, IV)。结论 其中 II 和 IV 为首次从该植物中分得;同时还利用 2DNMR 修正了 Niwa 对化合物 III 的 ^{13}C NMR 的归属。
关键词: 瑞香狼毒;黄酮类化合物;双黄酮

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)01-0014-02

Flavonoids from root of *Stellera chamaejasme*

FENG Bao-min, PEI Yue-hu, HAN Bing

(Department of Natural Pharmacy, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang Liaoning 110015, China)

Key words *Stellera chamaejasme* L.; flavanoids; biflavanoids

瑞香狼毒 *Stellera chamaejasme* L. 的根具有抗肿瘤、抑菌、抗结核和治疗慢性气管炎等作用^[1-3], 其药材广泛分布于中国西北、西南、东北及河北等地,其资源十分丰富。近年来国内外对其化学成分的研究作了许多报道。Niwa 等人从该植物中分离得到了多种 3,3'-双二氢黄酮,最近我们在对瑞香狼毒的化学成分的研究中分离出 4 种黄酮类化合物,经光谱数据的分析分别鉴定为 neochamaejasmin A (I)、epiafzelechin (II)、chamaechromone (III) 和 wikstrol B (IV)。其中化合物 II 为首次从该种植物中得到的黄烷-3-醇类;化合物 IV 为首次从中分离得到的双黄酮。本文同时利用 2DNMR 修正了 Niwa 对 chamaechromone C-11 C-12 的归属。

1 仪器和材料

Yanaco 显微熔点测定仪(未校正); Bruker ARX-300 和 JEOL GSX-500 型核磁共振仪; P-E241 MC 分光旋光仪;薄层层析用硅胶(10~40 μ)与柱层析用硅胶(200~300目)均为青岛海洋化工厂生产。试剂均为分析纯。药材购于沈阳中药饮片厂,由沈阳药科大学中药系许春泉高级工程师鉴定。

2 提取和分离

取瑞香狼毒干燥根 10 kg,粉碎后用 95% 乙醇加热回流提取 3 次。提取液浓缩后,得总浸膏(1 050 g)。对总浸膏分别用石油醚、乙醚、丙酮超声

提取,将其分为 4 个部分。乙醚提取部分(30 g)经硅胶柱层析,以石油醚-丙酮洗脱,得到 9 个部分。其中石油醚-丙酮(2:1)洗脱部分经减压硅胶柱层析后重结晶得化合物 I (10 mg)、II (15 mg)。石油醚-丙酮(3:2)洗脱部分经 PTLC 得化合物 III (10 mg) 和 IV (5 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 白色粉末, mp 270 $^{\circ}\text{C}$ ~271 $^{\circ}\text{C}$ (甲醇)。熔点及 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 数据与文献^[4]对照基本一致,故鉴定其为 neochamaejasmin A。

化合物 II: 白色粉末, mp 238 $^{\circ}\text{C}$ ~240 $^{\circ}\text{C}$ (甲醇) $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -53 $^{\circ}$ (5% 乙醇)。FeCl₃ 反应阳性,说明有酚羟基。 ^1H NMR 谱中 2.50(1H, dd, J=16.1, 8.4 Hz), 2.88(1H, dd, J=16.1, 5.7 Hz), 3.98(1H, td, J=8.4, 5.7 Hz) 和 4.59(1H, d, J=7.9 Hz) 为黄烷-3-醇 C 环的特征信号; 6.78(2H, d, J=8.6 Hz) 与 7.22(2H, d, J=8.4 Hz) 为对位取代的苯环上氢的信号; 5.84(1H, d, J=2.2 Hz) 和 5.92(1H, d, J=2.4 Hz) 为间位取代的苯环上的氢的信号。故推测其为 5,7,4'-三羟基黄烷-3-醇。与文献对照旋光度与熔点后,鉴定其 3 位羟基为 β 取向, B 环为 α 取向,故确定为 epiafzelechin。

化合物 III: 淡黄色粉末, mp 190 $^{\circ}\text{C}$ ~192 $^{\circ}\text{C}$ (甲醇)。其熔点及 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 数据与文献^[2]对

收稿日期: 2000-01-21

作者简介: 冯宝民(1975-), 博士研究生, 1997年毕业于吉林大学分子生物学系,获学士学位; 1999年于沈阳药科大学获天然药物化学专业硕士学位; 同年于沈阳药科大学天然药物化学专业攻读博士学位。

照,确定其为 chamaechromone 利用 HMQC 及 HMB C 谱进行归属时,发现文献^[2]中将 C-11 C-12 的信号归属错误, HMQC 谱中 $\delta_{\text{H}} 4.63(1\text{H}, \text{dd}, J=12.0\text{ Hz})$ 与 $\delta_{\text{C}} 52.6$ 相关, $\delta_{\text{H}} 6.47(1\text{H}, \text{d}, J=12.0\text{ Hz})$ 与 $\delta_{\text{C}} 47.0$ 相关; HMB C 谱中 $\delta_{\text{H}} 6.47(1\text{H}, \text{d}, J=12.0\text{ Hz})$ 与 $\delta_{\text{C}} 179.4$ 相关,这说明 $\delta_{\text{C}} 47.0$ 为 C-12, $\delta_{\text{C}} 52.6$ 为 C-11 所以文献^[2]中 C-11 C-12 的数据应该互换。

化合物 IV: 白色粉末, mp 202 °C ~ 204 °C (甲醇)。FeCl₃ 反应阳性,说明有酚羟基。¹H NMR 谱中 2.55(1H, dd, J= 16.3, 6.6 Hz), 2.65(1H, dd, J= 16.3, 5.1 Hz), 3.77(1H, dd, J= 11.6, 6.6 Hz) 和 4.70(1H, d, J= 6.2 Hz), 这些数据与化合物 II 的信号相似,分子中可能有黄烷-3-醇; 6.56(2H, d, J= 8.6 Hz), 6.68(2H, d, J= 8.6 Hz), 6.75(2H, d, J= 9.0 Hz) 和 7.46(2H, d, J= 8.8 Hz) 为 2 个对位取代的苯环的氢信号,¹³C NMR 中还有 183.3 的羰基信号

的存在,这些说明分子中可能还有一个黄酮 根据以上推测该化合物可能是黄酮和黄烷-3-醇形成的双黄酮 与文献^[3]中光谱数据对照确定其为 wikstrol B
参考文献:

- [1] 刘延译,冀春茹,冯卫生. 瑞香科植物的化学成分与药理作用 [J]. 中草药, 1987, 18(2): 32-41.
- [2] 焦莹,柳江华,刘桂芳,等. 大戟属植物主要化学成分及其生物活性的研究进展 [J]. 中草药, 1990, 21(2): 39-44.
- [3] 赵奎军,徐国钧,金蓉鸾,等. 中药狼毒及其混淆品的本草考证 [J]. 中草药, 1996, 27(9): 554-558.
- [4] Michel Sauvain, Jean Pierre Dedet, Nicole Kunosch, et al. Isolation of flavans from the Amazonian shrub *Faramaea guianensis* [J]. J Nat Prod, 1994, 57(3): 403-406.
- [5] Niwa M, Liu G Q, Hiroshi T et al. Chamaechromone, a novel rearranged biflavonoid from *Stellera chamaejasme* L. [J]. Tetrahedron Letters, 1984, 25(34): 3735-3738.
- [6] Kimiye B, Masahiko T, Mitsugi K. Three biflavonoids from *Wikstroemia sikokiana* [J]. Phytochemistry, 1994, 37(3): 879-883.
- [7] Niwa M, Hiroshi T, Liu G Q, et al. Isolation and structures of two new C-3/C-3'-biflavanones, neochamaejasmin A and neochamaejasmin B [J]. Chem Lett, 1984, 4 539-542.

西洋参茎叶中的一种木脂素

王金辉,侯柏玲,李 铎,沙 沂*,李文

(沈阳药科大学天然药物研究室,辽宁 沈阳 110015)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)01-0015-03

西洋参 *Panax quinquefolius* L. 是五加科人参属植物。据报道西洋参茎叶皂苷具有明显的防治心血管疾病^[1],保护肝损伤^[2,3]等作用。为充分开发、利用其资源,我们对加拿大产西洋参茎叶进行了系统的化学成分研究,曾从加拿大产西洋参茎叶中分离得到 14 种三萜皂苷类成分^[4-6],进一步的研究发现其中尚含有一种少见的苯并呋喃类木脂素。

化合物 I: 白色粉末, mp 224 °C ~ 226 °C (MeOH), 10% 硫酸水解检出葡萄糖,三氯化铁-铁氰化钾反应阴性。¹H NMR (300 MHz, C₅D₅N) 谱给出 5 个芳香质子信号 $\delta 7.48(1\text{H}, \text{brd}, J=8.5\text{ Hz})$, $7.32(1\text{H}, \text{brs})$, $\delta 7.20(1\text{H}, \text{d}, J=8.5\text{ Hz})$, $\delta 7.04(1\text{H}, \text{brs})$, $\delta 6.91(1\text{H}, \text{brs})$, 2 个甲氧基信号 $\delta 3.67(3\text{H})$,

$\delta 3.59(3\text{H})$, 1 个葡萄糖的端基质子信号 $\delta 5.66(1\text{H}, \text{d}, J=7.0\text{ Hz})$ 及其他质子信号 $\delta 4.0\sim 4.8(6\text{H})$ 由芳香质子信号的化学位移和信号裂分情况,判断存在 1,3,4-三取代和 1,3,4,5-四取代的两个苯环。¹³C NMR (75.4 MHz, C₅D₅N) 谱(见表 1)给出一组葡萄糖的碳信号, 2 个甲氧基 $\delta 55.9$, $\delta 55.2$, 12 个芳香碳信号和其余 6 个碳信号 $\delta 87.9$, $\delta 64.4$, $\delta 62.3$, $\delta 56.2$, $\delta 36.1$, $\delta 32.7$, 推测化合物 I 为木脂素类化合物 根据 6 个脂肪族碳信号的化学位移及与文献中报道的化合物 VI 和 IX 的¹³C NMR 数据^[7]比较,推断化合物 I 为苯并呋喃类木脂素(图 1)。

¹³C NMR (75.4 MHz, C₅D₅N) 谱中,葡萄糖的端基碳信号出现在 $\delta 102.2$ 及 C 环上碳信号发生苷化

收稿日期: 2000-01-12

作者简介: 王金辉(1972-),男,吉林省人,讲师,博士。1989年9月考入沈阳药科大学日语药学专业并取得学士学位,1994年9月在该校药物化学专业攻读硕士学位并于1996年5月直接攻读博士学位,1998年在日本富山医科药科大学和汉药研究所研修半年,1999年6月获得药物化学博士学位,并留校参加工作。主要研究方向为“中药及其复方中生物有效成分的研究开发”,目前在国内外期刊和学术会议上发表研究论文20余篇,曾获“第三届中国新医药博士论坛”优秀论文三等奖、“第四届中国新医药博士论坛”优秀论文二等奖,及“第三届施维雅青年药物化学奖”。

* 本校分析测试中心