

。有效成分。

榛子叶鞣质类化学成分研究

金哲雄,张秀娟*

(黑龙江商学院,黑龙江 哈尔滨 150076)

摘要:目的 黑龙江省富含鞣质成分的榛子叶的开发与应用。方法 利用 $^1\text{H-NMR}$ $^{13}\text{C-NMR}$ FABMS CD谱及 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 二维谱与化学方法鉴定从榛子叶中分离得到的化合物的结构。结果 所得到的化合物分别为: quercetin-3- $O\beta$ -D-glucuronise; 1, 2, 3, 4, 6-penta- O -galloyl β -D-glucose; 1, 2, 3, 6-tetra β -D-glucose; casuarictin; rugosin C; degalloylrugosin F; tellimagrandin II 和 heterophyllin A。结论 首次从榛子叶中分离得到 8种鞣质化合物。

关键词: 榛子叶;鞣质; casuarictin; yugosin C, degalloylrugosin F; tellimagrandin II; heterophyllin A

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)03-0193-03

Studies on tannin components in hazel leaves of *Corylus heterophylla*

JIN Zhe-xiong, ZHANG Xiu-juan

(Heilongjiang Commercial College, Ha'erbin Heilongjiang 150076, China)

Abstract Object To study the tannin components in the leaf of *Corylus heterophylla* Fisch. ex Bess.

Methods The tannin components were extracted with solvents and separated on Toyopearl HW-40 (F) and Sephadex LH-20 columns. They were identified by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FABMS, CD and 2-dimensional $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY spectra and chemical methods. **Results** 8 compounds were obtained for the first time from the plant. They were quercetin-3- $O\beta$ -D-glucuronide (I); casuarictin (II); rugosin C (III); 1, 2, 3, 4, 6-penta- O -galloyl β -D-glucose (IV), 1, 2, 3, 6-tetra- O -galloyl β -D-glucose (V), degalloylrugosin F (VI); tellimagrandin II (VII) and heterophyllin A (VIII). **Conclusion** Compound VIII, heterophyllin A was new.

Key words leaf of *Corylus heterophylla* Fisch. ex Bess; tannin; casuarictin; rugosin C; degalloylrugosin F; tellimagrandin II; heterophyllin A

榛子叶为桦木科植物榛 *Corylus heterophylla* Fisch. ex Bess. 的叶,广泛分布于东北、华北及陕西、甘肃等地。本品的果实用于调中、开胃、明目等^[1]。据资料记载其叶中含大量的鞣质成分,但至今尚未见详细报道。作者对该植物叶中的鞣质成分进行了研究,从中分得 8个化合物,它们是 quercetin-3- $O\beta$ -D-glucuronide (I), 1, 2, 3, 4, 6-penta- O -galloyl β -D-glucose (II), 1, 2, 3, 6-tetra β -D-glucose (III), casuarictin (IV), rugosin C (V), degalloylrugosin F (VI), tellimagrandin II (VII), heterophyllin A (VIII)。

1 仪器和材料

榛子叶采自黑龙江省尚志市帽儿山,药材经黑龙江商学院制药工程系鉴定教研室鉴定。 $^1\text{H-NMR}$

和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱用 Bruker AM-400和 Bruker AM-100型仪器测定; CD谱用 JASCO J-720W 型仪器; UV谱用 Shimadzu UV-180型仪器; FABMS谱用 JEOL GMX-HX-100型圆二色谱仪;正相 HPLC采用 Waters M-4液相色谱仪,柱 Zorbax SIL (4.6 mm $\times$ 150 mm),检测波长 280 nm,室温,流速 2.5 mL/min,溶媒: 环己烷-甲醇-四氢呋喃-甲酸 (55: 33: 11: 1); 草酸 450 mg/L。逆相 HPLC采用 Shimadzu LC-6A液相色谱仪,柱 Lichrospher Rp-18(4 mm $\times$ 250 mm),检测波长 280 nm,温度 40 $^{\circ}\text{C}$,溶媒: 环己烷-甲醇-四氢呋喃-甲酸 (55: 33: 11: 1),流速 1.0 mL/min。

2 提取与分离

榛子叶 3 kg,加入 70% 丙酮,破碎提取,提取液

* 收稿日期: 2000-03-27

作者简介: 金哲雄 (1952年 10-),男,民族: 朝鲜族,籍贯: 黑龙江省,教授,药理学博士。1977年毕业于黑龙江中医药大学,同年分配到黑龙江商学院任教。1998年 3月在日本冈山大学获得药理学博士学位。现任黑龙江商学院制药工程系主任,研究生导师。研究方向: 生药学研究,在中药鞣质类化学成分及其综合应用方面的研究很有造诣,有关中药鞣质类化学成分的研究,在国内外学术刊物上发表 20余篇文章。通讯地址: 哈尔滨市道里区通达街 138号,黑龙江商学院制药工程系,电话: 0451-4838207

40℃真空浓缩后,分别用乙醚、乙酸乙酯多次萃取,取乙酸乙酯提取液经 Toyopearl HW-70 (C)柱层析,含水甲醇、丙酮等溶剂洗脱,通过高效液相作为检测手段,合并流份,再经 Toyopearl HW-40 (F), Sephadex LH-20柱层析分离。在 60%乙醇洗脱液中分离得到 quercetin-3-O-β-D-glucuronide (I), 1, 2, 3, 4, 6-penta-galloyl-β-D-glucose (II), 1, 2, 3, 6-tetra-O-galloyl-β-D-glucose (III)。70%乙醇洗脱液中分离得到 casuarictin (IV), tellimagrandin II (VII), rugosin C (V);含丙酮的甲醇液中分离得到 degalloylrugosin F (VI), heterophyllin A (VIII)。

3 鉴定

化合物 I: 黄色针状结晶, mp 200℃~202℃, $[\alpha]_D^{20}$ -22° (c, 1.0, MeOH)。FABMS, ^1H , ^{13}C NMR 光谱数据与文献^[2]报道的光谱数据一致,故确定化合物 I 为槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖醛酸苷。

化合物 II: 浅棕色粉末, $[\alpha]_D^{20}$ +41° (c, 0.30, MeOH), ^1H NMR 数据与文献^[3]报道的光谱数据一致,故确定化合物 II 为 1, 2, 3, 4, 6-penta-O-galloyl-β-D-glucose。

化合物 III: 浅棕色粉末, $[\alpha]_D^{20}$ +31.3° (c, 0.38, acetone), ^1H NMR 数据与文献^[3]报道的光谱数据一致,故确定化合物 III 为 1, 2, 3, 6-四氧-β-D-葡萄糖。

化合物 IV: 浅棕色粉末, $[\alpha]_D^{20}$ +12.5° (c, 1.0, MeOH), UV, ^1H NMR 数据与文献^[4]报道的光谱数据一致,故确定化合物 IV 为 casuarictin。

化合物 V: 浅棕色粉末, $[\alpha]_D^{20}$ +12° (c, 0.9, acetone), ^1H NMR 数据与文献^[5]报道的光谱数据一致,故确定化合物 V 为 rugosin C。

化合物 VI: 浅棕色粉末, $[\alpha]_D^{20}$ +96° (c, 1.0, MeOH), FABMS, ^1H NMR 光谱数据与文献^[6]报道的光谱数据一致,故确定化合物 VI 为 degalloylrugosin F。

化合物 VII: 浅棕色粉末, $[\alpha]_D^{20}$ +34.5° (c, 10, MeOH), ^1H NMR 光谱数据与文献^[7]报道的光谱数据一致,故确定化合物 VII 为 tellimagrandin II。

化合物 VIII: 浅棕色粉末, $[\alpha]_D^{20}$ +117° (c, 1.0, MeOH), UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ε): 223 (4.70), 273 (4.43), CD (MeOH), $[\theta]$ (nm): +10<10⁴ (230), -3.5<10⁴ (260)。FABMS m/z 809 (M+Na)⁺, 正相 HPLC t_R 5.09 min, 逆相 HPLC t_R 18.6 min。通过正相 HPLC 的保留时间及所测得分子量,推测为可水解鞣质的单聚体。 ^1H NMR (500 MHz acetone-d₆)

谱中芳香族区显示 2 个双氢单峰 (δ 7.03, 7.24), 说明 2 个没食子酰基 [galloyl (G)] 存在, 此外 (δ 6.62, 6.49) 处显示 2 个单氢单峰, 说明有一个逆没食子酰基 (HHOP) 存在。脂肪族区出现的质子峰通过 ^1H - ^1H CO SY 归属为: 6.43 (d, J=4 Hz, H-1), 4.22 (dd, J=4, 10 Hz, H-2), 5.56 (t, J=10 Hz, H-3), 5.06 (t, J=10 Hz, H-4), 4.57 (dd, J=6.5, 10 Hz, H-5), 5.06 (dd, J=6.5, 13.5 Hz, H-6), 3.75 (d, J=13.5 Hz, H-6) 其 7 个质子峰为典型的葡萄糖中的质子信号; 其中 C-2 的质子峰: (δ 4.22) 比该质子被酰化时的质子峰 (δ 5.58) 明显地向高场位移, 可以断定葡萄糖 2 位上存在游离羟基。 ^{13}C NMR 谱中也显示如上推测结构中碳的存在。δ 92.9 [glucose (glu) C-1], 70.3 (glu C-2), 74.3 (glu C-3), 70.6 (glu C-4), 70.5 (glu C-5), 63.3 (glu C-6), 110.1, 110.2 [each 2C, G C-2, 6], 120.5, 126.3 (G C-1), 138.9, 139.4 (G C-4), 145.7, 146.7 (each 2C, C-3, 4), 107.7, 107.8 (HHDP C-3, 3'), 115.7, 115.8 (HHDP C-1, 1'), 125.7, 126.3 (HHDP C-2, 2'), 136.2, 136.4 (HHDP C-5, 5'), 144.3 (2C), 145.1, 145.2 (HHDP C-4, 4', 6, 6'), 165.4, 167.2, 167.3, 168.3 (ester carbonyl)。根据以上给出的光谱数据确定了化合物 VIII 的化学结构, 见图 1, 并被命名为 heterophyllin A。

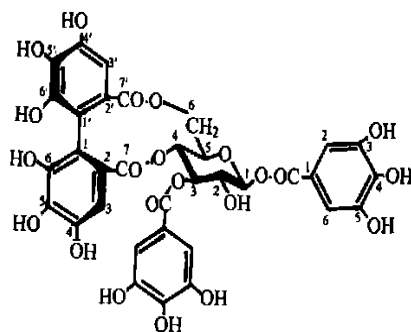


图 1 化合物 VIII 的化学结构式

致谢: 核磁共振谱与圆二色谱由日本冈山大学药学部生药学研究室代测, 吉田隆志教授、波多野力助教授、伊东秀之助手给予了热情指导。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院.《中药大辞典》下册 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [2] Pear I A, Parling S F. Quercetin-3-glucosiduronic acid from populus grandidentata Leaves [J]. J Org Chem, 1963, 28, 1442.
- [3] Haddock E A, Gupta R K, Al-Shafi S M, et al. The metabolism of gallic acid and hexahydroxydiphenic acid in plants, part I: introduction, naturally occurring galloyl esters [J]. J Chem Soc Perkin Trans, 1982, 1: 2512.
- [4] Okuda T, Yoshida T, Ashida M. Tannins of casuarina and stachyurus species. part I. structures of pedunculagin, ca-

- suarictin, strictinin, casuarinin, casuariin and stachyurin [J]. J Chem Soc Perkin Trans, 1983, 1: 1765-1772.
- [5] Tsutomu Hatano, Noboru Ogawa, Taeko Yasuhara. Tannins of rosaceous plants. VIII. hydrolyzable tannin monomers having a valoneoyl group from flower petals of *Rosa rugosa* Thunb [J]. Chem Pharm Bull, 1990, 38(12): 3308-3313.

- [6] Takashi Yoshida, Jin ZX, Takuo Okuda. Heterophyllins A, B, C, D and E, ellagitannin monomers and dimers from corylus heterophylla FISCH [J]. Chem Pharm Bull, 1991, 39(1): 49-54.
- [7] Wilkins C K, Bohm B A. Euagitanins from *Teuima grandiflora* [J]. Phytochemistry, 1976, 15: 211.

皂角皂苷元化学成分研究

陈晓岚¹, 屈凌波², 韩维诚², 王继扬^{3*}

(1. 河南医科大学 基础医学院, 河南 郑州 450052; 2. 郑州大学 应用化学重点实验室, 河南 郑州 450052; 3. 山东大学 晶体重点实验室, 山东 济南 340040)

摘要: 目的 研究皂角皂苷元的化学结构。方法 通过提取、完全水解、层析等方法, 从皂角中获得 2 种皂苷元, 制备系列衍生物并进行红外、核磁共振、质谱和晶体衍射等分析。结果 2 种皂角皂苷元分别为 3-羟基-12-齐墩果烯-28-酸和 3, 16-二羟基-12-齐墩果烯-28-酸。结论 首次确定了 2 种皂角皂苷元的化学结构和晶体结构。

关键词: 皂角; 3-羟基-12-齐墩果烯-28-酸; 3, 16-二羟基-12-齐墩果烯-28-酸

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)03-0195-03

Studies on structure of sapogenins from pod of *Gleditsia sinensis*

CHEN Xiao-lan¹, QU Ling-bo², HAN Wei-cheng², WANG Ji-yang³

(1. Basic Medical College, Henan University of Medical Sciences, Zhengzhou Henan 450052, China; 2. Key Laboratory of Applied Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou Henan 450052, China; 3. Key Laboratory of Crystal, Shandong University, Jinan Shandong 340040, China)

Abstract Object To study on the structure of sapogenins from pod of *Gleditsia sinensis* Lam. **Methods** Pod of *G. sinensis* was extracted with solvents and the constituents in the extraction isolated, after hydrolysed completely, with the aid of flash chromatography to obtain 2 gledgenins. **Results** The structures of the 2 gledgenins were proved to be 3-hydroxy-12-oleanen-28-oic acid and 3, 16-dihydroxy-12-oleanen-28-oic acid respectively as shown by IR, NMR, MS and crystallographic data. The structures were further verified by acylation, methylation and followed by reaction with 3, 5-dinitro-benzoyl chloride.

Conclusion New crystalline derivatives were obtained to provide further evidence of their structures.

Key words pod of *Gleditsia sinensis* Lam.; 3-hydroxy-12-oleanen-28-oic acid; 3, 16-dihydroxy-12-oleanen-28-oic acid

皂角是广泛存在于中国的一种天然植物皂荚 *Gleditsia sinensis* Lam. 的果实, 很久以来民间作为一种治疗多种疾病的药物应用, 例如哮喘、咳嗽等^[1]。皂苷作为一种重要化合物, 主要存在于多种植物中, 特别是东方的植物中。皂苷可以作为洗涤用的表面活性化合物, 在多种工业领域应用。在药物研究中它还具有抗炎、杀菌、溶血等多种药理活性^[2]。皂苷类化合物的药效活性和生物活性及其应用一直是一个重要的研究课题, 但研究较有限^[3]。进一步的研究其成分和确定其结构是一个有意义的工作, 本文

报道了从河南淅川皂角皮中提取两种皂苷元, 它们分别为 3-羟基-12-齐墩果烯-28-酸和 3, 16-二羟基-12-齐墩果烯-28-酸, 再通过它们的酰化、甲基化以及进一步与 3, 5-二硝基苯甲酰氯的反应所合成的衍生物, 通过波谱分析和晶体衍射测定, 进一步确定了化合物的结构, 探索了这类三萜化合物结构研究和衍生物合成的新途径。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂: 药材由河南省淅川县药材公司提供, 河南医科大学药学系鉴定。

* 收稿日期: 2000-02-25

基金项目: 山东大学晶体重点实验室和河南省自然科学基金资助项目

作者简介: 陈晓岚 (1964年-), 女, 河南郑州, 副教授, 留学于英国 READING 大学化学系, 主要从事天然药物化学教学和科研工作, 已在国内外发表文章 15篇。通讯地址: 河南医科大学有机化学教研室, 郑州, 450052, HYCHENXI@371.net