

学测试中心测试,药材由沈阳药科大学生药教研室孙启时教授鉴定。

参考文献:

[1] 徐国钧,徐璐珊.常用中药材品种整理和质量研究.南方协作组.第1册[M].厦门:福建科技出版社,1994.
[2] 中华人民共和国药典(1995年版).一部[S].
[3] 刘玉萍,符桂芳,曹 晖.黄精玉竹及其制剂的药理学研究进展[J].时珍国医国药,1998,9(4):371-373.
[4] 孙隆儒,王素贤,李 铎.中药黄精化学成分的研究() [J].中草药,1997,28(增刊):47-48.
[5] 于德泉,杨峻山,谢晶曦编.分析化学手册(第五分册).核磁共振波谱分析[M].北京:化学工业出版社,1993.
[6] Takeshi Deyama. The constituents of *Eucommia ulmoides*. O-LIV. I. isolation of (+)-medioresinol Di-*O*- β -*D*-glucopyranoside [J]. Chem Pharm Bull, 1983, 31(9): 2993-2997.
[7] Susumu Kitanaka, Michio Takido. Torosachryson and physcion gentiobiosides from the seeds of *Cassia torosa* [J]. Chem

Pharm Bull, 1984, 32(9):3436-3440.
[8] Hiromi Kobayashi, Hiroko Karasawa, Toshio Miyase *et al.*. Studies of the Constituents of *Cistanchis herba*. V. isolation and structures of two new phenylpropanoid [J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33(4): 1452-1457.
[9] Huang Pao-lin, Gan Kim-hong, Wu Ru-tong, *et al.*. Benzo-quinones, a homoisoflavanone and other constituents from *Polygonatum alte-olbatum* [J]. Phytochemistry, 1997, 44(7): 1369-1373.
[10] 陈业高.云参化学成分的研究[J].中国中药杂志,1995,20(10):611-612.
[11] Ryuichi Higuchi, Jian Xin Jhou, Kazuyoshi Inukai *et al.*. Biologically active glycosides from *Asterioidea*. XXVIII. glycosphingolipids from the Starfish *Asterias amurensis versicolor* sladen, 1, isolation and structure of six new cerebrosides, asteriacerebrosides A-F, and two known cerebrosides, astrocerebroside A and acanthacerebroside C [J]. Liebig's Ann Chem, 1991: 745-752.

水松叶黄酮化合物的研究

向 瑛,郑庆安,张灿奎,姚喜花,卢大炎,屠治本^{*}
(中国科学院武汉植物研究所,湖北 武汉 430074)

中图分类号:R 284. 1 文献标识码: A 文章编号:0253 - 2670(2001)07 - 0588 - 02

水松 *Glyptostrobus pensilis* (Staunt) Koch. 为我国特有树种,杉科单种属植物,分布范围较狭窄^[1]。其叶在民间入药用于治疗风湿性关节炎、皮炎、高血压等^[2],有关其他成分的研究较少报道。为从杉科等古老孑遗植物中寻找有意义的活性成分,并为杉科的植物化学系统学提供佐证,对水松叶进行了化学成分的研究。

从水松叶乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分分得5种黄酮类化合物。通过测定理化常数和波谱分析,分别鉴定为槲皮素(),槲皮素-3-*O*- β -*D*-半乳糖苷(),槲皮素-3-*O*- α -*L*-阿拉伯吡喃糖苷(),槲皮素-3-*O*- α -*L*-阿拉伯呋喃糖苷(),槲皮素-3-*O*- β -*D*-木糖吡喃糖苷()。除 外,均为首次从该植物中分得。

1 仪器与试剂

熔点用 Yanagimoto 显微熔点测定仪测定(温度计未校正)。EI-MS 以 Finnigan-4510 型质谱仪(70 eV)测定,负 FAB-MS 以 VG Autospec 3000 型质谱仪测定。核磁共振谱以 Bruker AMX-500 型核磁共振仪测定。层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产,

高效薄层板为烟台化工研究所生产。

2 提取和分离

取水松叶约 4 kg,以 95% 工业乙醇回流提取,提取液减压浓缩,浓缩物用水稀释后依次以石油醚(60 ~ 90)、乙酸乙酯、正丁醇萃取,萃取液分别减压浓缩,得石油醚部分浸膏(150 g)、乙酸乙酯部分浸膏(100 g)和正丁醇部分浸膏(200 g)。将乙酸乙酯部分经反复硅胶柱层析,氯仿-甲醇梯度洗脱,分得化合物 ~ 。

3 结构鉴定

化合物 :黄色簇针状结晶(MeOH),mp 284 (分解)。EIMS, ¹H, ¹³CNMR 数据与文献^[3]值一致,故鉴定化合物 为槲皮素。

化合物 :浅黄色簇针状结晶,(MeOH),mp 246 ~ 248 。EIMS m/z(%): 302(100), 273(15), 245(12), 229(10), 153(9), 137(20)。¹HNMR (DMSO-*d*₆) δ : 7.66(1H, dd, J= 8.5, 2.2 Hz, H-6), 7.52(1H, d, J= 2.2 Hz, H-2), 6.81(1H, d, J= 8.5 Hz, H-5), 6.40(1H, d, J= 2.1 Hz, H-8), 6.20(1H, d, J= 2.1 Hz, H-6), 5.37(1H, d, J= 7.7 Hz, H-1),

^{*} 收稿日期:2000-03-10
基金项目:国家自然科学基金 N o39970085 及中国科学院资环局“九·五”重点资助项目
^{*} 通讯联系人

3. 64(1H, m, H-4 β), 3. 64(1H, m, H-4 β), 3. 55(1H, m, H-2 β), 3. 45(1H, m, H-3 β), 3. 35(1H, m, H-6 β), 3. 29(2H, m, H-5 β), 6 β 。 ^{13}C NMR(DMSO- d_6) δ : 60. 1(C-6 β), 67. 9(C-4 β), 71. 2(C-2 β), 73. 2(C-3 β), 75. 8(C-5 β), 93. 5(C-8), 98. 7(C-6), 101. 8(C-1 β), 103. 9(C-10), 115. 2(C-2 β), 115. 9(C-5 β), 121. 1(C-1 β), 122. 0(C-6 β), 133. 5(C-3 β), 144. 8(C-3 β), 148. 5(C-4 β), 156. 2(C-9), 156. 3(C-2 β), 161. 2(C-5 β), 164. 1(C-7), 177. 5(C-4 β)。以上数据与文献值^[3]一致。故化合物 为槲皮素-3- O - β -D-半乳糖苷。

化合物 : 黄色簇针状结晶, (MeOH), mp 240 (分解)。EIMS m/z (%) : 302(100), 273(10), 245(6), 229(6), 153(8), 137(13)。 ^1H NMR(CD_3OD) δ : 7. 94(1H, s, H-2 β), 7. 76(1H, d, J = 8. 3 Hz, H-6 β), 7. 06(1H, d, J = 8. 3 Hz, H-5 β), 6. 59(1H, s, H-8), 6. 39(1H, s, H-6), 5. 36(1H, d, J = 6. 5 Hz, H-1 β), 4. 09(1H, m, H-2 β), 4. 02(2H, m, H-4 β), 5 β , 3. 84(1H, m, H-3 β), 3. 64(1H, m, H-5 β)。 ^{13}C NMR((CD_3) $_2\text{CO}$) δ : 66. 1(C-5 β), 68. 1(C-4 β), 72. 4(C-3 β), 73. 6(C-2 β), 94. 6(C-8), 99. 6(C-6), 103. 1(C-1 β), 104. 2(C-10), 115. 9(C-2 β), 117. 4(C-5 β), 122. 4(C-1 β), 122. 9(C-6 β), 135. 2(C-3 β), 145. 7(C-3 β), 149. 5(C-4 β), 157. 1(C-9), 157. 2(C-2 β), 162. 0(C-5 β), 164. 9(C-7), 178. 7(C-4 β)。以上数据与文献值^[3]一致。故化合物 鉴定为槲皮素-3- O - α -L-阿拉伯吡喃糖苷。

化合物 : 浅黄色粉末, mp 248 ~ 210 (文献值^[4] 209)。FAB-MS m/z : 433, 301。 ^1H NMR(CD_3OD) δ : 7. 72(1H, d, J = 2. 1 Hz, H-2 β), 7. 69(1H, dd, J = 2. 1, 8. 3 Hz, H-6 β), 7. 09(1H, d, J = 8. 3 Hz, H-5 β), 6. 59(1H, d, J = 2. 1 Hz, H-8), 6. 40(1H, d, J = 2. 1 Hz, H-6), 5. 66(1H, s, H-1 β), 4. 52(1H, s, H-2 β), 4. 10(1H, m, H-3 β), 4. 04(1H, m, H-4 β), 3. 69(2H, m, H-5 β)。 ^{13}C NMR(500 MHz(CD_3) $_2\text{CO}$) δ : 62. 5(C-5 β), 78. 7(C-3 β), 82. 3(C-2 β), 89. 1(C-4 β), 94. 6(C-8), 99. 5(C-6), 104. 9(C-10), 109. 0(C-

1 β), 116. 3(C-2 β), 116. 6(C-5 β), 122. 4(C-1 β), 123. 7(C-6 β), 134. 4(C-3 β), 145. 8(C-3 β), 149. 1(C-4 β), 157. 5(C-2 β), 157. 7(C-9), 162. 3(C-5 β), 165. 2(C-7), 178. 5(C-4 β)。以上数据与文献值^[3,4]一致。故化合物 鉴定为槲皮素-3- O - α -L-阿拉伯吡喃糖苷。

化合物 : 褐黄色粉末, mp 243 ~ 244。FAB-MS m/z : 433, 301。 ^1H NMR(DMSO- d_6) δ : 7. 80(1H, s, H-2 β), 7. 77(1H, d, J = 8. 4 Hz, H-6 β), 7. 05(1H, d, J = 8. 4 Hz, H-5 β), 6. 59(1H, s, H-8), 6. 39(1H, s, H-6), 5. 38(1H, d, J = 7. 3 Hz, H-1 β), 3. 98(1H, m, H-4 β), 3. 69(2H, m, H-2 β), 5 β , 3. 63(1H, m, H-5 β), 3. 29(1H, m, H-3 β)。 ^{13}C NMR(DMSO- d_6) δ : 66. 0(C-6 β), 69. 4(C-5 β), 73. 5(C-2 β), 76. 0(C-3 β), 93. 5(C-8), 98. 7(C-6), 101. 7(C-1 β), 103. 9(C-10), 115. 3(C-5 β), 116. 1(C-2 β), 120. 9(C-1 β), 121. 4(C-6 β), 133. 2(C-3 β), 144. 9(C-3 β), 148. 6(C-4 β), 156. 20(C-9), 156. 25(C-2 β), 161. 2(C-5 β), 164. 1(C-7), 177. 3(C-4 β)。以上数据与文献值^[3,5]一致。故化合物 为槲皮素-3- O - β -D-木糖吡喃糖苷。

致谢: 水松叶采自武汉大学树木园, 由中科院武汉植物研究所李鸿钧先生鉴定。核磁共振谱由中国科学院武汉物理和数学研究所测定。质谱由中科院武汉水生生物研究所测定。

参考文献:

- [1] 余永福. 杉科植物的分类学研究[J]. 植物研究, 1994, 14(4): 369-384.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上册. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [3] Markham K R, Temai B, Stanley R, *et al.* Carbon-13 NMR studies of flavonoids— naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. Tetrahedron, 1978, 34(9): 1389-1397.
- [4] Geiger Hans, de Groot-Pfleiderer Walter. Die Flavon- und flavonolglykoside von *Taxodium distichum* [J]. Phytochemistry, 1979, 18(10): 1709-1710.
- [5] Shigetoshi Kadota, Yasushi Takamori, Khin Nyein Nyein, *et al.* Constituents of the leaves of *Woodfordia fruticosa* Kurz. I. isolation, structure, and proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance signal assignments of woodfruticodin (woodfrordin C), an inhibitor of deoxyribonucleic acid topoisomerase [J]. Chem Pharm Bull, 1990, 38(10): 2687-2697.