

· 化学成分 ·

榛子叶化学成分研究(II)

王立¹, 金哲雄¹, 任君刚^{2*}

(1 哈尔滨商业大学药学院, 黑龙江 哈尔滨 150076 2 沈阳药科大学药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 目的 对榛子叶中的鞣质成分进行了研究, 开发利用黑龙江省榛子叶资源 方法 利用 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FAB-MS, CD 谱及 ¹H-¹³C-HCO-SY 二维谱与化学方法鉴定 结果 从中得到 4 个化学成分: 榛叶素 B (heterophyllin B, I), tellinagrandin II (II), casuarictin (III), casuarinin (IV) 结论 榛叶素 B 是一个新的鞣花二聚体成分

关键词: 榛子叶; 鞣花鞣质; 榛叶素 B

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2004)06-0606-03

Studies on components in leaves of *Corylus heterophylla* (II)WANG Li¹, JIN Zhe-xiong², REN Jun-gang²

(1. College of Pharmacy, Heilongjiang Commercial University, Harbin 150076 China; 2. College of Pharmacy, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016 China)

Abstract Object To study tannin components in the leaves of *Corylus heterophylla* Fisch **Methods**

They were identified by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FAB-MS, CD, 2-dimensional ¹H-¹³C-HCO-SY spectra and chemical methods **Results** Four compounds were obtained from the plant They are a new one, heterophyllin B (I) and three known tannins, tellinagrandin II (II), casuarictin (III), and casuarinin (IV).

Conclusion Heterophyllin B is an ellagitanin dimer

Key words the leaves of *Corylus heterophylla* Fisch; ellagitanin; heterophyllin B

榛子叶为桦木科植物榛 *Corylus heterophylla* Fisch. (Betulaceae) 的叶, 作者曾对其进行研究得到 8 种鞣质成分^[1], 现继续对该植物中的鞣质成分进行研究, 从中得到 4 个化合物, 分别是榛叶素 B (heterophyllin B, I)^[2], tellinagrandin II (II)^[2,3], casuarictin (III)^[3] 和 casuarinin (IV)^[3]。化合物 I 为一种新的鞣花二聚体成分, II ~ IV 为从该植物中得到的已知成分。

1 材料和仪器

榛子叶采于哈尔滨帽儿山 (经哈尔滨商业大学制药工程系鉴定教研室鉴定)。¹H-NMR, ¹³C-NMR 谱采用 Varian VXR-50 型仪器测定; CD 谱采用 JASCO JP-500A 型仪器; UV 谱用岛津 VU-180 型仪器; FAB-MS 谱用 VG 70-SE 型仪; 正相 HPLC 用岛津 LC-6A 液相色谱仪, Superspher Si60 (Merck) 柱, 检测波长 280 nm, 室温, 流速 2.5 mL/min, 流动相: 环己烷-甲醇-四氢呋喃-甲酸 (60:45:15:1) 草酸 (450 mg/L)。逆相 HPLC 用

LiChrospher RP-18(ODS) (Merck) 柱 (250 mm × 4 mm), 检测波长 280 nm, 温度 40℃, 流动相: (A) 0.05 mol/L KH₂PO₄-0.05 mol/L H₃PO₄-EtOH-EtOAc (42.5:42.5:10:5); (B) 0.05 mol/L KH₂PO₄-0.05 mol/L H₃PO₄-EtOH-EtOAc (43:43:10:5), 流速 1.0 mL/min 分离色谱柱: Diaion HP-20 MCI-gel CHP-20P, Toyopearl HW-40 和 Sephadex LH-20

2 提取与分离

取干燥榛子叶 3 kg 加入 70% 丙酮, 用组织破碎提取法, 将提取液滤过, 于 40℃ 真空浓缩, 上柱 Diaion HP-20 (55 cm × 14 cm) 分离, 流动相为 H₂O, 10% MeOH, 30% MeOH, 40% MeOH, 50% MeOH, 70% MeOH, 70% 丙酮 将 70% MeOH 洗脱液上柱 MCI-gel CHP-20P (20% MeOH, 30% MeOH), Sephadex LH-20 (70% EtOH) 和 Toyopearl HW-40 (50% MeOH) 进一步分离, 得到 tellinagrandin II (II) (25 mg), casuarictin (III) (45 mg), casuarinin

* 收稿日期: 2003-11-12

作者简介: 王立 (1973-), 女, 哈尔滨商业大学教师, 东北林业大学植物学 (在读) 博士研究生, 研究方向为天然药用植物成分的研究
Tel: (0451) 88514821 Email: Kuid@Sohu.com

(IV) (7 mg) 根据 HPLC 监测, 从 Toyopearl HW-40 中 [流动相 MeOH-H₂O-acetone(6:2:2)] 得到 8 个组份 (组份 I ~ VIII), 将组份 III (662 mg) 继续上 Toyopearl HW-40 色谱分离, 流动相为 70% MeOH-[MeOH-H₂O-acetone(7:2:1)], 得到 heterophyllin B (I) (53 mg), 将组份 IV (756 mg) 上柱 MCI-gel CHP-20P 继续分离, 流动相为 20% MeOH-30% MeOH, 得到 heterophyllin B (I) (117 mg).

3 结构鉴定

Heterophyllin B (I): 灰白色粉末 $[\alpha]_D^{25} + 104^\circ$ (MeOH), 根据 ¹H-NMR (表 1) 信号分布情况, 推测该成分是由正椅式 (⁴C₁) 葡萄糖 (glucose-I) 和开链葡萄糖 (glucose-II) 组成的二聚可水解鞣质, 其结构与 C-苷葡萄糖鞣质相似. 从 glucose-I 的质子信号可判断出葡萄糖质子全部酰化. Glucose-II 质子信号与 casuarinin (IV) 相似 (表 1), ¹³C-NMR 谱在高场 $\delta 90 \sim 100$ 仅有一个碳信号 ($\delta 93.1$), 证明在 I 中有 C-葡萄糖苷单体存在. 根据 ¹H-NMR 谱, 可判断其有 3 个糖苷单体存在及 3 个双质子单峰 (2H) 和 6 个单质子单峰 (1H), 从而证明该结构中有 3 个 galloyl 一个 valoneoyl 和两个 HHDP 基团存在, 其中一个基团连接两个葡萄糖. Glucose-I 质子的化学位移与 tellimagrandin II (II) 的相似 (表 1 和 2). 以上这些数据和 FAB-MS [*m/z* 1895(M+N)⁺] 表明 I 是二聚体结构, II 和 IV 之间以 valoneoyl 基团相连. 将 I 于热水中部分水解, 产生 tellimagrandin II (II) 和 hippophaeenin B (V)^[3], 证明以上推测成立. 根据以上给出的光谱数据确定了该化合物的化学结构, 见图 1, 并命名为榛叶素 B (heterophyllin B).

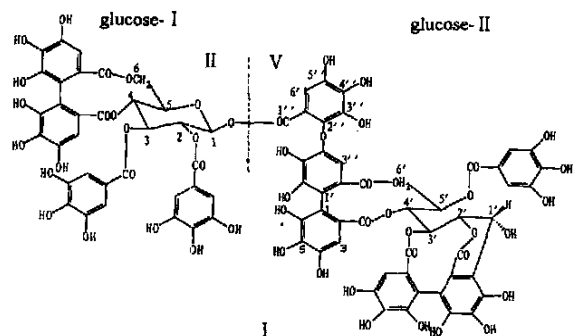


图 1 化合物 I, II 和 V 的化学结构

Fig 1 Structure of compounds I, II, and V

4 实验结果

Heterophyllin B (I): 灰白色粉末, $[\alpha]_D^{25} + 141^\circ$ (c 1.0 MeOH), C₈₂H₅₆O₅₂ · 12H₂O; C, 47.10

H, 3.83 Found C, 46.98 H, 3.63 FAB-MS *m/z*: 1895(M+N)⁺. CD (MeOH) $[\theta]_D^{25}$ (nm): 19 < 10⁴ (230), -4 < 10⁴ (260), +3 > 10⁴ (284), ¹H-NMR (acetone-d₆-D₂O) δ 7.05, 6.99, 6.95 (各 2H, s, G), 7.08, 6.82, 6.63, 6.48, 6.46, 6.13 (各 1H, s, HHDP and Val), 葡萄糖质子, 见表 1

表 1 I, II, IV 葡萄糖氢质子信号

Table 1 ¹H-NMR data for glucose moieties of I, II, and IV

| | I | II | IV |
|-------|---------------------|---------------------|-------------------|
| 葡萄糖-1 | | | |
| H-1 | 6.04 d(J=8) | 6.20 d(J=8) | |
| H-2 | 5.51 dd(J=8, 9.5) | 5.58 dd(J=8, 9.5) | |
| H-3 | 5.57 t(J=9.5) | 5.83 t(J=9.5) | |
| H-4 | 5.14 t(J=9.5) | 5.20 t(J=9.5) | |
| H-5 | 4.41 dd(J=5.5, 9.5) | 4.54 dd(J=6.5, 9.5) | |
| H-6 | 5.23(J=5.5, 13.5) | 5.36(J=6, 13.5) | |
| | 3.81 d(J=13.5) | 3.87 d(J=13) | |
| 葡萄糖-2 | | | |
| H-1' | 5.60 d(J=5) | | 5.60 d(J=5) |
| H-2' | 4.65 dd(J=1.5, 5) | | 4.64 dd(J=2, 5) |
| H-3' | 5.42 brs | | 5.41 dd(J=2, 2.5) |
| H-4' | 5.41 brd(J=8) | | 5.42 dd(J=2, 5.8) |
| H-5' | 5.27 dd(J=3, 8) | | 5.31 dd(J=3, 8) |
| H-6' | 4.79 dd(J=3, 13.5) | | 4.82 dd(J=3, 13) |
| | 4.01 d(J=13.5) | | 4.02 d(J=13.5) |

¹³C-NMR (acetone-d₆-D₂O) δ 104.0, 105.3, 107.7, 108.0, 109.7, 109.9, 117.3 [HHDP C-3, 3', Val C-3, 3', 6''] 110.0 [6C, G C-2, 6], 112.6, 115.4, 115.7, 115.9, 116.2, 116.3, 117.1 (HHDP C-1, 1', Val C-1, 1', 1''), 119.8, 120.0 (2C) (G C-1), 120.7, 124.4, 125.5, 126.2, 126.5, 127.3 (HHDP C-2, 2', Val C-2, 2'), 134.9, 136.2, 136.5, 136.6, 136.8, 138.0, 138.6 (HHDP C-5, 5', Val C-5, 5', 2''), 139.2, 139.3, 139.5 (G C-4), 140.3, 141.2 (Val C-3', 4''), 143.0, 143.5, 143.6, 144.3 (2C), 145.0, 145.1 (2C), 145.8 (2C), 149.9 (2C) (G C-3, 5), 169.6, 168.8, 168.7, 168.2, 167.8, 166.6, 166.1, 166.0, 165.1, 162.4 (ester carbonyl), 葡萄糖质子, 见表 2

Heterophyllin B (I) 部分水解: 取 heterophyllin B (30 mg) 于 10 mL 水中, 水浴加热 2 h 将反应混合物浓缩, 上柱 MCI-gel CHP-20P 色谱分离, 流动相为梯度含水甲醇. 经与文献报道的光谱图谱图对照, 30% 甲醇提取液得到的成分为 tellimagrandin II (II) (2 mg) 和 hippophaeenin B (V) (1.5 mg), 证明上述推测的结构 I 成立.

Tellimagrandin II (II): 浅棕色粉末 $[\alpha]_D^{25} +$

表 2 I, II, IV 葡萄糖碳质子信号

Table 2 $^{13}\text{C-NMR}$ data for glucose moieties of I, II, and IV

| | I | II | IV |
|-------|------|------|------|
| 葡萄糖-1 | | | |
| C-1 | 93.1 | 93.8 | |
| C-2 | 71.7 | 71.8 | |
| C-3 | 73.2 | 73.2 | |
| C-4 | 70.5 | 70.8 | |
| C-5 | 72.8 | 73.1 | |
| C-6 | 62.7 | 63.1 | |
| 葡萄糖-2 | | | |
| C-1' | 67.6 | | 67.1 |
| C-2' | 76.7 | | 76.9 |
| C-3' | 69.8 | | 69.9 |
| C-4' | 74.2 | | 74.0 |
| C-5' | 71.2 | | 70.9 |
| C-6' | 64.6 | | 64.5 |

57.1° (c 0.6 M aOH) 极容易溶于水, CD (M aOH) $[\theta]$ (nm): + 0.8 × 10⁻⁴ (285), - 1.0 × 10⁻⁴ (264), + 8 × 10⁻⁴ (235). $^1\text{H-NMR}$ (δ 7.09, 6.99, 6.96 (2H, s, galloyl-3), 6.64, 6.48 (1H, s, HHDP-1), 6.20 (d, J = 8 Hz, H-1), 5.58 (dd, J = 8.9, 5 Hz, H-2), 5.83 (t, J = 9.5 Hz, H-3), 5.20 (t, J = 9.5 Hz, H-4), 4.54 (dd, J = 6.9, 5 Hz, H-5), 5.36 (dd, J = 6.13 Hz, H-6), 3.87 (d, J = 13 Hz, H-6'). $^{13}\text{C-NMR}$ (acetone-d₆, D₂O) δ 93.8 [glucose-(glu)C-1], 71.8 (glu

C-2), 73.3 (glu C-3), 70.8 (glu C-4), 73.1 (glu C-5), 63.1 (glu C-6) 与文献报道的光谱图数据一致, 确定化合物 II 为 tellinagrandin II^[4].

Casuarictin (III): 浅棕色粉末, $[\alpha]_D^{25}$ (c 1.0 M aOH), $^1\text{H-NMR}$ 与文献报道的光谱图数据一致, 确定化合物 III 为 casuarictin^[3].

Casuarinin (IV): 浅棕色粉末, $[\alpha]_D^{25}$ (c 1.0 M aOH), $^1\text{H-NMR}$ 与文献报道的光谱图数据一致, 确定化合物 IV 为 casuarinin^[3].

Hippophaenin B (V): 浅棕色粉末, $^1\text{H-NMR}$ 与文献报道光谱图数据一致, 确定化合物 V 为 hippophaenin B^[3].

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, 感谢吉田隆志教授、波多野力助教授、伊东秀之助手给予的热情指导。

References

- [1] Jin Z X, Zhang X J. Studies on components in hazel leaves of *Corylus heterophylla* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(3): 193-195.
- [2] Wilkins K, Bohm B A. Ellagitannin from *Tellina grandiflora* [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15: 211-214.
- [3] Okuda T, Yoshida T, Ashida M, et al. Tannins of casuarina of penduncuagin, casuarinin and stachyurin [J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1983, 1: 1765-1771.
- [4] Wilkins C K, Bohm B A. Euagittannins from *Teuina grandiflora* [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15: 211.

苏木蓝化学成分的研究

苏艳芳¹, 张新鑫¹, 杨静¹, 郭增军², 吕居娴², 果德安^{3*}

(1. 天津大学药学院, 天津 300072; 2. 西安交通大学药学院, 陕西 西安 710061; 3. 北京大学药学院, 北京 100083)

摘要: 目的 研究山豆根代用品的主要来源植物之一——豆科木蓝属植物苏木蓝 *Indigofera carlesii* 的化学成分, 寻找其活性成分和毒性成分。方法 运用溶剂萃取、硅胶柱色谱、重结晶分离纯化, 根据化合物的光谱数据鉴定其结构。结果 从苏木蓝的根中分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为 3-硝基丙酸 (I), coronarian (II), coronin (III), 羽扇豆醇 (IV), 白桦脂酸 (V), β -谷甾醇 (VI), 胡萝卜苷 (VII), 豆甾醇-3-O-葡萄糖苷 (VIII), 琥珀酸 (IX)。结论 化合物 I ~ III 和 VI 为首次从苏木蓝分离得到, 化合物 IV、V 和 VII ~ IX 为首次从木蓝属植物中分离得到; 化合物 I ~ III 可能为引起木蓝山豆根毒性的主要成分。

关键词: 苏木蓝; 3-硝基丙酸; 3-硝基丙酰基葡萄糖; 三萜类化合物

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2004)06-0608-04

Studies on chemical constituents of *Indigofera carlesii*

SU Yan-fang¹, ZHANG Xin-xin¹, YANG Jing¹, GUO Zeng-jun², LU Ju-xian², GUO De-an³

* 收稿日期: 2003-11-13

基金项目: 国家自然科学基金资助 (30200024)

作者简介: 苏艳芳 (1972-), 女, 天津大学药学院副教授, 博士, 2000 年赴日本东邦大学药学部作博士后, 主要从事天然药物化学研究。

Tel: (022) 27402885 Fax: (022) 87401830 E-mail: yfsuphd@yahoo.com