槲树叶黄酮类化学成分研究

周应军¹, 李波², 梁建宇², 徐绥绪³, 孙启时³, 郭虹¹, 吴璐¹, 曾光尧¹

(1. 中南大学药学院, 湖南长沙 410013; 2. 湖南省药品监督管理局, 湖南长沙 410013;

3. 沈阳药科大学, 辽宁沈阳 110024)

槲树 *Quercus dentata* Thunb. 为壳斗科栎属植物, 在中国分布有 100 余种, 某些品种作为民间中草药被广泛应用, 并且有着悠久的药用历史, 《唐本草》以及以后的历代本草都有记载, 主要用于治疗痢疾、恶疮等症^[1]。槲叶、槲皮、槲实仁均作为药用。国内科研工作者已将槲树叶开发成治疗泌尿系统结石的新药。但是, 对该植物的化学成分研究仅见少数报道^[2]。本实验从槲树叶中分离纯化得到 5 种酚性成分, 并且通过理化性质分析和光谱解析等手段确定其化学结构分别为: 槲皮素(I)、槲皮素 3-O- α -L-吡喃阿拉伯糖苷(II)、槲皮素 3-O- β -D-吡喃半乳糖苷、即金丝桃苷(III)、异鼠李素 3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(IV)、芦丁(V)。

1 仪器与试剂

日本产 Yanaco-53 显微熔点测定仪(未校正); ¹H-NMR、¹³C-NMR 为 Bruker ARX-300 型; FAB-MS 为 VG-ZAB-HS 型; ESI-MS 用 Finnigan LC-MS 联用仪测定。岛津 265 分光光度计; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 产品; 硅胶来自青岛海洋化工厂; 所用试剂均为分析纯。槲树叶自辽宁省丹东市采集。

2 提取与分离

槲树叶(5.0 kg)用 70% 乙醇回流提取(2 次), 提取液合并浓缩至无醇味, 用 CHCl₃ 萃取, 母液浓缩后通过预先处理好的 D₁₀₁ 大孔树脂, 分别用水、40% 乙醇、80% 乙醇洗脱, 得到 3 个部分。80% 洗脱部分通过硅胶柱色谱, 甲醇-氯仿(7:93)洗脱, 再经 Sephadex LH-20 反复纯化得到化合物 I。40% 洗脱部分通过硅胶柱色谱, 甲醇-氯仿(12:88)洗脱, 再经 Sephadex LH-20、RP-HPLC 反复纯化得到化合物 II、III、IV; 甲醇-氯仿(30:70)洗脱经过相似的分步步骤, 得到化合物 V。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色针晶, mp 310~312 °C, Mg-HCl

反应阳性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 255, 305(sh.), 372, 显示为黄酮类成分。在 ¹H-NMR 谱中, 低场的 3 个质子 δ : 7.00(1H, d, $J=9.0$ Hz), 7.69(1H, d, $J=9.0$ Hz) 和 7.81(1H, br. s), 示 B 环为 3', 4'-二取代, 而较高场 2 个质子 δ : 6.27(1H, d, $J=2.0$ Hz), 6.53(1H, d, $J=2.0$ Hz) 表明 A 环为 5, 7-二取代。该化合物与对照品槲皮素共薄层色谱 R_f 值一致, 故鉴定化合物 I 为槲皮素。

化合物 II: 黄色粉末, Mg-HCl 反应阳性, Molish 反应阳性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 255, 298(sh.), 359, 表明化合物 II 为一黄酮苷类化合物。在 ¹H-NMR 谱中, δ : 12.6(1H, s) 示黄酮母核 5-OH; 较低场的 3 个质子 δ : 7.61(1H, dd, $J=8.4, 2.1$ Hz), 7.55(1H, d, $J=2.1$ Hz) 和 6.82(1H, d, $J=8.4$ Hz) 分别为 B 环 C-6'-H, C-2'-H 与 C-5'-H, 较高场的一组二重峰 δ : 6.36(1H, d, $J=2.0$ Hz), 6.15(1H, d, $J=2.0$ Hz) 分别为 A 环 C-8-H, C-6-H; δ : 5.24(1H, d, $J=5.1$ Hz) 示糖的端基质子。在 ¹³C-NMR 谱中, 苷元部分数据与槲皮素 ¹³C-NMR 谱数据相似, 除了 C-3 向高场位移约 δ : 2-3, C-2 向低场位移约 δ : 10, 示 C-3-OH 被苷化, 提示化合物 II 的苷元为槲皮素, 且 C-3-OH 成苷。酸水解反应检出槲皮素和阿拉伯糖。且碳谱数据与文献中槲皮素 3-O- α -L-吡喃阿拉伯糖苷数据基本一致^[3], 故鉴定化合物 II 为槲皮素 3-O- α -L-吡喃阿拉伯糖苷。

化合物 III: 黄色结晶, Mg-HCl 反应阳性, Molish 反应阳性, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 256, 311(sh.), 359, 表明化合物 III 为一黄酮苷类化合物。在 ¹H-NMR 谱中, δ : 12.6(1H, s) 示黄酮母核 C-5-OH; 较低场的 3 个质子 δ : 7.57(1H, d, $J=9.0$ Hz), 7.57(1H, br. s) 和 6.83(1H, d, $J=9.0$ Hz) 分别为 B 环 C-6'-H, C-2'-H 与 C-5'-H, 较高场的一组二重峰 δ : 6.39(1H, d, $J=2.0$ Hz), 6.19(1H, d, $J=2.0$ Hz) 分别为 A 环 C-8-H, C-6-H; δ : 5.37(1H, d, $J=7.2$ Hz) 示糖的端

基质子。在 ^{13}C -NMR谱中,苷元部分数据与槲皮素 ^{13}C -NMR谱数据相似,除了C-3向高场位移约 δ :2-3,C-2向低场位移约 δ :10,示C-3-OH被苷化。糖部分的6个碳信号与文献中甲基 β -D-吡喃半乳糖苷的化学位移基本一致^[4],提示化合物Ⅲ的苷元为槲皮素,且C-3-OH成苷。酸水解反应检出槲皮素和半乳糖,且化合物Ⅲ碳谱和氢谱数据与文献中槲皮素3-O- β -D-吡喃半乳糖苷基本一致^[5],故鉴定化合物Ⅲ为槲皮素3-O- β -D-吡喃半乳糖苷,即金丝桃苷。

化合物Ⅳ:黄色结晶性粉末,Mg-HCl反应阳性,Molish反应阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm:254,表明化合物Ⅳ为一黄酮苷类化合物。该化合物的酸水解反应给出了葡萄糖。在 ^1H -NMR谱中, δ :12.6(1H,s)示黄酮母核5-OH;较低场的3个质子 δ :7.95(1H,d, $J=2.0$ Hz),7.50(1H,dd, $J=2.0,8.1$ Hz)和6.92(1H,d, $J=8.1$ Hz)分别为B环C-2'-H,C-6'-H与C-5'-H,较高场的一组二重峰 δ :6.45(1H,d, $J=2.0$ Hz),6.22(1H,d, $J=2.0$ Hz)分别为A环C-8-H,C-6-H; δ :5.58(1H,d, $J=7.2$ Hz)示糖的端基质子。苷元部分数据与异鼠李素 ^{13}C -NMR谱数据相似^[3],但是C-3向高场位移约 δ :2-3,C-2向低场位移约 δ :10,示C-3-OH被苷化。糖部分的6个碳信号与文献中甲基 β -D-吡喃葡萄糖苷的化学位移基本一致^[6]。提示化合物Ⅳ的苷元为异鼠李素,且C-3-OH成苷。且碳谱数据与文献中异鼠李素3-O- β -D-

吡喃葡萄糖苷数据基本一致,故鉴定化合物Ⅳ为异鼠李素3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物Ⅴ:黄色粉末,Mg-HCl反应阳性,Molish反应阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm:257,359,表明化合物Ⅴ为一黄酮醇3-O-糖苷类化合物,用6% HCl水解检出槲皮素、葡萄糖和鼠李糖。该化合物的 ^{13}C -NMR数据显示3位羟基与糖部分成苷。它的糖部分 ^{13}C -NMR谱数据与文献中芦丁糖基基本一致^[7]。将该化合物与芦丁对照品共薄层色谱,Rf值一致。因此鉴定该化合物为芦丁。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977.
- [2] Sun F X, Sun X Q. Studies in the chemical constituents of leaves of *Quercus dentata* Thunb. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(12): 802.
- [3] Markham K R, Ternai B, Stanley R, et al. Carbon-13NMR studies of flavonoids-Ⅱ naturally occurring flavonoids glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34: 1389-1397.
- [4] Xia C H. *Chemistry of Chinese Herbal Medicine* (中药化学) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977.
- [5] Cheng M H, Liu F S. Studies on the sedative constituents of leaves of *Apocynum venetum* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1991, 16(10): 609-611.
- [6] Yu D C. *Handbook of Analysis Chemistry* (分析化学手册:第五分册) [M]. Fascicle 5. Beijing: Chemical Industry Press, 1989.
- [7] Wang Q, Li L Q, Li M Y. Studies of chemical constituents of *Macrosolen cochinchinensis* (Lour) BL. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(9): 518-520.

五指毛桃化学成分研究

江 滨,刘占强,曾元儿*,徐鸿华

(广州中医药大学中药学院,广东 广州 510405)

五指毛桃又名南芪、五爪龙、五指牛奶、土北芪,为桑科植物粗叶榕 *Ficus hirta* Vahl. 的干燥根,具有健脾利湿、益肺止咳、舒筋通络的功效^[1],临床上主要用于治疗脾虚浮肿、食少无力、肝炎、风湿痹痛、肺癆咳嗽等症,原植物分布在我国南部及西南部地区,为华南地区较常用药用植物。有关五指毛桃化学成分的研究报道极少,本实验针对五指毛桃的氯仿及醋酸乙酯部位进行了化学成分的研究,从其乙醇提取物的氯仿及醋酸乙酯部位分离得到了4个化合

物,分别为补骨脂素(I)、佛手柑内酯(II)、 β -谷甾醇(III)、邻苯二甲酸二异丁酯(IV)。

1 仪器与材料

Brucker AM-400 MHz 核磁共振仪;岛津5050A型质谱仪;美国Analect rfx65A型红外光谱仪;Spectronic G2紫外分光光度计;柱色谱用吸附剂为硅胶G(100~200目)(青岛海洋化工厂);薄层色谱用硅胶GF254(青岛海洋化工厂);其余试剂均为分析纯。五指毛桃药材2002年10月采自广东河

收稿日期:2004-12-21

基金项目:科技部重点攻关项目(2001·BA701A23-23)

*通讯作者 曾元儿 Tel:(020)36585402 E-mail:zengyuaner@21cn.com