

潺槁木姜子中黄酮类成分研究

汪云松, 黄 荣, 李 良, 张洪彬, 杨靖华*

(云南大学化学科学与工程学院 教育部自然资源药物化学重点实验室, 云南 昆明 650091)

摘要:目的 对潺槁木姜子化学成分进行系统研究。方法 利用色谱技术进行分离纯化,并根据理化常数和光谱解析鉴定各化合物结构。结果 从潺槁木姜子乙醇提取物中分离得到9个化学成分,经理化常数和光谱分析分别鉴定为:山奈酚-3-O-β-D-半乳糖苷(I)、山奈酚-3-α-L-鼠李糖苷(II)、槲皮素-3-α-L-阿拉伯糖苷(III)、槲皮素-3-O-β-D-鼠李糖苷(IV)、山奈酚-3-O-α-L-鼠李糖基(1→6)-β-D-葡萄糖苷(V)、芦丁(VI)、(+)-没食子儿茶素(VII)、丁香酸(VIII)、2,4-二甲氧基苯酚(IX)。结论 从云南思茅所产潺槁木姜子中分离得到9个化合物,其中化合物I、II、VI、VII、IX为首次从该植物中分离得到。

关键词:潺槁木姜子;樟科;黄酮

中图分类号:R284.13

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2008)10-1466-03

木姜子属(*Litsea* Lam)植物是我国樟科中种类较多、分布较广的属之一。全世界有200余种(Kostermans认为有近400种),我国有72种18变种和3变型,分布较广,主产南方和西南温暖地区^[1,2]。木姜子属多数植物的果实和枝叶都有祛风行气、止痛的功效。近年来,该属植物广泛的生理活性引起了国内外学者的关注。生物碱是该属植物中重要的一类成分,迄今为止从其中分离鉴定了近50个生物碱,均为异喹啉生物碱,显示了抗肿瘤、强心、降血压、抗菌抗炎、镇静、镇痛等多种作用^[3,4]。陈益升等^[5,6]从尖脉木姜子*L. acutivena* Hay. 和屏東木姜子*L. akoensis* Hayata 中分离的丁内酯化合物对P-388、A549、HT-29、KB16癌细胞株显示良好的细胞毒活性。近年来,张宏杰等^[7,8]对轮叶木姜子*L. verticillata* Hance 进行了系统研究,从中分离得到新颖的倍半萜类化合物,对HOG R₃细胞显示很好的抗HIV活性。

潺槁木姜子*Litsea glutinosa* (Lour.) C. B. Rob.,常绿小乔木或乔木,高3~15 m,生于海拔500~1900 m山地林缘、溪旁、疏林或灌木丛中。越南、菲律宾、印度也有分布。根皮和叶民间入药,具有清湿热、消肿毒,治腹泻,外敷治疮疖的功用^[1]。文献报道潺槁木姜子叶的提取物对小鼠的S₁₈₀肿瘤细胞有明显抑制活性,该活性与叶中的酚性生物碱有关^[9]。在初步的活性筛选实验中,乙醇提取物的正丁醇部分在体外对HeLa细胞显示较强的细胞毒活性。产自云

南思茅地区的潺槁木姜子化学成分研究未见报道。先前从思茅地区所产的潺槁木姜子乙醇提取物正丁醇部分分离得到2个新的阿朴啡型生物碱^[10]。在进一步的研究中,从其乙醇提取物正丁醇部分分离得到9个化学成分,经理化常数和光谱分析分别鉴定为山奈酚-3-O-β-D-半乳糖苷(I)、山奈酚-3-α-L-鼠李糖苷(II)、槲皮素-3-α-L-阿拉伯糖苷(III)、槲皮素-3-O-β-D-鼠李糖苷(IV)、山奈酚-3-O-α-L-鼠李糖基(1→6)-β-D-葡萄糖苷(V)、芦丁(VI)、(+)-没食子儿茶素(VII)、丁香酸(VIII)、2,4-二甲氧基苯酚(IX)。化合物I、II、VI、VII、IX为首次从该植物中分离得到。与对同属植物化学成分的研究结果相比,从思茅所产的潺槁木姜子中分离得到较多黄酮类化合物。研究结果提示将进一步研究其抗氧化活性。

1 仪器和材料

质谱(FAB-MS)在VG Auto-Spec 3000质谱仪上测定。氢谱、碳谱由Bruker AM-300、AM-400型和Bruker DRX-500型核磁共振仪测定(TMS为内标)。柱色谱用青岛海洋化工厂生产的200~300目和300~400目硅胶,薄层色谱用青岛海洋化工厂生产的GF₂₅₄薄层色谱板。实验所用植物采自云南思茅地区,经昆明植物研究所陈渝先生鉴定为*Litsea glutinosa* (Lour.) C. B. Rob.。

2 提取和分离

潺槁木姜子枝叶粉末10.0 kg,室温下用工业乙醇冷浸3次,回收溶剂后的粗提取物依次用石油醚、

收稿日期:2008-03-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20862018);云南省教育厅基金资助课题(04Y217A);云南大学校科研基金资助课题(2004Q004A);云南大学中青年骨干教师培养计划资助项目;云南省中青年学术和技术带头人后备人才资助项目

作者简介:汪云松(1968-),男,博士,副教授,主要从事天然产物化学研究。Tel:13888510712 E-mail:wangys@yun.edu.cn

*通讯作者 杨靖华 Tel:(0871)6598387 E-mail:yangjh@ynu.edu.cn

醋酸乙酯、正丁醇萃取数次。石油醚部分硅胶柱色谱,用石油醚、醋酸乙酯梯度洗脱,得PE1~9部分。PE3部分经硅胶柱色谱得化合物Ⅹ 3.0 g。

正丁醇部分硅胶柱色谱,用醋酸乙酯、甲醇梯度洗脱,得Bu1~9部分。Bu1~3部分经反复硅胶柱色谱得化合物Ⅰ(25 mg)、Ⅱ(15 mg)、Ⅲ(20 mg)、Ⅳ(30 mg)、Ⅴ(53 mg)、Ⅵ(50 mg)、Ⅶ(10 mg)、Ⅷ(15 mg)、Ⅹ(12 mg)。

3 结构鉴定

化合物Ⅰ: $C_{21}H_{20}O_{11}$, 黄色无定形粉末。FAB-MS(MNBA, m/z): 447($[M-1]^-$, 100), 382(2), 157(4); 1H -NMR(DMSO- d_6) δ : 6.25(1H, d, $J=1.9$ Hz, H-6), 6.49(1H, d, $J=1.9$ Hz, H-8), 8.04(各1H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.92(1H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 12.56(1H, s, 5-OH), 10.84(1H, s, 7-OH), 10.17(1H, s, 4'-OH), 5.45(1H, d, $J=7.1$ Hz, H-glc-1''), ^{13}C -NMR(DMSO- d_6) δ : 156.6(C-2), 133.5(C-3), 177.8(C-4), 161.5(C-5), 99.2(C-6), 164.8(C-7), 94.1(C-8), 156.7(C-9), 104.2(C-10), 121.4(C-1'), 131.2(C-2'), 115.5(C-3'), 160.4(C-4'), 115.5(C-5'), 131.2(C-6'), 101.2(C-1''), 74.5(C-2''), 76.8(C-3''), 70.2(C-4''), 77.8(C-5''), 61.1(C-6'')。根据光谱数据,化合物Ⅰ鉴定为山奈酚-3-O- β -D-半乳糖苷^[11]。

化合物Ⅱ: $C_{21}H_{20}O_{10}$, 黄色无定形粉末。FAB-MS(Gly, m/z): 431($[M-1]^-$, 100), 339(16), 285(36), 255(42), 151(24); 1H -NMR(DMSO- d_6) δ : 7.78(2H, d, $J=8.7$ Hz, H-2', 6'), 6.94(2H, d, $J=8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.43(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.23(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.31(1H, d, $J=1.1$ Hz, rha-1''-H), 0.81(3H, d, $J=5.7$ Hz, rha-6''-CH₃), 12.64(1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR(DMSO- d_6) δ : 157.2(s, C-2), 134.2(s, C-3), 177.7(s, C-4), 161.3(s, C-5), 93.7(d, C-6), 164.6(s, C-7), 98.8(d, C-8), 156.5(s, C-9), 103.9(s, C-10), 121.1(s, C-1'), 115.7(d, C-2'), 145.2(s, C-3'), 148.5(s, C-4'), 115.4(d, C-5'), 120.7(d, C-6'), 101.8(d, C-1''), 70.4(d, C-2''), 70.6(d, C-3''), 71.2(d, C-4''), 70.1(d, C-5''), 17.5(q, C-6'')。根据光谱数据,化合物Ⅱ鉴定为山奈酚-3- α -L-鼠李糖苷^[11]。

化合物Ⅲ: $C_{20}H_{18}O_{11}$, 黄色无定形粉末。FAB-MS(Gly, m/z): 433($[M-1]^-$, 100); 1H -NMR(C_5D_5N) δ : 7.53(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 6.91(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 7.51(1H, dd, $J=2.1$,

8.4 Hz, H-6'), 6.41(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.20(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.42(1H, brs, ara-1''-H); ^{13}C -NMR(C_5D_5N) δ : 158.2(s, C-2), 134.9(s, C-3), 180.2(s, C-4), 163.2(s, C-5), 99.7(d, C-6), 165.9(s, C-7), 94.8(d, C-8), 159.5(s, C-9), 105.6(s, C-10), 123.1(s, C-1'), 116.3(d, C-2'), 146.2(s, C-3'), 149.5(s, C-4'), 116.4(d, C-5'), 123.2(d, C-6'), 109.5(d, C-1''), 83.4(d, C-2''), 78.6(d, C-3''), 88.2(d, C-4''), 62.6(t, C-5'')。根据光谱数据,化合物Ⅲ鉴定为槲皮素-3- α -L-阿拉伯糖苷^[12]。

化合物Ⅳ: $C_{21}H_{20}O_{11}$, 黄色无定形粉末(MeOH); FAB(Gly, m/z): 447($[M-1]^-$, 80), 339(85), 311(100), 210(15), 145(32); 1H -NMR(CD_3OD) δ : 7.31(1H, d, $J=1.9$ Hz, H-2'), 7.28(1H, dd, $J=8.2, 1.9$ Hz, H-6'), 6.88(1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.40(1H, d, $J=1.7$ Hz, H-8), 6.21(1H, d, $J=1.7$ Hz, H-6), 5.27(1H, d, $J=7.1$ Hz, H-1''), 0.83(3H, d, $J=5.9$ Hz, rha-CH₃), 12.67(1H, s, 5-OH); ^{13}C -NMR(CD_3OD) δ : 157.2(s, C-2), 134.2(s, C-3), 177.7(s, C-4), 161.3(s, C-5), 93.7(d, C-6), 164.6(s, C-7), 98.8(d, C-8), 156.5(s, C-9), 103.9(s, C-10), 121.1(s, C-1'), 115.7(d, C-2'), 145.2(s, C-3'), 148.5(s, C-4'), 115.4(d, C-5'), 120.7(d, C-6'), 101.8(d, C-1''), 70.4(d, C-2''), 70.6(d, C-3''), 71.2(d, C-4''), 70.1(d, C-5''), 17.5(q, C-6'')。根据光谱数据,化合物Ⅳ鉴定为槲皮素-3-O- β -D-鼠李糖苷^[11]。

化合物Ⅴ: $C_{27}H_{30}O_{15}$, 黄色无定形粉末。FAB-MS(MNBA, m/z): 593($[M-1]^-$, 100), 517(8), 471(15), 284(35), 178(6), 149(5); 1H -NMR(CD_3OD) δ : 8.03(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.86(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 6.35(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.16(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 5.08(1H, d, $J=7.4$ Hz, H-glu-1''), 4.49(1H, d, $J=1.7$ Hz, H-rha-1''), 3.79(1H, d, $J=9.8$ Hz, H-glu-6''), 3.62(1H, d, $J=1.5$ Hz, H-rha-2''), 1.11(3H, d, $J=6.2$ Hz, rha-CH₃); ^{13}C -NMR(CD_3OD) δ : 156.9(s, C-2), 134.0(s, C-3), 177.8(s, C-4), 161.3(s, C-5), 98.5(d, C-6), 164.7(s, C-7), 93.5(d, C-8), 157.8(s, C-9), 104.0(s, C-10), 121.2(s, C-1'), 130.8(d, C-2'), 114.6(d, C-3'), 159.9(s, C-4'), 114.6(d, C-5'), 130.8(d, C-6'), 103.1(d, C-glu-1''), 74.2(d, C-glu-2''), 76.6(d, C-glu-3''), 69.9(d, C-glu-4''), 75.6(d, C-glu-5''), 67.0(t, C-glu-6''), 100.8(d, C-rha-

1^m), 70.5 (d, C-rha-2^m), 70.8 (d, C-rha-3^m), 72.4 (d, C-rha-4^m), 68.2 (d, C-rha-5^m), 16.3 (q, C-rha-6^m)。根据光谱数据, 化合物 V 鉴定为山奈酚-3-O- α -L-鼠李糖基(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖苷^[11]。

化合物 VI: C₂₇H₃₀O₁₆, 黄色无定形粉末。根据¹H-NMR 和¹³C-NMR 谱数据, 化合物 VI 鉴定为芦丁^[11]。

化合物 VII: C₁₅H₁₄O₇, 黄色针晶。根据¹H-NMR 和¹³C-NMR 谱数据, 化合物 VII 鉴定为(+)-没食子儿茶素^[13]。

化合物 VIII: C₉H₁₀O₅, 无色固体。根据¹H-NMR 和¹³C-NMR 谱数据, 化合物 VIII 鉴定为丁香酸^[14]。

化合物 IX: C₉H₁₀O₃, 无色针晶。EI-MS(70 eV, *m/z*): 154([M]⁺, 100), 125(27); ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 3.82, 3.84(6H, s, 2 \times OCH₃), 4.72(1H, s, -OH), 6.34(1H, dd, *J*=2.7, 8.5 Hz, H-5), 6.47(1H, d, *J*=2.7 Hz, H-3), 6.72(1H, d, *J*=8.5 Hz, H-6); ¹³C-NMR(CDCl₃) δ : 143.5(s, C-1), 150.1(s, C-2), 100.7(d, C-3), 150.2(s, C-4), 105.9(d, C-5), 112.5(d, C-6), 168.0(s, -COOH), 57.0(q, 3, 5-OCH₃)。根据光谱数据, 化合物 IX 鉴定为2,4-二甲氧基苯酚。

参考文献:

- [1] 中国植物志编委会. 中国植物志(32卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [2] 李锡文. 樟科木姜子属群的起源与演化 [J]. 云南植物研究, 1995, 17: 251-254.

- [3] Bhakuni D S, Gupta S. Alkaloids of *Litsea wightiana* [J]. *Planta Med*, 1983, 48(1): 52-54.
- [4] Holloway D W, Scheinmann F. Co-occurrence of aporphine and biphenyl constituents in *Litsea turfosa* [J]. *Phytochemistry*, 1973, 12(6): 1503-1505.
- [5] Chen I S, Cheng H I, Lin W Y, et al. New cytotoxic butanolides from *Litsea acutivena* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64: 1502-1505.
- [6] Chen I S, Dun C Y, Tsai I L, et al. Cytotoxic butanolides from *Litsea akoensis* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(3): 745-750.
- [7] Zhang H J, Hoang V D, Tan G T, et al. Natural anti-HIV agents-Part 1; (+)-demethoxyepiexelsin and verticillatol from *Litsea verticillata* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59: 325-329.
- [8] Zhang H J, Hoang V D, Tan G T, et al. Natural anti-HIV agents-Part 3; Litseaverticillols A-H, novel sesquiterpene from *Litsea verticillata* [J]. *Tetrahedron*, 2003, 59: 141-148.
- [9] Hart N K, Johns S R, Lamberton J A, et al. Alkaloids of several *Litsea* species from new Guinea [J]. *Aust J Chem*, 1969, 22(10): 2259-2262.
- [10] Yang J H, Li L, Wang Y S, et al. Two new aporphine alkaloids from *Litsea glutinosa* [J]. *Helv Chim Acta*, 2005, 88(9): 2523-2526.
- [11] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册(第七分册) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [12] Hamburger M, Gupta M, Hostettmann K. Flavonol glycosides from *securidaca diversifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(11): 2689-2692.
- [13] Yainasaki K, Kaneda M, Tanaka O. Carbon-13 NMR spectral assignments of paeoniflorin homologues with the aid of spinlattice relaxation time [J]. *Tetrahedron Lett*, 1976, 44: 3965-3968.
- [14] Mohammad S D, Ikram M. Studies on *Quercus infectoria*; isolation of syringic acid and determination of its central depressive activity [J]. *Planta Med*, 1979, 35(2): 156-158.

朝鲜产东北红豆杉树皮中紫杉烷类成分的研究

刘 洋¹, 王继文², 雷茂林², 赵余庆^{3*}

(1. 辽宁中医药大学, 辽宁 沈阳 110032; 2. 沈阳天峰生物技术有限公司, 辽宁 沈阳 110015;

3. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:目的 研究朝鲜产东北红豆杉树皮中紫杉烷类的化学成分。方法 采用乙醇提取、液-固萃取以及硅胶柱色谱分离, 通过理化常数和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从朝鲜产东北红豆杉的干燥树皮中分得8个化合物。经理化性质及波谱分析, 鉴定了其中的7个化合物的结构, 分别为紫杉醇(taxol, I)、三尖杉宁碱(cephalomannine, II)、7-表-紫杉醇(7-epi-taxol, III)、10-去乙酰基巴卡亭III(10-DAB III, IV)、7-木糖基-紫杉醇(7-xylose-taxol, V)、2-deacetoxydecinamoyl taxinine J(Ⅵ)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, VII)。结论 化合物I~VII为首次从朝鲜产东北红豆杉树皮中分得, 化合物VI为首次从该种植物中分得。

关键词: 朝鲜产东北红豆杉; 紫杉烷类化合物; 紫杉醇

中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)10-1468-04

收稿日期: 2008-02-26

基金项目: 辽宁省天然药物现代分离与工业化制备工程技术研究中心(2006-19-10)

* 通讯作者 赵余庆 Tel: (024)23986522 E-mail: zhyq4885@126.com