

(1H, brs, Rha-H-1), 5.07 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Glc-H-1), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.92 (1H, s, H-3), 7.11 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 8.03 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 163.7 (C-2), 104.1 (C-3), 182.5 (C-4), 161.3 (C-5), 99.2 (C-6), 164.3 (C-7), 95.2 (C-8), 157.3 (C-9), 105.7 (C-10), 122.7 (C-1), 128.3 (C-2', 6'), 114.7 (C-3', 5'), 162.3 (C-4'), 55.3 (-OCH₃), 100.3 (Glc-C-1), 73.7 (Glc-C-2), 76.9 (Glc-C-3), 70.3 (Glc-C-4), 75.7 (Glc-C-5), 66.5 (Glc-C-6), 100.7 (Rha-C-1), 70.5 (Rha-C-2), 69.7 (Rha-C-3), 72.1 (Rha-C-4), 68.3 (Rha-C-5), 17.9 (Rha-C-6)。经与文献对照^[10], 化合物 8 与蒙花苷的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据一致, 故确定化合物 8 为蒙花苷。

化合物 9: 黄色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 0.98 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-6), 4.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, Rha-H-1), 5.36 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, Glc-H-1), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.38 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.82 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.52 (1H, s, H-2), 7.54 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 156.6 (C-2), 133.9 (C-3), 177.6 (C-4), 161.2 (C-5), 98.9 (C-6), 164.2 (C-7), 93.9 (C-8), 156.8 (C-9), 104.0 (C-10), 121.6 (C-1), 115.6 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.9 (C-4'),

116.2 (C-5'), 121.0 (C-6'), 104.2 (Glc-C-1), 74.6 (Glc-C-2), 76.9 (Glc-C-3), 69.9 (Glc-C-4), 76.3 (Glc-C-5), 67.8 (Glc-C-6), 101.2 (Rha-C-1), 70.6 (Rha-C-2), 71.0 (Rha-C-3), 71.2 (Rha-C-4), 68.9 (Rha-C-5), 18.0 (Rha-C-6)。经与文献对照^[11], 化合物 9 与芦丁的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据一致, 故确定化合物 9 为芦丁。

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2005.
- [2] 杨星昊, 崔敬浩, 丁安伟. 小蓟提取物对凝血、出血及实验性炎症的影响[J]. 四川中医, 2006, 24(1): 17-19.
- [3] 侯爱画, 阎雪洁, 谭松. 孙敏主任医师应用鲜小蓟治疗血证经验[J]. 中国中医急症, 2007, 16(5): 566-567.
- [4] 姜海英, 王晓光. 单味小蓟治疗胃切除术后近期出血 11 例体会[J]. 浙江中医杂志, 2001, 36(7): 285.
- [5] Wang H, Nair M G, Strasburg G M, et al. Novel antioxidant compounds from Tart Cherries (*Prunus cerasus*) [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(1): 86-88.
- [6] 张卫东, Thi Bang Tam H A, 陈万生, 等. 中药灯盏细辛中酚酸类化合物的结构与活性研究[J]. 中国药理学杂志, 2002, 37(8): 579-582.
- [7] 滕荣伟, 周志宏, 王德祖. 白花刺参中的咖啡酰基奎宁酸类成分[J]. 波谱学杂志, 2002, 19(2): 167-174.
- [8] 唐丽, 李国玉, 杨炳友, 等. 广枣化学成分研究[J]. 中草药, 2009, 40(4): 541-543.
- [9] 段金彪, 车镇涛, 周荣汉, 等. 多裂骆驼蓬化学成分研究 - 地上部分化合物的分离鉴定[J]. 中国药科大学学报, 1998, 29(2): 100-104.
- [10] 李教社, 赵玉英. 密蒙花黄酮类化合物的分离和鉴定[J]. 药理学杂志, 1996, 31(11): 849-854.
- [11] 孙丽仁, 何明珍, 冯育林, 等. 山蜡梅叶的化学成分研究[J]. 中草药, 2009, 40(8): 1214-1216.

黑果腺肋花楸果实的化学成分

于明¹, 李锐², 张丽¹, 赵余庆^{2*}

(1. 辽宁省食品药品检验所, 辽宁 沈阳 110023; 2. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:目的 研究黑果腺肋花楸 *Aronia melanocarpa* 果实中的化学成分。方法 利用硅胶、Sephadex L H-20 等各种色谱技术进行分离纯化, 通过化合物的理化常数测定和光谱数据分析进行结构鉴定。结果 从黑果腺肋花楸果实提取物中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为 3 β -O-乙酰熊果酸(1)、19 α -羟基熊果酸(2)、2 α , 3 α -二羟基熊果酸(3)、2 α , 3 α , 19 α -三羟基熊果酸(4)、2 α -羟基齐墩果酸(5)、2, 4, 6-三羟基苯甲醛(6)、 β -谷甾醇(7)、 β -胡萝卜素(8)。结论 化合物 1~6 为首次从黑果腺肋花楸果实中得到。

关键词: 黑果腺肋花楸果实; 2, 4, 6-三羟基苯甲醛; 3 β -O-乙酰熊果酸

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)04-0544-03

黑果腺肋花楸 *Aronia melanocarpa* Elliot 为蔷薇科腺肋花楸属落叶灌木, 原产于美国东北部, 我国

于 20 世纪 90 年代开始引种。黑果腺肋花楸果实及其提取物在抗氧化、抗炎、抗癌、降血糖等方面具有

良好的生物活性^[1~4],对心血管疾病具有特殊的疗效。黑果腺肋花楸果实中富含黄酮类和酚酸类成分,其中花色苷等多酚化合物具有较强的抗氧化活性。目前对黑果腺肋花楸果实的生物活性研究比较集中,而对其化学成分研究鲜有报道。本实验在对黑果腺肋花楸幼苗研究的基础上,对其果实进行了较为系统的研究。从黑果腺肋花楸果实乙醇提取物中分离得到8个化合物,通过理化常数和波谱数据分析,分别鉴定为3 β -O-乙酰熊果酸(1)、19 α -羟基熊果酸(2)、2 α ,3 α -二羟基熊果酸(3)、2 α ,3 α ,19 α -三羟基熊果酸(4)、2 α -羟基齐墩果酸(5)、2,4,6-三羟基苯甲醛(6)、 β -谷甾醇(7)、 β -胡萝卜素(8)。其中化合物1~6为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

瑞士 Bruker ARX-300 型核磁共振仪(TMS 内标),日本 Yanaco MP-S3 型显微熔点测定仪(温度计未校正),薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄、柱色谱用硅胶(200~300目)为青岛海洋化工有限公司产品,Sephadex L H-20 为瑞典 Pharmacia 公司产品,所用试剂均为 AR 级。

实验用样品于2004年8月采自辽宁省建平县,由中国科学院沈阳应用生态研究所杨柏珍研究员鉴定为蔷薇科腺肋花楸属植物黑果腺肋花楸 *Aronia melanocarpa* Elliot 的果实。

2 提取与分离

黑果腺肋花楸干燥果实 1.1 kg,用 70%乙醇回流提取3次,每次2h,合并提取液,滤过,减压回收乙醇,所得浸膏加适量蒸馏水,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。醋酸乙酯萃取部分(35 g),经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇梯度洗脱。氯仿-甲醇(100/0)和(100/1)洗脱部分分别得化合物1(26 mg)和7(40 mg);(100/2)洗脱部分得 Fr.1~Fr.4,Fr.1 再进行硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮系统洗脱,重结晶得化合物2(10 mg);Fr.2 再进行硅胶柱色谱,以氯仿-丙酮系统洗脱,重结晶得化合物3(10 mg);Fr.3 经硅胶柱色谱,以氯仿-丙酮系统洗脱,重结晶得化合物4(8 mg);Fr.4 进行硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮系统梯度洗脱得 Fr.4-1 和 Fr.4-2,Fr.4-1 再经 Sephadex L H-20 柱色谱,以氯仿-甲醇系统洗脱,经反复重结晶得化合物5(7 mg),Fr.4-2 经 PTL C,以氯仿-甲醇(10/1)展开,得化合物6(6 mg);(100/7)以氯仿-甲醇系统洗脱得化合物8(15 mg)。

3 结构鉴定

化合物1:白色粉末(甲醇),mp 276~278。

10% H₂SO₄-乙醇溶液显色为蓝紫色,Liebermann-Burchard 反应呈阳性,提示其为三萜类化合物。¹H-NMR(300 MHz, C₅D₅N) δ : 0.80, 0.86, 0.89, 1.00, 1.22 (各 3H, s) 和 0.95 (3H, d, J = 4.2 Hz, Me-29), 0.99 (3H, d, J = 6.7 Hz, Me-30), 2.05 (3H, s, -OAc), 5.46 (1H, br s, H-12), 4.67 (1H, dd, J = 10.9, 5.2 Hz, H-3)。¹³C-NMR (75 MHz, C₅D₅N) δ : 37.5 (C-1), 23.9 (C-2), 80.7 (C-3), 38.3 (C-4), 55.5 (C-5), 18.5 (C-6), 33.3 (C-7), 39.9 (C-8), 48.0 (C-9), 37.0 (C-10), 23.9 (C-11), 125.5 (C-12), 139.3 (C-13), 42.5 (C-14), 28.7 (C-15), 24.9 (C-16), 47.8 (C-17), 53.5 (C-18), 39.5 (C-19), 39.4 (C-20), 31.1 (C-21), 37.9 (C-22), 28.22 (C-23), 15.5 (C-24), 17.0 (C-25), 17.5 (C-26), 23.5 (C-27), 179.9 (C-28), 17.3 (C-29), 21.4 (C-30), 170.6 (C-CO), 21.1 (C-Me)。与文献报道的数据基本一致^[5],鉴定该化合物为3 β -O-乙酰熊果酸。

化合物2:白色粉末(石油醚-丙酮),mp 262~264。10% H₂SO₄-乙醇溶液显色为紫色,Liebermann-Burchard 反应呈阳性,提示其为三萜类化合物。¹H-NMR (300 MHz, C₅D₅N) δ : 0.87, 1.02, 1.11, 1.23, 1.45, 1.73 (各 3H, s), 1.11 (d, J = 6.4 Hz, H-30), 3.06 (1H, s, H-18), 3.44 (1H, m, H-3) 和 5.61 (1H, br s, H-12)。¹³C-NMR (75 MHz, C₅D₅N) δ : 39.0 (C-1), 28.2 (C-2), 78.2 (C-3), 39.4 (C-4), 55.9 (C-5), 19.0 (C-6), 33.6 (C-7), 40.4 (C-8), 47.8 (C-9), 37.4 (C-10), 24.1 (C-11), 128.1 (C-12), 140.0 (C-13), 42.1 (C-14), 29.3 (C-15), 26.4 (C-16), 48.3 (C-17), 54.7 (C-18), 72.7 (C-19), 42.4 (C-20), 27.1 (C-21), 38.5 (C-22), 28.8 (C-23), 16.8 (C-24), 15.6 (C-25), 17.2 (C-26), 24.7 (C-27), 180.7 (C-28), 27.0 (C-29), 16.5 (C-30)。与文献报道的数据基本一致^[6],鉴定该化合物为19 α -羟基熊果酸。

化合物3:白色粉末(甲醇),mp 270~272。10% H₂SO₄-乙醇溶液显色为蓝紫色,Liebermann-Burchard 反应呈阳性,提示其为三萜类化合物。¹H-NMR(300 MHz, C₅D₅N) δ : 0.88, 0.94, 1.00, 1.10, 1.26 (各 3H, s) 和 0.91 (d, J = 6.2 Hz, H-30), 0.95 (d, J = 4.2 Hz, H-29), 3.76 (1H, br s, H-3), 4.29 (1H, dt-like, H-2) 和 5.45 (1H, br s, H-12)。¹³C-NMR (75 MHz, C₅D₅N) δ : 43.0 (C-1), 66.1 (C-2), 79.3 (C-3), 39.5 (C-4), 47.9 (C-5), 18.5 (C-6), 33.5 (C-7), 40.2 (C-8), 48.7 (C-9), 38.6 (C-

10), 23.7 (C-11), 125.6 (C-12), 139.3 (C-13), 42.6 (C-14), 28.6 (C-15), 23.9 (C-16), 48.1 (C-17), 53.6 (C-18), 39.5 (C-19), 38.8 (C-20), 31.1 (C-21), 37.5 (C-22), 29.5 (C-23), 22.3 (C-24), 16.8 (C-25), 17.5 (C-26), 24.9 (C-27), 179.9 (C-28), 17.5 (C-29), 21.4 (C-30)。与文献报道的数据基本一致^[5], 鉴定该化合物为 2 α , 3 α -二羟基熊果酸。

化合物 4: 白色粉末 (氯仿-丙酮), mp 270 ~ 272。10% H₂SO₄-乙醇溶液显色为蓝紫色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 提示其为三萜类化合物。¹H-NMR (300 MHz, C₅D₅N) δ : 0.89, 0.97, 1.09, 1.25, 1.40, 1.63 (各 3H, s), 1.10 (d, J = 6.0 Hz), 3.06 (1H, s, H-18), 3.74 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3), 4.29 (1H, dt-like, H-2) 和 5.57 (1H, br s, H-12)。¹³C-NMR (75 MHz, C₅D₅N) δ : 42.9 (C-1), 66.2 (C-2), 79.4 (C-3), 38.7 (C-4), 48.8 (C-5), 18.7 (C-6), 33.6 (C-7), 40.6 (C-8), 47.7 (C-9), 38.8 (C-10), 24.1 (C-11), 128.0 (C-12), 140.0 (C-13), 42.4 (C-14), 29.3 (C-15), 26.4 (C-16), 48.3 (C-17), 54.6 (C-18), 72.7 (C-19), 42.2 (C-20), 27.0 (C-21), 38.6 (C-22), 29.5 (C-23), 22.3 (C-24), 16.7 (C-25), 17.3 (C-26), 24.7 (C-27), 180.8 (C-28), 27.1 (C-29), 16.8 (C-30)。与文献报道的数据基本一致^[7], 鉴定该化合物为 2 α , 3 α , 19 α -三羟基熊果酸。

化合物 5: 白色针晶 (氯仿-甲醇), mp 285 ~ 287。10% H₂SO₄-乙醇溶液显色为蓝紫色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 提示其为三萜类化合物。¹H-NMR (300 MHz, C₅D₅N) δ : 0.93, 0.98, 0.99, 1.01, 1.07, 1.25 和 1.27 (各 3H, s), 5.46 (1H, br s, H-12), 4.08 (1H, m, H-2), 3.39 (1H, d, J = 9.3 Hz, H-3)。¹³C-NMR (75 MHz, C₅D₅N) δ : 45.3 (C-1), 67.2 (C-2), 82.4 (C-3), 38.4 (C-4), 54.5 (C-5), 17.5 (C-6), 31.8 (C-7), 38.4 (C-8), 46.8 (C-9), 37.2 (C-10), 22.3 (C-11), 121.1 (C-12), 143.6 (C-13), 40.8 (C-14), 26.9 (C-15), 22.5 (C-16), 46.4 (C-17), 40.6 (C-18), 45.0 (C-19), 29.5 (C-20), 32.8 (C-21), 31.8 (C-22), 27.9 (C-23), 16.2 (C-24), 16.1 (C-25), 15.4 (C-26), 24.8 (C-27), 178.7 (C-28), 31.8 (C-29), 22.3 (C-30)。与文献报道的数据对照基本一致^[5], 鉴定该化合物为 2 α -羟基齐墩果酸。

化合物 6: 黄色针晶 (丙酮), mp 121 ~ 123。10% H₂SO₄-乙醇溶液显色为橙黄色, 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.35 (3H, br s, OH $\times$ 3), 9.93 (1H, s, -CHO) 和 5.79 (2H, s, H-3, 5)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 191.0 (-CHO), 167.4 (C-4), 164.2 (C-2, 6), 104.6 (C-1) 和 94.2 (C-3, 5)。与文献中数据对照基本一致^[8], 鉴定该化合物为 2, 4, 6-三羟基苯甲醛。

化合物 7: 无色针晶 (石油醚-丙酮), mp 136 ~ 137。10% H₂SO₄-乙醇溶液显色为紫色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。与 β -谷甾醇对照品共薄层, 二者 R_f 值一致,¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据与文献报道^[9]一致, 鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 8: 白色粉末 (氯仿-甲醇), mp 290 ~ 293。10% H₂SO₄-乙醇溶液显色为紫红色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。与 β -胡萝卜素对照品共薄层, 二者 R_f 值一致,¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据与文献报道^[10]一致, 鉴定该化合物为 β -胡萝卜素。

参考文献:

- [1] Zheng W, Wang S Y. Oxygen radical absorbing capacity of phenolics blueberries, cranberries, chokeberries, and lingonberries [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(2): 502-509.
- [2] Borissova P, Valcheva S, Becheva A. Antiinflammatory effect of flavonoids in the natural juice from *Aronia melanocarpa*, rutin and rutin-magnesium complex on an experimental model of inflammation induced by histamine and serotonin [J]. *Acta Physiol Pharmacol Bull*, 1994, 20(1): 25-30.
- [3] Malik M. Anthocyanin-rich extract from *Aronia melanocarpa* E induces a cell cycle block in colon cancer but not normal colonic cells [J]. *Nutrit Cancer*, 2003, 46(2): 186-196.
- [4] Simeonov S B, Botushanov N P, Karahanian E B, et al. Effects of *Aronia melanocarpa* juice as part of the dietary regimen in patients with diabetes mellitus [J]. *Folia Med*, 2002, 44(3): 20-23.
- [5] 杨秀伟, 赵静. 蓝莓香茶菜化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(6): 490-493.
- [6] 周法兴, 梁培瑜, 周琦, 等. 赤楠化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(3): 164-165.
- [7] Cheng D, Cao X. Pomolic acid derivatives from the root of *Sanguisorba officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 1317-1320.
- [8] Sadtler Standard NMR Spectra [S]. 1978.
- [9] 徐润生, 袁珂, 殷明文, 等. 羽芒菊化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1015-1018.
- [10] 林绥, 李援朝, 郭玉瑜, 等. 地稔的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1192-1195.