

多穗柯中黄酮类成分研究

李胜华, 伍贤进*, 曾军英, 张 俭, 周 楠

(民族药用植物资源研究与利用湖南重点实验室, 湘西药用植物与民族植物学湖南省高校重点实验室,

怀化学院生命科学系, 湖南 怀化 418008)

摘 要:目的 研究多穗柯 *Lithocarpus polystachyus* 叶中黄酮类成分, 为其药效成分提供依据。方法 利用聚酰胺、葡聚糖凝胶树脂及反复硅胶柱色谱进行分离, 根据化合物的理化性质和波谱数据(UV、¹H-NMR、¹³C-NMR) 鉴定其结构。结果 从多穗柯中分离得到 11 种黄酮类化合物, 分别鉴定为根皮素(1)、根皮苷(2)、二氢查尔酮 2'-β-D-吡喃葡萄糖苷(3)、2', 6'-二羟基 4'-甲氧基二氢查耳酮(4)、槲皮素(5)、槲皮素 3-O-β-D-半乳糖苷(6)、5-羟基 7-甲氧基二氢黄酮(7)、木犀草素 7-O-β-D-葡萄糖苷(8)、三叶海棠苷(trilobatin, 9)、槲皮素 3-O-β-D-葡萄糖苷(10)、槲皮素 3-O-α-L-阿拉伯糖苷(11)。结论 化合物 3、4、6~ 8、10、11 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 多穗柯; 黄酮; 二氢查耳酮 2'-β-D-吡喃葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)12-1967-03

多穗柯 *Lithocarpus polystachyus* Rahed, 俗称甜茶, 属壳斗科栎属常绿植物, 是一种药、食两用, 兼有茶、糖、药三种功能的珍贵植物。主要集中于江西、广西及湖南等省, 四川、安徽、福建、海南、云南、贵州等省也有生长^[1]。多穗柯嫩叶是一种传统中草药, 具有清热利尿、滋润肝肾、润肺镇咳等功效, 可用于防治温热痢疾、皮肤瘙痒、痈疽恶疮等症^[2-3]。民间已有上千年的历史, 特别是在降血糖、调血脂及降血压方面有独特的疗效, 初步推断其抗氧化成分中含有黄酮类物质^[4], 多穗柯中总黄酮的量达到 10%^[5]。多穗柯产地群众自古有采其嫩叶作“甜茶”饮用的习惯, 其香气浓郁、色泽鲜艳、回味甘甜持久, 是因为其中富含一种天然甜素, 这种甜味剂在多穗柯叶中的量极高, 很有实际利用价值。本实验对多穗柯叶中的黄酮成分进行提取和分离, 最终得到 11 种黄酮类化合物, 分别鉴定为根皮素(1)、根皮苷(2)、二氢查尔酮 2'-β-D-吡喃葡萄糖苷(3)、2', 6'-二羟基 4'-甲氧基二氢查耳酮(4)、槲皮素(5)、槲皮素 3-O-β-D-半乳糖苷(6)、5-羟基 7-甲氧基二氢黄酮(7)、木犀草素 7-O-β-D-葡萄糖苷(8)、三叶苷(9)、槲皮素 3-O-β-D-葡萄糖苷(10)、槲皮素 3-O-α-L-阿拉伯糖苷(11)。化合物 3、4、6~ 8、10、11 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

超声波循环提取仪(北京恒祥隆有限公司); 熔

点仪为 XRC-1 型显微熔点仪, 核磁共振波谱仪(Varian Inova 500 MHz); 质谱用 VG AUTO Spec 3000 质谱仪测定; 柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂); 聚酰胺薄膜为浙江黄岩四青生化材料厂产品, 柱色谱聚酰胺为中国人民解放军 83305 部队 701 厂产品; 其他化学试剂均为分析纯。

植物样品采集于湖南省怀化芷江甜茶厂栽培基地, 经怀化学院伍贤进教授鉴定为壳斗科栎属植物 *Lithocarpus polystachyus* Rahed。

2 提取与分离

多穗柯叶 20 kg 烘干粉碎过 100 目筛, 用 80% 乙醇溶液浸泡 24 h, 利用超声波循环提取辅助提取 45 min 后减压浓缩得浸膏 1.12 kg, 混悬于水中, 分别用石油醚、醋酸乙酯进行萃取, 回收溶剂后得到石油醚部分 324 g, 醋酸乙酯部分 657 g。醋酸乙酯部分用硅胶柱色谱进行分离, 氯仿-甲醇(100:1, 80:1, 50:1, 30:1, 20:1, 10:1, 5:1, 3:1, 1:1) 梯度洗脱, 等份收集, 薄层色谱方法检测, 合并相同部分, 再经硅胶柱色谱、聚酰胺柱色谱反复分离及重结晶得化合物 1~ 11。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色针晶, mp 262~ 264 °C(分解)。ESI-MS m/z : 275([M+H]⁺)。相对分子质量 274, 分子式为 C₁₅H₁₄O₅。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ 2.75(2H, t, J=7.6 Hz, H-β), 3.20(2H, t,

收稿日期: 2010-03-05

基金项目: 科技部国家科技基础条件平台项目(2005DKA30430); 湖南省科技计划项目(2009FJ3105); 怀化市重大专项(200704A); 怀化学院科研项目资助

作者简介: 李胜华(1978-), 男, 硕士, 主要从事生物活性成分的检测与分离。E-mail: Lishenghua110@126.com

* 通讯作者 伍贤进

$J = 7.6$ Hz, H- α), 5.80(2H, s, H- β), 6.65(2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 7.00(2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 9.03(1H, s, 4-OH), 10.24(1H, s, 4'-OH), 12.10(2H, s, 2', 6'-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d_6) δ : 204.4(C=O), 164.7(C-4'), 164.3(C-2', 6'), 155.4(C-4), 131.0(C-1), 129.3(C-2, 6), 115.2(C-3, 5), 103.0(C-1'), 94.8(C-3', 5'), 45.4(C- α), 29.5(C- β)。经与文献数据对比鉴定化合物 1 为根皮素^[6]。

化合物 2: 白色晶体, mp 168~169 °C; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}}$ nm: 281.1, 224.5, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.06(2H, d, $J = 8.55$ Hz, H-2, 6), 6.68(2H, d, $J = 2.51, 8.56$ Hz, H-3, 5), 6.09(2H, s, H-3', 5'), 4.9(1H, d, $J = 8.84$ Hz, H-1''), 3.90(1H, d, $J = 12.07$ Hz, H-5''), 3.71(1H, d, $J = 12.07$ Hz, H-6''), 3.44(2H, t, α -H), 3.30(2H, t, H-3', 4'), 2.85(2H, t, β -H); $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d_6) δ : 134.087(C-1), 130.581(C-2, 6), 156.657(C-4), 116.426(C-3, 5), 48.029(C- α), 31.785(C- β), 207.071(C=O), 107.218(C-1'), 165.515(C-2', 6'), 96.776(C-3', 5'), 165.173(C-4'), 101.485(C- G_{-1}), 75.057(C- G_{-2}), 78.332(C- G_{-3}), 71.587(C- G_{-4}), 78.696(C- G_{-5}), 62.839(C- G_{-6})。通过熔点测定、UV、IR、NMR 波谱分析, 其数据与文献报道根皮苷光谱数据一致^[7], 故确定化合物 2 为根皮苷。

化合物 3: 淡黄色结晶, mp 121~123 °C, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.91, 3.40(2H, t, $J = 8$ Hz, H-2, 6), 5.10(1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-3), 5.97, 6.19(1H, d, $J = 1$ Hz, H-3', 6'), 6.74, 7.08(2H, d, $J = 9$ Hz, H-2', 5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.1(C-4), 133.9(C-1), 130.8(C-2), 130.3(C-6), 116.7(C-3), 116.1(C-5), 167.3(C-4'), 165.6(C-6'), 162(C-2'), 106.8(C-1'), 98.5(C-5'), 95.5(C-3'), 46.7(C- α), 31.7(C- β), 206.5(C=O), 101.9(C- G_{-1}), 78.2(C- G_{-3}), 78.3(C- G_{-5}), 74.7(C- G_{-2}), 71.9(C- G_{-4}), 62.4(C- G_{-6})。数据与文献的光谱数据基本一致^[8], 故确定化合物 3 为二氢查尔酮-2'- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 4: 淡黄色结晶(丙酮), mp 195~197 °C, EIMS m/z : 272(M^+ , 16), 167(100), 152(11), 147(27), 124(10), 91(18), 77(10), 69(17)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.25(5H, m, H-2'~6'), 6.03(1H, d, H-8), 5.95(1H, d, H-6), 3.87(3H, s, OCH_3), 3.30(2H, m, H- α), 2.70(2H, m,

H- β); $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CD_3COCD_3) δ : 46.5(C- α), 31.3(C- β), 205.0(C=O), 106.7(C-1'), 164.5(C-2'), 96.8(C-3'), 168.3(C-4'), 91.8(C-5'), 165.8(C-6'), 126.2(C-1'), 129.1(C-2, 6), 129.2(C-3, 5), 162.7(C-4), 56.2(OCH_3)。根据光谱及相关信息鉴定化合物 4 为 2', 6'-二羟基-4'-甲氧基二氢查耳酮, 其光谱数据与文献报道基本一致^[9]。

化合物 5: 黄色粉末, mp 306~308 °C, TLC 展开后紫外灯(254 nm)下有荧光, 喷浓 H_2SO_4 显黄色; 盐酸-镁粉反应呈紫红色, 在紫外灯下呈黄色荧光, 喷 AlCl_3 荧光变成黄绿色。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 12.50(1H, s, 5-OH), 6.37(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.18(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.25(2H, s, H-2', 6'), 其数据与文献报道槲皮素光谱数据一致^[10], 故确定化合物 5 为槲皮素。

化合物 6: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.62(1H, s, OH-5), 10.83(1H, br s, OH-7), 9.68(1H, s, OH-4'), 9.19(1H, s, OH-3'), 7.65(1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 7.57(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.83(1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.39(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.37(1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d_6) δ : 176.9(C-4), 163.6(C-7), 160.7(C-5), 155.7(C-9), 155.6(C-2), 147.9(C-4'), 144.2(C-3'), 132.9(C-3), 121.4(C-6'), 120.6(C-1'), 115.4(C-2'), 114.6(C-5'), 103.3(C-10), 98.1(C-6), 92.9(C-8), 101.3(C-1''), 70.6(C-2'), 72.6(C-3''), 67.4(C-4''), 75.3(C-5''), 59.6(C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 鉴定化合物 6 为槲皮素-3-O- β -D-半乳糖苷。

化合物 7: 黄色针晶(丙酮), mp 236~238 °C, EIMS m/z (%): 270(M^+ , 17), 166(100), 138(71), 123(34), 104(28), 77(24), 69(34)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 7.48~7.39(5H, m, H-2'~6'), 6.09(1H, d, $J = 2$ Hz, H-8), 6.04(1H, d, $J = 2$ Hz, H-6), 5.4(1H, dd, $J = 3, 12$ Hz, H-2), 3.81(3H, s, OCH_3), 2.98(1H, dd, $J = 12, 16.6$ Hz, H-3 $_{trans}$), 2.70(1H, dd, $J = 3, 16.5$ Hz, H-3 $_{cis}$)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CD_3OD) δ : 80.2(C-2), 46.4(C-3), 191.8(C-4), 166.6(C-5), 97.1(C-6), 167.0(C-7), 94.2(C-8), 64.2(C-9), 105.8(C-10), 140.6(C-1'), 129.7(C-2', 6'), 127.2(C-3', 5'), 129.4(C-4'), 56.2(OCH_3)。根据光谱及相关信息鉴定化合

物7为5-羟基-7-甲氧基二氢黄酮,其光谱数据与文献报道基本一致^[12]。

化合物8:黄色针晶(甲醇),mp 245~248℃。盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 13.00(1H, s, OH-5), 10.06(1H, s, OH-4'), 9.48(1H, s, OH-3'), 7.49(1H, m, H-2'), 7.45(1H, m, H-6'), 6.92(1H, d, *J*=8.4 Hz, H-5'), 6.81(1H, s, H-3), 6.76(1H, d, *J*=2.1 Hz, H-6), 6.47(1H, d, *J*=2.1 Hz, H-6), 5.08(1H, d, *J*=8.2 Hz, H-1''), 3.15~3.47(6H, m, Glc H-2''~6'')。 ¹³C-NMR(250 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 163.2(C-2), 104.1(C-3), 182.0(C-4), 162.1(C-5), 99.3(C-6), 164.9(C-7), 94.8(C-8), 156.8(C-9), 104.1(C-10), 121.8(C-1'), 113.6(C-2'), 145.8(C-3'), 150.2(C-4'), 116.2(C-5'), 119.2(C-6'), 100.5(C-1''), 73.5(C-2''), 77.5(C-3''), 69.8(C-4''), 76.5(C-5''), 60.4(C-6''), 以上数据与文献报道一致^[13],确定化合物8为木犀草素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物9:黄色无定形粉末(甲醇)。其¹H-NMR、¹³C-NMR谱数据与文献报道的三叶苷基本一致^[14],故鉴定化合物9为三叶海棠苷。

化合物10:淡黄色粉末,盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.60(1H, s, OH-5), 10.78(1H, br s, OH-7), 9.60(1H, s, OH-4'), 9.20(1H, s, OH-3'), 7.65(1H, dd, *J*=2.0, 8.5 Hz, H-6'), 7.57(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 6.81(1H, d, *J*=8.5 Hz, H-5'), 6.38(1H, d, *J*=7.5 Hz, H-8), 6.20(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-6), 5.45(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-1''); ¹³C-NMR(250 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 176.9(C-4), 163.6(C-7), 160.7(C-5), 155.7(C-9), 155.6(C-2), 147.9(C-4'), 144.2(C-3'), 132.9(C-3), 121.4(C-6'), 120.6(C-1'), 115.4(C-2'), 114.6(C-5'), 103.3(C-10), 98.1(C-6), 92.9(C-8), 100.3(C-1''), 73.5(C-2''), 75.9(C-3''), 69.4(C-4''), 77.0(C-5''), 60.4(C-6'')。以上数据与文献报道一致^[15],故鉴定化合物10为槲皮素-3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

化合物11:黄色粉末(甲醇),mp 242~244℃。

盐酸-镁粉反应阳性, ¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ: 7.52(1H, d, *J*=2.0 Hz, H-2'), 7.49(1H, dd, *J*=2.0, 8.3 Hz, H-6'), 6.89(1H, d, *J*=8.3 Hz, H-5'), 6.39(1H, d, *J*=2.1 Hz, H-8), 6.20(1H, d, *J*=2.1 Hz, H-6), 5.46(1H, H-1''), 3.50~4.32(5H, m)。 ¹³C-NMR(250 MHz, CD₃OD) δ: 180.1(C-4), 166.1(C-7), 163.2(C-5), 159.4(C-9), 158.7(C-2), 150.0(C-4'), 146.5(C-3'), 135.0(C-3), 123.2(C-6'), 123.0(C-1'), 116.9(C-5'), 116.5(C-2'), 109.6(C-1''), 105.7(C-10), 100.0(C-6), 94.8(C-8), 88.1(C-4''), 83.4(C-2''), 78.8(C-3''), 62.7(C-5'')。光谱数据与文献对照一致^[16],鉴定化合物11为槲皮素-3-*O*-α-*L*-阿拉伯糖苷。

参考文献:

- [1] 中科院植物研究所. 中国高等植物图鉴[M]. 北京: 科学出版社, 1972
- [2] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编(下册)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1987
- [3] 李胜华, 伍贤进, 杨青丹, 等. 多穗柯化学成分研究[J]. 中药材, 2010, 33(4): 549-551
- [4] 李胜华, 伍贤进, 郁建平, 等. 多穗柯总黄酮提取工艺及其含量动态变化研究[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 139-141
- [5] 杨大坚, 钟炽昌, 肖倬. 甜茶化学成分研究[J]. 中草药, 1991, 22(3): 99-101
- [6] 朱智勇, 罗金花, 张兵锋. 马醉木的化学成分研究[J]. 中药材, 2008, 31(5): 687-689
- [7] 肖坤福, 廖晓峰. 多穗柯黄酮类化合物的分离及鉴定[J]. 林产化学与工业, 2006, 26(3): 85-87
- [8] 周文华, 水谷健二, 田中治, 等. 湖南甜茶的甜味成分研究[J]. 食品科学, 1992(4): 17-19
- [9] Sui W, Brown G. Cycloleudesmanolides from *Sarcandra glabra* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(4): 819
- [10] 赵海誉, 范妙璇, 石普丽, 等. 北葶苈子化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(1): 14-18
- [11] 许文东, 林厚文, 邱峰, 等. 蛇莓黄酮苷类化学成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(13): 981-983
- [12] 罗永明, 刘爱华, 余邦伟, 等. 中药草珊瑚的化学成分研究[J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(9): 1296-1298
- [13] 沈晓丹, 王冰, 刘春宇, 等. 蓝萼香茶菜的化学成分研究(I)[J]. 中草药, 2009, 40(12): 1883-1885
- [14] Nie R, Tanaka T, Zhou J, et al. Phlorizin and trilobatin, sweet digydrochaconic glucosides from leaves of *Lithocarpus litseifolius* Rehd [J]. *Agric Biolchem*, 1982, 246(7): 1933-1934
- [15] 刘志军, 戚进, 朱丹妮, 等. 头花蓼化学成分及抗氧化活性研究[J]. 中药材, 2008, 31(7): 995-998
- [16] 段静雨, 阮金兰. 小连翘化学成分研究[J]. 中草药, 2005, 36(10): 1461-1463