

珙桐叶中的黄酮甙成分

欧阳明安, 周剑宁

(华侨大学生物工程与技术系, 福建泉州 362011)

摘要:从珙桐(*Davidio involucrata* Baill.)叶甲醇提取物的水溶性部分得到 6 个黄酮及配糖体成分。经核磁共振谱、质谱和化学鉴定它们是:山奈酚(1), 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-山奈酚甙(2), 3-O- β -D-吡喃半乳糖基-山奈酚甙(3), 槲皮素(4), 3-O- β -D-吡喃阿拉伯糖基-槲皮素甙(5), 3-O- β -D-吡喃半乳糖基-槲皮素甙(6); 均为已知化合物且是首次从珙桐植物中分离得到。

关键词:兰果树科; 珙桐; 黄酮; 配糖体

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2003)06-0568-03

Flavonoid glycosides from the leaves of *Davidio involucrata*

OUYANG Ming-an*, ZHOU Jian-nin

(Department of Bio-engineering & Technology, Huaqiao University, Quanzhou 362011, China)

Abstract: Six known flavones and their glycosides were isolated from the leaves of *Davidio involucrata* Baill. Their structures were established as Kaempferol(1), Kaempferol-3-O- β -D-glucopyranoside(2), Kaempferol-3-O- β -D-galactopyranoside(3), Quercetin(4), Quercetin-3-O- β -D-arabinopyranoside(5), Quercetin-3-O- β -D-galactopyranoside(6). The structures of all these compounds were identified on the basis of spectra data.

Key words: Nyssaceae; *Davidio involucrata*; flavonoid; glycosides

珙桐为我国特有的单型属植物,也是世界著名的珍贵稀有观赏植物,被列为我国一级保护植物(中国科学院植物研究所,1985;贺金生等,1995)。珙桐科植物分喜树属(*Camptotheca* Decne.)、兰果树属(*Nyssa* Gronov ex L.)和珙桐属(*Davidia* Baill.),约 10 余种,大部分为我国所特有,本科植物的化学成分研究,除喜树(*Camptotheca acuminata* Decne.)外,其它植物成分少有报道(李立源等,2001;向桂琼等,1989)。本文对珙桐叶甲醇提取物的水溶性成分进行了研究,现对分离所得的黄酮类成分报道。

我们从采自云南贡山县云龙山的珙桐叶甲醇提取物的水溶性部分,经大孔吸附树脂和葡聚糖凝胶柱色谱的反复分离得到 6 个单体化合物,经核磁共振、质谱和文献比较,鉴定为:山奈酚(1),3-O- β -D-

吡喃葡萄糖基-山奈酚甙(2),3-O- β -D-吡喃半乳糖基-山奈酚甙(3),槲皮素(4),3-O- β -D-吡喃阿拉伯糖基-槲皮素甙(5),3-O- β -D-吡喃半乳糖基-槲皮素甙(6)(图 1),它们均为已知化合物并且是首次从珙桐植物中分离得到。

1 仪器与试剂材料

^1H NMR 和 ^{13}C NMR 用 DRX-500 型核磁共振仪测定, TMS 为内标; FAB-MS 是用 VG Autospec 3000 型质谱仪测定(负离子质谱,底物甘油); X4 型显微熔点仪(温度温度计未校正);层析材料为: RP-8(40~60 μm , Merck), 硅胶(160~200 mesh and 10

收稿日期: 2002-07-22 修订日期: 2003-01-25

基金项目: 国务院侨办 2001 基金资助项目

作者简介: 欧阳明安(1963-),男,陕西省西安市人,博士,研究员,从事天然产物化学教学与科研工作。

~40 μm , 青岛海洋化工厂), Sephadex LH-20(25~100 μm , Pharmacia Fine Chemical Co., Ltd.) 和 MCI-gel CHP20P(75~150 μm , Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.)。薄层层析显色用 5% H_2SO_4 加热显色。珙桐(*Davidio involucrata*)叶 1995 年 6 月采自云南贡山县, 由中国科学院昆明植物所植物分类室杨永平先生鉴定。

2 提取和分离

珙桐叶 3 kg 用 MeOH 浸提 3 次, 合并甲醇提取液减压蒸馏得浸膏, 经水溶解, 过滤, 水溶解部分通过 D101 柱, 先用水洗脱, 除去糖、无机盐和氨基酸等, 后用甲醇洗脱, 蒸干甲醇洗脱物得到 45 g 棕

色浸膏, 浸膏溶于水后过滤, 除去脂溶性物质棕色液体, 此液体通过 Sephadex LH-20(5%~40% EtOH 梯度洗脱) 得到四个部分: A(7 g), B(15 g), C(8 g), D(5 g); 经 TLC 展开(CHCl_3 : MeOH, 8: 2) 选择 5% H_2SO_4 显色呈黄色的组分, 这组分分别通过 MCI-gel(10%~50% MeOH 梯度洗脱) 得到 15 个组分(I-XV), 再分别用硅胶柱层析, 洗脱体系用 CHCl_3 -MeOH- H_2O (100: 10: 1-80: 20: 1), 最后用 RP-8 硅胶柱纯化(洗脱体系: MeOH- H_2O , 10%~70%) 得到化合物 1(70 mg), 2(87 mg), 3(500 mg), 4(230 mg), 5(151 mg), 6(300 mg)。

酸水解: 化合物(10 mg) 溶解在含有 5% H_2SO_4 的溶液中, 加热回流 10 h, 反应混合物用水稀释, 用 2% 的 NaOH 中和, 真空干燥, 残渣用吡啶提取后通

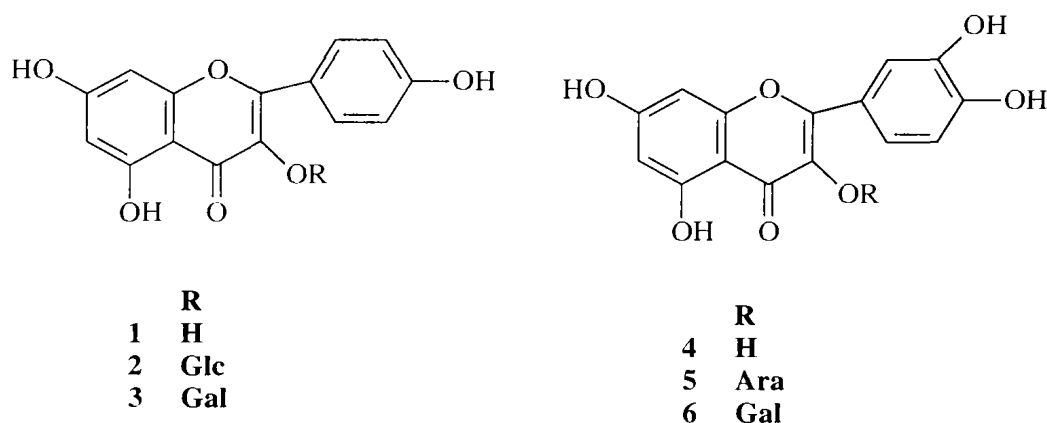


图 1 化合物 1~6 的结构

Fig. 1 The structures of compounds 1~6

过 HPTLC 分析确定糖的种类。

3 化合物鉴定

化合物(1): 黄色粉末, mp 269~270 $^{\circ}\text{C}$, 负离子 FAB-MS m/z (%): 285[M-H] $^{-}$, 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$, 分子量 286, ^1H NMR(DMSO) δ : 8.06(d, $J=8.5$ Hz, H-3', H-5'), 6.95(d, $J=8.5$ Hz, H-2', H-6'), 6.43(d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.21(d, $J=2.0$ Hz, H-8); ^{13}C NMR δ : 175.9(C-4), 163.9(C-7), 160.7(C-5), 159.2(C-4'), 146.8(C-2), 156.2(C-9), 135.6(C-3), 129.5(C-2'), 129.5(C-6'), 121.7(C-1'), 115.4(C-3'), 115.4(C-5'), 103.1(C-10), 98.2(C-6), 93.6(C-8)。以上 NMR 数据与文献报道的山奈酚数据一致(Markham 等, 1973)。

化合物(2): 黄色粉末, mp 170~173 $^{\circ}\text{C}$, 负离子 FAB-MS m/z (%): 447[M-H] $^{-}$, 285[M-H-162] $^{-}$, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$, 分子量 448, ^1H NMR(DMSO) δ : 8.03(d, $J=8.5$ Hz, H-3', H-5'), 6.88(d, $J=8.5$ Hz, H-2', H-6'), 6.44(d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.20(d, $J=2.0$ Hz, H-8), 5.45(d, $J=7.4$ Hz, Glc-1); ^{13}C NMR δ : 177.5(C-4), 164.6(C-7), 161.2(C-5), 160.0(C-4'), 156.5(C-2), 156.3(C-9), 133.3(C-3), 130.9(C-2'), 130.9(C-6'), 120.9(C-1'), 115.2(C-3'), 115.2(C-5'), 103.9(C-10), 98.8(C-6), 93.6(C-8), Glc: 101.1(C-1), 77.5(C-5), 76.5(C-3), 74.3(C-2), 70.0(C-4), 60.9(C-6)。以上 NMR 数据与文献(Markham 等, 1973)对照, 确定化合物(2)为 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基-山奈酚甙。

化合物(3): 黄色粉末, mp 239~240 $^{\circ}\text{C}$, 负离子 FAB-MS m/z (%): 447[M-H] $^{-}$, 285[M-H-162] $^{-}$,

分子式 $C_{21}H_{20}O_{11}$, 分子量 448, 1H NMR(DMSO) δ : 8.06(d, $J=8.8$ Hz, H-3', H-5'), 6.85(d, $J=8.8$ Hz, H-2', H-6'), 6.42(d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.19(d, $J=2.0$ Hz, H-8), 5.39(d, $J=7.7$ Hz, Gal-1); ^{13}C NMR δ : 177.5(C-4), 164.2(C-7), 161.2(C-5), 159.9(C-4'), 156.3(C-2), 156.3(C-9), 133.2(C-3), 130.9(C-2'), 130.9(C-6'), 120.8(C-1'), 115.0(C-3'), 115.0(C-5'), 103.9(C-10), 98.7(C-6), 93.6(C-8), Gal: 101.7(C-1), 75.7(C-5), 73.1(C-3), 71.2(C-2), 67.8(C-4), 60.2(C-6)。以上 NMR 数据与文献(Markham 等, 1973)报道的 3-O- β -D-吡喃半乳糖基-山奈酚甙数据一致。

化合物(4): 黄色粉末, mp 252~253 $^{\circ}C$, 负离子 FAB-MS $m/z(\%)$: 301[M-H] $^{-}$, 分子式 $C_{15}H_{10}O_7$, 分子量 302, 1H NMR(DMSO) δ : 7.67(s, H-2'), 7.53(d, $J=8.5$ Hz, H-6'), 6.87(d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.40(s, H-6), 6.18(s, H-8); ^{13}C NMR δ : 175.9(C-4), 164.0(C-7), 160.7(C-5), 156.2(C-9), 147.8(C-2'), 146.8(C-2), 145.1(C-3'), 135.7(C-3), 122.0(C-6'), 120.0(C-1'), 115.5(C-5'), 115.1(C-4'), 103.0(C-10), 98.2(C-6), 93.4(C-8)。NMR 数据与文献报道的槲皮素数据一致(Markham 等, 1973)。

化合物(5): 黄色粉末, mp 170~173 $^{\circ}C$, 负离子 FAB-MS $m/z(\%)$: 433[M-H] $^{-}$, 301[M-H-132] $^{-}$, 分子式 $C_{20}H_{18}O_{11}$, 分子量 434, 1H NMR(DMSO) δ : 7.64(d, $J=8.5$ Hz, H-6'), 7.53(s, H-2'), 6.81(d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.42(s, H-6), 6.20(s, H-8), 5.26(d, $J=5.2$ Hz, Ara-1), ^{13}C NMR δ : 177.5(C-4), 164.6(C-7), 161.2(C-5), 156.5(C-9), 156.3(C-2), 148.7(C-2'), 145.0(C-3'), 133.8(C-3), 122.0(C-6'), 120.9(C-1'), 115.9(C-5'), 115.4(C-4'), 103.9(C-10), 98.8(C-6), 93.7(C-8), Ara: 101.5(C-1), 71.7(C-2), 70.8(C-3), 66.2(C-4), 64.4(C-5), 以上 NMR 数据与文献(Markham 等, 1973)报道的 3-O- β -D-吡喃阿拉伯糖基-槲皮素甙数据一致。

化合物(6): 黄色粉末, mp 197~199 $^{\circ}C$, 负离子

FAB-MS $m/z(\%)$: 463[M-H] $^{-}$, 301[M-H-162] $^{-}$, 分子式 $C_{21}H_{20}O_{12}$, 分子量 464, 1H NMR(DMSO) δ : 7.65(d, $J=8.5$ Hz, H-6'), 7.52(s, H-2'), 6.81(d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 6.40(s, H-6), 6.19(s, H-8), 5.36(d, $J=7.7$ Hz, Gal-1); ^{13}C NMR δ : 177.5(C-4), 164.3(C-7), 161.2(C-5), 156.3(C-9), 156.2(C-2), 148.5(C-2'), 144.8(C-3'), 133.5(C-3), 122.0(C-6'), 121.1(C-1'), 116.0(C-5'), 115.2(C-4'), 103.9(C-10), 98.7(C-6), 93.5(C-8), Gal: 101.9(C-1), 75.8(C-5), 73.2(C-3), 71.2(C-2), 67.9(C-4), 60.1(C-6), 以上 NMR 数据与文献(Markham 等, 1973)对比, 确定化合物(6)为 3-O- β -D-吡喃半乳糖基-槲皮素甙。

本研究得到了国务院侨办 2001 基金的资助, 中国科学院昆明植物所植物化学国家重点实验室代测 NMR 谱和 MS 谱, 在此一并表示感谢!

参考文献:

- 中国科学院植物研究所. 1985. 中国高等植物图鉴[M]. 北京: 科学出版社, 587.
- He JS(贺金生), Lin H(林浩), Chen WL(陈伟烈). 1995. Actuality and protection of the Chinese peculiar plant—*Davidio involucre*(我国珍稀特有植物珙桐的现状及其保护)[J]. *Chinese Biodiversity*(生物多样性), 3(4): 213—221.
- Li LY(李立源), Zhang DY(张东艳), Bai FW(白凤武). 2001. Progress research of camptothecin and their derivatives(喜树碱及其衍生物的研究进展)[J]. *Journal of Dalian Nationalities University*(大连民族学院学报), 3(2): 17—22.
- Markham RK, Ternal B, Mabry JT. 1973. Carbon- 13 NMR Studies of Flavonoids-III [J]. *Tetrahedron* 34: 1 389—1 397.
- Xiang GQ(向桂琼), Lu XS(卢馥荪). 1989. Study on the chemical constitutes of the Chinese peculiar plant—*Davidio involucre*(中国特有植物珙桐化学成分研究)[J]. *Acta Botanica Sinica*(植物学报), 31(7): 540—543.