

山樱桃树胶中的黄酮类成分研究

仝晓刚^{1,2}, 王燕¹, 吕青¹, 张永利¹, 程永现^{1*}

(1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650204; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 从蔷薇科植物山樱桃的树胶中分离得到4个具有不同结构类型的黄酮类成分, 经现代波谱学方法鉴定为 genistein (I), sakuranetin (II), neosakuranin (III) 和 prunetinoside (IV), 所有成分均系首次从该植物中分离得到。

关键词: 山樱桃; 树胶; 黄酮

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2010)04-0568-03

Chemical components of flavonoids from the gum of *Cerasus conradin*

TONG Xiao-Gang^{1,2}, WANG Yan¹, Lü Qing¹,
ZHANG Yong-Li¹, CHENG Yong-Xian^{1*}

(1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Four flavonoids with different structure types, genistein (I), sakuranetin (II), neosakuranin (III), and prunetinoside (IV), were isolated from the gum of *Cerasus conradin*. Their structures were established on the basis of spectroscopic evidence. Those compounds were obtained from this plant for the first time.

Key words: *Cerasus conradin*; gum; flavonoids

蔷薇科植物山樱桃(*Cerasus conradin*)是一种高大的多年生落叶灌木, 主要分布于中国、韩国、日本等地, 其果实色鲜味美, 可入药, 具有抗心力衰竭, 治疗脚气和水肿, 活血通经的功效(Jung等, 2004)。由于冻害、虫害和机械损伤等, 一般在冬季山樱桃树的枝干或枝杈等受伤部位会稍稍肿起, 并流出大量黄色胶状物质, 俗称树胶。经文献调研, 该植物的化学成分很少有报道, 至今未见对其树胶化学成分的研究, 为明确其树胶的化学成分及其在化学防御方面的意义, 我们对其进行了深入研究, 从中分离得到4个具有不同结构类型的黄酮类成分, 鉴定为 genistein (I), sakuranetin (II), neosakuranin (III)

和 prunetinoside (IV), 化合物 I-IV 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

核磁共振波谱仪为 Brucker AM-400MHz 和 DRX-500MHz, 以 TMS 为内标。熔点用 X-4 数字显微熔点仪(未经校正)测定。薄层层析硅胶和柱层析硅胶均为中国青岛海洋化工集团公司生产; 反相硅胶 RP-18 和凝胶 Sephadex LH-20 均为德国默克公司生产。所用试剂如石油醚、氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲醇等均为分析纯试剂。山樱桃树胶于 2007 年

收稿日期: 2008-11-12 修回日期: 2009-07-20

基金项目: 中国科学院“西部之光”联合学者项目; 云南省中青年学术技术带头人后备人才(2007PY01-48)[Supported by the “Xibuzhiguang” Project from Chinese Academy of Sciences; Talent Scholarship for the Youth of Yunnan Province(2007PY01-48)]

作者简介: 仝晓刚(1983-), 男, 陕西宝鸡人, 硕士研究生, 主要从事天然产物研究, (E-mail) tongxiaogang@mail.kib.ac.cn.

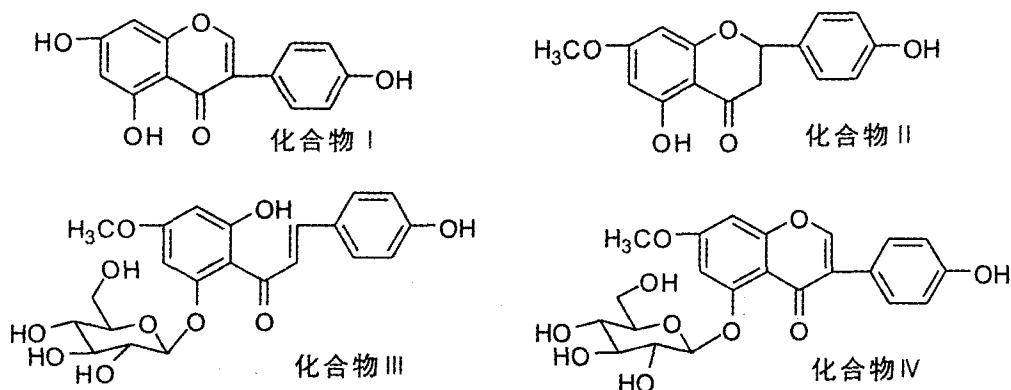
* 通讯作者(Author for correspondence, E-mail: yxcheng@mail.kib.ac.cn)

2月采自中国科学院昆明植物园,经中国科学院昆明植物所孔繁才工程师鉴定为蔷薇科植物山樱桃(*Cerasus conradin*)。

2 提取与分离

山樱桃树胶(1.5 kg)用氯仿-甲醇(1:1)冷浸3次,每次2 d。冷浸液减压浓缩得浸膏52 g,再经硅

胶柱(200-300目,300 g)用氯仿-甲醇系统(50:1-5:1)梯度洗脱分段,收集氯仿-甲醇(15:1)部分,减压浓缩后经硅胶柱(200~300目,100 g)用石油醚-乙酸乙酯系统(3:1)等梯度洗脱,再经凝胶 Sephadex LH-20 柱(甲醇洗脱)和反复重结晶得化合物 I (6 mg)和 II (29 mg);收集氯仿-甲醇(5:1)部分,减压浓缩后经凝胶 Sephadex LH-20 柱(甲醇洗脱),再经反相硅胶 RP-18 柱(甲醇-水系统洗脱)和



反复重结晶得化合物 III (10 mg)和 IV (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I $C_{15}H_{10}O_5$, 白色粉末, mp 301~302 °C; 1H NMR(400 MHz, acetone- d_6): 8.16(1H, s, H-2), 6.28(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 6.41(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 7.45(2H, dd, $J=8.6, 2.8$ Hz, H-2' and H-6'), 6.89(2H, dd, $J=8.6, 2.8$ Hz, H-3' and H-5'), 13.03(1H, s, OH-5). ^{13}C NMR(100 MHz, acetone- d_6): 154.3(d, C-2), 123.0(s, C-3), 181.7(s, C-4), 163.9(s, C-5), 99.8(d, C-6), 165.8(s, C-7), 94.4(d, C-8), 158.4(s, C-9), 106.1(s, C-10), 124.0(s, C-1'), 131.1(d, C-2'), 115.9(d, C-3'), 159.0(s, C-4'), 115.9(d, C-5'), 131.1(d, C-6'). 以上数据与 Oneill 等(1986)报道的 genistein 数据基本一致,故确定化合物 I 为 genistein。

化合物 II $C_{16}H_{14}O_5$, 白色针状结晶, mp 137~138 °C; 1H NMR(400 MHz, methanol- d_4): 5.35(1H, dd, $J=13.1, 2.9$ Hz, H-2), 2.77(1H, dd, $J=17.2, 2.9$ Hz, H-3a), 3.12(1H, dd, $J=17.2, 13.1$ Hz, H-3b), 6.05(1H, d, $J=2.3$ Hz, H-6), 6.07

(1H, d, $J=2.3$ Hz, H-8), 7.31(2H, dd, $J=8.6, 2.8$ Hz, H-2' and H-6'), 6.88(2H, dd, $J=8.6, 2.8$ Hz, H-3' and H-5'), 3.51(3H, s, OCH₃-7). ^{13}C NMR(100 MHz, methanol- d_4): 79.1(d, C-2), 42.9(t, C-3), 196.3(s, C-4), 162.9(s, C-5), 94.8(d, C-6), 167.8(s, C-7), 94.1(d, C-8), 163.6(s, C-9), 103.1(s, C-10), 129.0(s, C-1'), 127.7(d, C-2'), 115.4(d, C-3'), 157.4(s, C-4'), 117.4(d, C-5'), 127.7(d, C-6'), 55.5(q, OCH₃). 以上数据与 Liu 等(1992)报道的 sakuranetin 数据基本一致,故确定化合物 II 为 sakuranetin。

化合物 III $C_{22}H_{24}O_{10}$, 黄色粉末, mp 110~112 °C; 1H NMR(500 MHz, acetone- d_6): 8.15(1H, d, $J=15.5$ Hz, H- α), 7.74(1H, d, $J=15.5$ Hz, H- β), 6.12(1H, d, $J=2.3$ Hz, H-3'), 6.35(1H, d, $J=2.3$ Hz, H-5'), 7.39(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2 and H-6), 6.90(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3 and H-5), 3.85(3H, s, OCH₃-4'), 14.08(1H, s, OH-6'), 3.90~5.29 为糖上质子信号,其中 5.29 为糖上端基质子的信号。 ^{13}C NMR(125 MHz, acetone- d_6): 144.2(d, C- α), 125.5(d, C- β), 193.8(s, C=O), 105.5(s, C-1') 161.2(s, C-2'), 94.5(d, C-3'), 167.9(s, C-4'),

96.1(d, C-5'), 166.7(s, C-6'), 127.6(s, C-1), 131.7(d, C-2), 116.8(d, C-3), 161.2(s, C-4), 116.8(d, C-5), 131.7(d, C-6), 101.8(d, C-1''), 74.6(d, C-2''), 74.7(d, C-3''), 71.0(d, C-4''), 78.3(d, C-5''), 62.6(t, C-6''), 56.0(q, OCH₃)。以上数据与 Yoshinari 等(1990)报道的 neosakuranin 数据基本一致,故确定化合物Ⅲ为 neosakuranin。

化合物Ⅳ C₂₂H₂₂O₁₀, 白色羽状结晶, mp 237~239 °C; ¹H NMR(400 MHz, acetone-d₆): 8.14(1H, s, H-2), 6.82(1H, d, J=2.4 Hz, H-6), 7.03(1H, d, J=2.4 Hz, H-8), 7.40(2H, dd, J=8.7, 2.8 Hz, H-2' and H-6'), 6.88(2H, dd, J=8.7, 2.8 Hz, H-3' and H-5'), 3.95(3H, s, OCH₃-7), 8.62(1H, s, OH-4'), 3.45~5.69 为糖上质子信号, 其中 5.69 为糖上端基质子的信号。¹³C NMR(100 MHz, acetone-d₆): 152.5(d, C-2), 123.8(s, C-3), 176.7(s, C-4), 158.2(s, C-5), 106.4(d, C-6), 165.0(s, C-7), 97.1(d, C-8), 160.0(s, C-9), 111.3(s, C-10), 126.5(s, C-1'), 131.3(d, C-2'), 115.8(d, C-3'), 160.4(s, C-4'), 115.8(d, C-5'), 131.3(d, C-6'), 104.9(d, C-1''), 74.8(d, C-2''), 77.1(d, C-3''), 71.3(d, C-4''), 78.5(d, C-5''), 62.7(t, C-6''), 56.5(q, OCH₃)。以上数据与 Khalid 等(1989)报道的 prunetinoside 数据基本一致,故确定化合物Ⅳ为 prunetinoside。

4 结果与讨论

酚性物质能帮助植物体抵御不利环境(高温、寒冷、UV、臭氧等)的影响,提高其生存竞争能力,具有极为重要的生理生态学意义(Schroder, 1998);有的酚性物质还以非特异方式影响动物或微生物,在抵御病原菌和昆虫的侵染中发挥重要的作用(黄天芳, 2003)。如万寿菊(*Tagetes erecta*)在水分胁迫条件下,其酚类物质的含量明显高于其在水分充足时的含量;查耳酮合酶(CHS)催化 P-香豆酰 CoA 和苹果酰 CoA 聚合产生查耳酮和类黄酮,CHR 存在于豆科植物中,且能催化异黄酮类物质,具有抗真

菌活性;二氢黄酮樱花亭是植物黑醋栗的抗菌物质,在水稻叶片上由真菌诱导也可产生(李明等, 2007)。

经观察发现,山樱桃在冬季和受到机械损伤时便会分泌大量树脂,而分离得到的 4 个黄酮类成分为其树脂的主要成分,因此推测,这些黄酮类物质可能是在山樱桃抵御生物或非生物的不良环境,尤其是在抵御寒冷时所进行的自身化学防御过程中发挥着极为重要的作用。另外,从这些研究结果看,寒冷环境可能激活了山樱桃体内产生这些酚性物质的次生代谢途径(如 AA-MA 途径等),所得到的这些黄酮类物质可能正是山樱桃在寒冷环境下的适应性或防御性物质,它的分子机制值得进一步探索。

致谢 核磁共振波谱数据均由中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室仪器测试组提供。

参考文献:

- Huang TF(黄天芳). 2003. The important roles of secondary metabolites in plant survival(植物次生物质对于植物生存的重要作用)[J]. *J Biol*(生物学杂志), **20**(5): 60-61
- Jung HA, Chung HY, Jung JH, et al. 2004. A new pentacyclic triterpenoid glucoside from *Prunus serrulata* var. *spontanea*[J]. *Chem Pharm Bull*, **52**(1): 157-159
- Khalid SA, Gellert M, Szendrel K, et al. 1989. Prunetin 5-O-β-D-glucopyranoside, an isoflavone from the peduncle of *Prunus avium* and *P. cerasus*[J]. *Phytochemistry*, **28**(5): 1560-1561
- Liu YL, David KH, John MC. 1992. Isolation of potential cancer chemopreventive agents from *Eriodictyon californicum*[J]. *J Nat Prod*, **55**(3): 357-363
- Li M(李明), Zeng RS(曾任森), Luo SM(骆世明). 2007. Secondary metabolites related with plant resistance against pathogenic microorganisms and insect pests(次生代谢产物在植物抵御病虫害为害中的作用)[J]. *Chin J Biol Control*(中国生物防治), **23**: 269-273
- O'Neill MJ, Adesanya SA, Roberts MF, et al. 1986. Inducible isoflavonoids from the lima bean, *Phaseolus lunatus*[J]. *Phytochemistry*, **25**(6): 1315-1322
- Schroder F. 1998. Induced chemical defense in plants[J]. *Angew Chem Int Ed*, **37**: 1213-1216
- Yoshinari K, Shimazaki N, Sashida Y, et al. 1990. Flavonone xyloside and lignans from *Prunus jamasakura* bark[J]. *Phytochemistry*, **29**(5): 1675-1678