

栲树种子中黄酮类化学成分

杨小凤, 雷海民, 付宏征, 林文翰*

(北京医科大学, 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100083)

摘要 目的: 分离鉴定栲树(*Koelreuteria paniculata* Lax m) 种子的化学成分。方法: 分别用石油醚回流提取和 95% EtOH 浸提, 硅胶柱色谱分离, IR, MS, UV, ¹H NMR, ¹³C NMR 等方法确定结构。结果和结论: 分得 2 个新化合物, 分别为栲树酮 A (paniculatonoid A, I) 和栲树酮 B (paniculatonoid B, II), 并归属其波谱信号。

关键词 栲树; 栲树酮 A; 栲树酮 B

无患子科(Sapindaceae)栲树属(*Koelreuteria* Lax m)植物,全世界共有 4 个种,中国产有 3 个种,1 个变种。分别为栲树(*K. paniculata* Lax m.),台湾栲树(*K. henryi* Dummer.)和复羽叶栲树(*K. bipinnata* Franch);变种为全缘叶栲树(*K. bipinnata* var. *integrifoliola* T.)。《神农本草经》记载,栲华“主目痛,消目肿”。栲树叶提取物中富含没食子酸,没食子酸甲酯,没食子酸乙酯等多种细菌和真菌有抑制作用^[1]。Song YN^[2]等报道从台湾栲树醇提取物弱极性部位分到环木脂体化合物,体外对人肺癌(A549),人乳腺癌(MCF-7),和大肠腺癌(HT-29)等 8 种细胞株有细胞毒作用和微管聚合酶抑制作用,与抗癌鬼臼毒素相近。作者对北京产栲树(*K. paniculata* Lax m)叶乙酸乙酯部分提取物进行生物测定,发现有抗癌、免疫抑制、抗病毒、自由基清除和活血化瘀等作用。为进一步阐明其生物活性成分,作者对栲树叶进行了较系统的研究^[3],并在此基础上对栲树种子的化学成分进行分离和鉴定,从乙醇提取物的正丁醇部分分离得到 2 个化合物,它们分别为山奈酚-7-O- α -L-吡喃鼠李糖-3-O- β -D-(6''-O-对羟基反式桂皮酰基)吡喃葡糖(4''' \rightarrow 1''')- β -D-吡喃葡糖(4''' \rightarrow 1''')- α -L-吡喃鼠李糖(4'''' \rightarrow 1''''')- β -D-吡喃葡糖苷(栲树酮 A)(I)和山奈酚-7-O- α -L-吡喃鼠李糖-3-O- β -D-(6'''-O-对羟基反式桂皮酰基)吡喃葡糖(4'''' \rightarrow 1''''')- α -L-吡喃鼠李糖(4'''' \rightarrow 1''''')- β -D-吡喃葡糖苷(栲树酮 B)(II),I 和 II 为新化合物,现报道如下。

化合物 I 浅黄色固体, mp 210 ~ 212 °C, TOF-MS 给出分子离子峰为 m/z 1210 (M⁺), 结合氢谱、碳谱、HMBC 谱、HMQC 谱、DEPT 谱分析确定分子组成为 C₅₄H₆₆O₃₁, 不饱和度为 22。经酸水解并与对照品比较发现有葡萄糖、鼠李糖、对羟基桂皮酸和山奈酚的存在。碳谱上扣除山奈酚和对羟基桂皮酰基的信号外,在低场区出现 5 个糖的端基碳信号,分别为 δ : 98.5 (d), 100.3 (d), 102.4 (d), 103.6 (d), 104.9 (d), 结合 HMQC 谱分别确定为鼠李糖 C-1''、鼠李糖 C-1''''、葡萄糖 C-1'''、葡萄糖 C-1''''、在 δ 62 左右出现的 δ : 60.3 (t), 61.2 (t), 63.8 (t) 分别为葡萄糖 C-6 信号,在 δ 18 附近出现的 δ : 17.3 (q), 17.7 (q) 分别为鼠李糖 C-6 信号,提示该化合物中含有 3 个葡萄糖、2 个鼠李糖,通过 HMQC 谱确定了与上述 5 个端基碳相对应的 5 个端基氢的信号分别为 δ : 5.51 (d, J = 2 Hz, 1'' H), 5.39 (d, J = 2 Hz, 1'''' H), 4.65 (d, J = 8 Hz, 1''' H), 4.54 (d, J = 7 Hz, 1'''' H), 4.25 (d, J = 8 Hz, 1'''''' H)。结合该化合物的分子量及不饱和度,并与文献^[4]比较,确定该化合物是由 1 分子山奈酚、1 分子对羟基桂皮酸、2 分子鼠李糖、3 分子葡萄糖组成。并确定山奈酚的 C-3 位及 C-7 位均成糖苷, HMBC 谱发现 δ 5.51 (1'' H) 与山奈酚的 C-7 δ 161.0 相关,提示 C-7 位连接 1 分子 α -L-吡喃鼠李糖, δ 4.65 (1''' H) 与山奈酚 C-3 δ 134.9 相关, δ 4.54 (1'''' H) 与葡萄糖 C-4'''' δ 78.7 相关,鼠李糖 δ 5.51 (1'''''' H) 与葡萄糖 C-4'''' δ 80.2 相关,葡萄糖 δ 4.25 (1'''''' H) 与鼠李糖的 C-4'''' δ 76.8 相关,结合文献^[4]及上述糖端基氢的偶合常数,确定山奈酚 C-3 位连接一含有 4 个糖的糖链,糖链的连接顺序为 β -D-吡喃葡糖(4'''' \rightarrow 1''''')- β -D-吡喃葡糖(4'''' \rightarrow 1''''')- α -L-吡喃鼠李糖(4'''' \rightarrow 1''''')- β -D-吡喃葡糖

收稿日期: 1999-08-28

基金项目: 国家自然科学基金重点课题资助(29732040)

* 联系人 Tel: (010) 62062210, E-mail: whlin@mail.bjmu.edu.cn

糖,结合文献^[4]比较发现葡萄糖 C-6'''由原来的 δ 61.4 移至 δ 64.2, 6'''H 由原来小于 δ 4.0 移至 δ 4.43 和 δ 4.30, 在 HMBC 谱中葡萄糖 6'''位氢 δ 4.43 和 δ 4.30 与对羟基桂皮酰基的羰基碳 δ 166.4 相关,确定对羟基桂皮酰基连接在葡萄糖的 C-6'''位,氢谱中对羟基桂皮酰基 H1 和 H2 的偶合常数 $J_{1,2}$ 为 15.6 Hz 提示 H1 和 H2 为反式。因此该化合物为山奈酚-7-O- α -L-吡喃鼠李糖-3-O- β -D-(6'''-O-对羟基反式桂皮酰基)吡喃葡萄糖(4''' \rightarrow 1''')- β -D-吡喃葡萄糖(4''' \rightarrow 1''')- α -L-吡喃鼠李糖(4'''' \rightarrow 1''''')- β -D-吡喃葡萄糖苷。该化合物为一新化合物,命名为栲树酮 A,其结构式见图 1,氢谱和碳谱数据见表 1 和表 2。

化合物 II 浅黄色固体, mp 200 ~ 201 $^{\circ}$ C, TOF-MS 给出分子离子峰为 m/z 1356 (M^+), 结合氢谱和碳谱分析确定分子组成为 $C_{63}H_{72}O_{33}$, 不饱和度为 28。经酸水解与对照品比较发现有葡萄糖、鼠李糖、对羟基桂皮酸和山奈酚。碳谱上扣除 I 所有信号外,发现多出 δ :166.4, 144.6, 113.4, 124.5, 129.3, 115.3, 159.5, 氢谱上扣除 I 所有信号外,多出 AA' BB' 偶合系统(δ 7.07, d, $J=9$ Hz, 2H 和 δ 6.35, d, $J=9$ Hz, 2H) 和 AB 偶合系统(δ 6.16, d, $J=15.6$ Hz, 1H 和 δ 7.39, d, $J=15.6$ Hz, 1H), 结合分子量及不饱和度提示 II 比 I 多 1 分子对羟基桂皮酰基。另外,两个化合物碳谱中 3 个葡萄糖碳 6 位信号有差异, I 中 C-6''', C-6''', C-6''''位碳化学位移分别为 δ : 64.17, 60.59, 61.54, 化合物 II 中 C-6''', C-6''', C-6''''位碳化学位移分别为 δ : 63.92, 62.82, 61.39, 可见 II 中 C-6'''位向低场位移 δ 2.23, II HMQC 谱相对应 C-6'''位氢化学位移由原来小于 δ 4 向低场位移至 δ 4.36 和 δ 4.06, II HMBC 谱中存在 1 分子对羟基桂皮酰基 1 位羰基碳 δ 166.74 与 C-6'''位氢相关,另一分子对羟基桂皮酰基 1' 位羰基碳 δ 166.23 与 C-6''''位氢相关,提示 II C-6'''位和 C-6''''位分别连接 1 对羟基桂皮酰基, NFAB-MS 谱中 m/z 179, 325, 637 分别为糖片断中末端葡萄糖、末端葡萄糖 + 鼠李糖、末端葡萄糖 + 鼠李糖 + 对羟基桂皮酰基的裂解片断,进一步表明 C-6'''位连接一对羟基桂皮酰基; II 氢谱对羟基桂皮酰基 $J_{1,2}$ 和 $J_{1',2'}$ 分别为 15.0 Hz 和 15.6 Hz, 提示两分子对羟基桂皮酰基 1 位氢和 2 位

氢 1' 位氢和 2' 位氢均为反式。因此,该化合物结构可确定为山奈酚-7-O- α -L-吡喃鼠李糖-3-O- β -D-(6'''-O-对羟基反式桂皮酰基)吡喃葡萄糖(4''' \rightarrow 1''')- β -D-(6''''-O-对羟基反式桂皮酰基)吡喃葡萄糖(4'''' \rightarrow 1''''')- α -L-吡喃鼠李糖(4'''' \rightarrow 1''''')- β -D-吡喃葡萄糖苷,命名为栲树酮 B,为一新化合物,其结构式见图 1,碳谱和氢谱数据见表 1 和表 2。

Tab 1 1H and ^{13}C NMR data of compounds I and II (DMSO d_6)

No	I	II	No	I	II
1			Rha		
2	156.10	155.70	1''''	100.64	100.21
3	134.86	134.57	2''''	71.85	71.67
4	177.86	177.55	3''''	70.98	70.32
5	161.91	161.66	4''''	80.17	80.36
6	99.54	99.26	5''''	70.09	68.84
7	160.98	160.80	6''''	18.13	18.03
8	94.51	94.22	Glu		
9	156.01	155.70	1''''	105.84	105.10
10	105.84	105.64	2''''	74.54	74.30
1'	120.28	120.01	3''''	76.74	76.55
2'	130.82	130.47	4''''	70.18	70.32
3'	115.65	115.57	5''''	76.74	76.55
4'	160.56	160.33	6''''	61.54	61.39
5'	115.65	115.57	<i>p</i> -coumaricyl		
6'	130.82	130.47	1	166.74	166.42
Rha			2	113.68	113.89
1''	98.66	98.60	3	144.95	144.69
2''	70.51	70.33	4	124.73	124.89
3''	70.53	70.11	5,9	129.54	129.34
4''	69.02	70.32	6,8	115.44	115.35
5''	69.32	69.55	7	159.74	159.53
6''	17.69	17.82	<i>p</i> -coumaricyl		
Glu			1'		166.23
1'''	103.89	103.74	2'		113.45
2'''	73.92	73.70	3'		144.47
3'''	76.74	76.55	4'		124.52
4'''	77.12	76.90	5',9'		129.90
5'''	74.27	73.82	6',8'		115.25
6'''	64.17	63.92	7'		159.69
Glu					
1''''	102.73	102.50			
2''''	74.54	74.30			
3''''	76.74	76.55			
4''''	78.66	78.48			
5''''	76.74	73.82			
6''''	60.59	62.82			

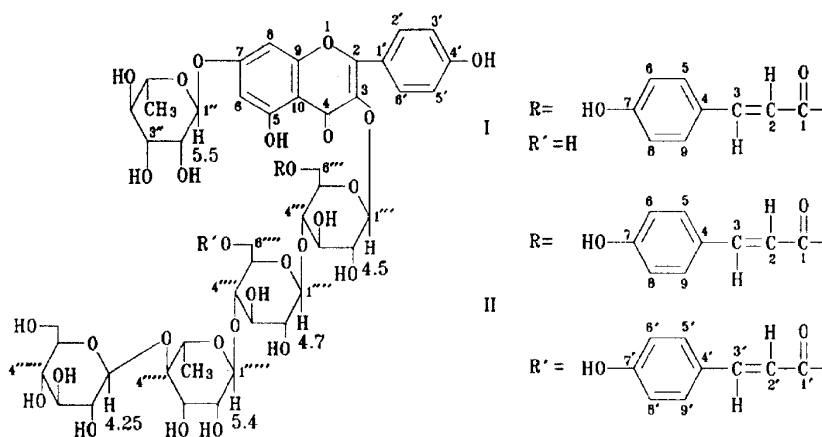


Fig 1 Structures of compounds 1 and 11.

Tab 2 ¹HNMR data of compounds I and II (DMSO-d₆)

No	δ, peak number, J, H number (adscription)
I	6.37, d, J=2 Hz, 1 H (aglycone: H6); 6.57, d, J=2 Hz, 1 H (aglycone: H8); 7.78, d, J=8 Hz, 2H, (aglycone: H2', 6'); 6.91, d, J=8 Hz, 2H (aglycone: H3', 5'); 6.17, d, J=15 Hz, 1 H (coumaryl: H2); 7.42, d, J=15 Hz, 1 H (coumaryl: H3); 7.08, d, J=7.8 Hz, 2H (coumaryl: H5, 9); 6.35, d, J=8 Hz, 2H (coumaryl: H6, 8); 5.51, d, J=2 Hz, 1 H (Rha: H1''); 5.39, d, J=2 Hz, 1 H (Rha: H1'''); 4.65, d, J=8 Hz, 1 H (Glu: H1'''); 4.54, d, J=7 Hz, 1 H (Glu: H1'''); 4.25, d, J=8 Hz, 1 H (Glu: H1'''); 4.43, t, J=7 Hz, 1 H (Glu: H6'''); 4.30, t, J=7 Hz, 1 H (Glu: H6'''); 0.94, d, J=6 Hz, 1 H (Rha: H6''); 1.14, d, J=6 Hz, 1 H (Rha: H6'''); 3.0 ~ 4.0, m, sugar H
II	6.36, d, J=2 Hz, 1 H (aglycone: H6); 6.46, d, J=2 Hz, 1 H (aglycone: H8); 7.70, d, J=8 Hz, 2H, (aglycone: H2', 6'); 6.89, d, J=8 Hz, 2H (aglycone: H3', 5'); 6.17, d, J=15 Hz, 1 H (coumaryl: H2); 7.38, d, J=15 Hz, 1 H (coumaryl: H3); 7.07, d, J=9 Hz, 2H (coumaryl: H5, 9); 6.35, d, J=9 Hz, 2H (coumaryl: H6, 8); 6.16, d, J=15.6 Hz, 1 H (coumaryl: H2'); 7.35, d, J=15.6 Hz, 1 H (coumaryl: H3'); 7.07, d, J=7.8 Hz, 2H (coumaryl: H5', 9'); 6.32, d, J=8 Hz, 2H (coumaryl: H6', 8'); 5.47, d, J=2 Hz, 1 H (Rha: H1''); 5.40, d, J=2 Hz, 1 H (Rha: H1'''); 4.65, d, J=8 Hz, 1 H (Glu: H1'''); 4.54, d, J=7 Hz, 1 H (Glu: H1'''); 4.28, d, J=8 Hz, 1 H (Glu: H1'''); 4.36, m, 2H (Glu: H6''', 6'''); 4.06, m, 2H (Glu: H6''', 6'''); 0.97, d, J=6 Hz, 1 H (Rha: H6''); 1.14, d, J=6 Hz, 1 H (Rha: H6'''); 3.0 ~ 4.0, m, sugar H

实验部分

熔点用 XT4A 型显微熔点测定仪测定, 温度未校正; 质谱用 ZAB- HS 型质谱仪测定; 核磁共振用 Varian-500 MHz 和 Varian-300 MHz 型核磁共振仪测定, TMS 为内标, DMSO 为溶剂; 红外光谱用 Perkin Elmer-559B 型测定 (KBr 压片)。色谱用硅胶系青岛海洋化工厂产品, 所用溶剂均为分析纯, 由北京化工厂或北京金星化工厂生产。原植物采自北京郊区八达岭, 由北京医科大学陈虎彪教授鉴定, 标本收藏于北京医科大学天然药物及仿生药物国家重点实验室。

提取和分离

取栾树种子 1.35 kg (1997 年 10 月采), 晾干, 磨成粗粉, petroleum ether 回流提取 3 次, 回流液减压浓缩, 得油状物 220 g。残渣用 95% EtOH 提取 2 次, 减压浓缩, 得浸膏 30 g。取 EtOH 提取物 13 g,

经硅胶柱色谱, CHCl₃ - MeOH - H₂O 不同比例梯度洗脱, 将 CHCl₃ - MeOH - H₂O (2: 1: 0.1) 洗脱部分经硅胶 H 干柱和 Sephadex LH-20 反复纯化依次得到化合物 I (120 mg) 和化合物 II (30 mg)。

化合物 I 浅黄色固体, mp 210 ~ 212 °C, IR (KBr) cm⁻¹: 3392, 2923, 1701, 1652, 1602, 1511, 1490, 1445, 1349, 1261, 1206, 1170, 1072, 1027, 892, 830, 625, 521。¹³CNMR 谱和 ¹HNMR 数据分别见表 1 和表 2。

化合物 II 浅黄色固体, mp 200 ~ 201 °C, IR (KBr) cm⁻¹: 3401, 2919, 1688, 1647, 1602, 1511, 1490, 1347, 1259, 1204, 1169, 1072, 1026, 829, 627, 518。¹³CNMR 谱和 ¹HNMR 数据分别见表 1 和表 2。

参考文献

- 1 马广恩, 申雅维, 鲁学照. 栾树抗菌有效成分的研究. 中草药, 1998, 29: 84

- 2 Song YN, Zhang HL, Chang CJ. Cytotoxic cyclolignans from *Koei reuteria henryi*. *J Nat Prod*, 1994, **57**: 1670
- 3 杨小凤,付宏征,雷海民,等.栲树的化学成分研究.药学报,1999, **34**: 457
- 4 Markham KR, Ternal B, Stanley R, et al. ¹³CNMR studies of flavonoids III. *Tetrahydro*, 1978, **34**: 1389

STUDY ON THE FLAVONOIDS FROM THE SEEDS OF *KOELREUTERIA PANICULATA* LAXM

Yang Xiaofeng, Lei Hai min, Fu Hongzheng and Lin Wenhan

(*Beijing Medical University, National Research Laboratories of Natural and Biometric Drugs, Beijing 100083*)

ABSTRACT **AIM:** To isolate and determine the structure of compounds isolated from the seeds of Chinese medicinal plant *Koelreuteria paniculata* Laxm. **METHODS:** The seeds were extracted with petroleum ether and 95 % EtOH using a percolator, the 95 % EtOH crude extracts were purified by using silica gel chromatography and Sephadex LH-20. IR, UV, MS, ¹H and ¹³CNMR spectra were employed for structural identification. **RESULTS:** Two flavonoid glycosides named paniculatonoid A (**I**) and B (**II**) were isolated. **CONCLUSION:** **I** and **II** were new compounds.

KEY WORDS *Koelreuteria paniculata* Laxm; Paniculatonoid A; Paniculatonoid B