

分蘖葱头中新黄酮苷的结构鉴定

杨晓虹^{1*}, 刘银燕¹, 刘丽娟¹, 周小平¹, 铃木敏夫²

(1. 白求恩医科大学药学院药物化学教研室, 吉林 长春 130021;

2. 日本秋田大学医学部附属病院药剂部, 日本秋田 010 - 8543)

摘要: 目的 研究百合科植物分蘖葱头 (*Allium cepa* L. var *agrogatum* Don) 鳞茎的黄酮类化学成分。方法 利用 Sephadex LH-20 柱色谱进行分离纯化。从分蘖葱头中分离得到 4 个化合物, 用 IR, UV, MS, ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C COSY 和 HMBC 等光谱鉴定化合物。结果 经光谱鉴定化合物结构为: 槲皮素 3'-甲氧基-4'-O-β-D-葡吡喃糖苷(I)、山奈酚(II)、槲皮素 4'-O-β-D-葡吡喃糖苷(III) 和槲皮素 3,4'-二-O-β-D-葡吡喃糖苷(IV)。结论 化合物 I 为新的黄酮苷类化合物, 命名为分蘖葱头苷甲 (Alliumoside A); II, III 和 IV 为首次从该植物中分得。

关键词: 百合科; 分蘖葱头; 黄酮苷; 分蘖葱头苷甲

中图分类号: R284.1; R284.2

文献标识码: A

文章编号: 0513 - 4870(2000)10 - 0752 - 04

分蘖葱头 (*Allium cepa* L. var *agrogatum* Don) 系百合科 (Liliaceae) 葱属 (*Allium*) 植物, 盛产于东北各地, 民间食用。

我校从 80 年代开始对分蘖葱头干扰花生四烯酸代谢的系列作用及有效成分进行研究^[1], 体外实验证实分蘖葱头醇提取物有干扰血小板的花生四烯酸代谢, 抑制其环氧化酶代谢途径, 抑制血栓素 A₂ 及 12(s)-羟基-十七碳三烯酸的合成作用^[2]。从分离得到的 15 种成分中确定了具有很强抑制血小板和血栓素 A₂ 合成作用的甲基烯丙基三硫等 8 种含硫化物^[3]。生物实验表明分蘖葱头挥发油有中度的降压作用^[4], 并已分离出具有降压作用的单体 PGA₁^[5], 但对其化学成分国内外均未见报道。为了合理地开发利用这一资源, 作者对分蘖葱头的醇提取物进行活性追踪及化学成分研究, 从分蘖葱头鳞茎部分醇提取物中得到 4 个化合物, 经理化常数测定及光谱解析鉴定其结构。化合物 I 为一新黄酮苷化合物—槲皮素 3'-甲氧基-4'-O-β-D-葡吡喃糖苷, 命名为分蘖葱头苷甲 (Alliumoside A); 其余 3 个均为黄酮类化合物, 分别鉴定为: 山奈酚 (II)、槲皮素 4'-O-β-D-葡吡喃糖苷 (III)、槲皮素 3,4'-二-O-β-D-葡吡喃糖苷 (IV), 均为首次从该植物中分得。

化合物 I 淡黄色粉末, mp 252 ~ 254 °C, Molish 反应和 Mg-HCl 反应均呈阳性, 紫外灯下呈黄色荧光, UVλ_{max}^{MeOH} nm: 254, 365, 呈典型的黄酮紫外吸收; 红外光谱数据显示有羟基 (3324 cm⁻¹ 宽峰), 缔合羰基 (1656, 1617 cm⁻¹) 的伸缩振动, 芳环 (1566, 1462 cm⁻¹) 的骨架振动, C-O-C 伸缩振动的强吸收带 (1300 ~ 1000 cm⁻¹)。HR FAB-MS 谱显示其 (M+)⁺ 为 479.1240 (计算值: 479.1189) 确定分子式为 C₂₂H₂₂O₁₂。¹H NMR 谱中, δ: 9.50(s), 10.80(s) 和 12.40(s) 为黄酮醇苷元的 3-OH, 7-OH 和 5-OH 特征信号。δ 8.08 (dd, J = 8.8, 1.9, 6'-H) 是 6'-H 信号, 因受邻位 5'-H 与间位 2'-H 偶合影响而形成的两个双重峰, δ 8.28 (d, J = 1.9) 和 δ 7.72 (d, J = 8.8) 分别为黄酮醇 B 环的 2'-H 和 5'-H 的信号。¹H-¹H COSY 谱中得到确证。¹H NMR 谱中 δ 6.76 (d, J = 1.9) 和 δ 6.85 (d, J = 1.9) 分别为黄酮醇 A 环 6-H 和 8-H 的信号峰; ¹H NMR 和 ¹³C NMR (表 1) 表明有 1 个 β-D-葡吡喃糖信号, δ 5.82 (1H, d, J = 6.9 Hz 葡萄糖 1''-H) 和 δ: 102.0, 74.9, 78.6, 71.2, 79.1, 62.4。¹³C NMR 谱中 δ: 146.7 (C-2), 138.5 (C-3) 和 177.5 (C-4) 是黄酮醇 C 环的特征吸收信号。¹³C NMR δ 55.1 及 ¹H NMR δ 3.87 (3H, s) 示有 1 甲氧基存在。HMBC 谱中可见 6-H (δ 6.76) 与 C-8 (δ 94.5), C-10 (δ 104.5) 相关, 糖的端基质子 1''-H 与 C-4' (δ 149.3) 相关, 甲氧基质子 (δ 3.87) 与 C-3' (δ 149.7) 相关 (表 1)。化合物 I 的苷元部分与文献^[7]报道的黄酮醇苷元槲皮素 (quercetin) 基本相

收稿日期: 2000-01-29

基金项目: 国家留学基金管理委员会资助 (留金法 [1999] 5003 号)

作者简介: 杨晓虹, 女, 教授, 博士生导师。

* Tel: (0431) 5645911-6804, E-mail: yang.xh.cc.jl.cn@263.net

同。将 I 酸水解, TLC 检查, 与标准品对照表明有葡萄糖存在, 剩余水解液用 EtOAc 萃取, 经硅胶柱色谱分离得化合物 V, V 的理化常数进一步证明本文推导的结构正确^[6]。综上分析, 推定化合物 I 的结构为槲皮素 3'-甲氧基-4'-O-β-D-葡吡喃糖苷, 命名为分蘖葱头苷甲 (Alliomoside A)。

实 验 部 分

熔点用 Yazawa BY-1 型熔点测定仪 (温度未校正) 测定; 旋光用 Union PM101 型旋光仪测定; 红外光谱用 Jasco 410FT-IR 型红外光谱仪测定 (KBr 压片); 核磁共振用 Varian Unity plus 400 型、JEOL JNM-EX 270 型和 Bruker DRX-500 型测定; 质谱用 JEOL JMS-BU 20GC 型质谱仪测定。TLC 色谱用硅胶 60F₂₅₄ 系 Merck 公司产品, 柱色谱用 Sephadex LH-20 为日本三菱化学公司产品。

分蘖葱头 (*Allium cepa* L. var *agrogatum* Don) 采自长春市郊区, 由长春中医学院邓明鲁教授鉴定。

1 提取分离

取分蘖葱头鳞茎 50 kg, 晾干, 粉碎, 用 95% EtOH 回流提取 3 次, 每次 2 h。提取液合并后减压

浓缩成浸膏。浸膏用 H₂O 溶解后依次用 CHCl₃, EtOAc, *n*-BuOH 萃取。EtOAc 萃取物经 Sephadex LH-20 柱色谱, 用 MeOH 洗脱, 得化合物 I (72 mg), II (60 mg) 和 III (2.6 g)。n-BuOH 萃取物经 Sephadex LH-20 柱色谱, 用 MeOH-H₂O (1:1) 洗脱, 得化合物 IV (1.1 g)。

2 鉴定

化合物 I 淡黄色粉末, mp 252 ~ 254 °C, $[\alpha]_D^{27} - 40^\circ$ (c 0.1, pyridine), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 254, 365。IR (KBr) cm^{-1} : 3324, 2927, 1656, 1617, 1566, 1505, 1462, 1413, 1362, 1250, 1166, 1098, 1065, 1012。FAB-MS m/z : 479.1240 (C₂₂H₂₃O₁₂, 计算值: 479.1189)。¹H NMR (pyridine-d₅) δ : 3.87 (3H, s, OMe), 4.21 (1H, ddd, J = 8.7, 5.3, 2.2 Hz, 5''-H), 4.38 (1H, dd, J = 8.7, 8.7 Hz, 4''-H), 4.42 (2H, overlapping, 2''-H, 3''-H), 4.44 (1H, dd, J = 12.1, 5.3 Hz, 6''-Hb), 4.59 (1H, dd, J = 12.1, 2.2 Hz, 6''-Ha), 5.82 (1H, d, J = 6.9 Hz, 1''-H), 6.76 (1H, d, J = 1.9 Hz, 6-H), 6.85 (1H, d, J = 1.9 Hz, 8-H), 7.72 (1H, d, J = 8.8 Hz, 5'-H), 8.08 (1H, dd, J = 8.8, 1.9 Hz, 6'-H), 8.28 (1H, d, J = 1.9 Hz, 2'-H), 9.50 (s, 3-OH), 10.80 (s, 7-OH), 12.40 (s, 5-OH)。¹³C NMR 谱数据见表 1, 2。

Tab 1 ¹³C NMR and ¹H NMR data of compound I (TMS as internal standard in C₅D₅N)

No.	¹³ C	DEPT	¹ H	H MBC	¹ H- ¹ H COSY
2	146.7	C		2'-H, 6'-H	
3	138.5	C			
4	177.5	C			
5	162.5	C		6-H	
6	99.3	CH	6.76, d, J = 1.9	8-H	8-H
7	165.8	C		8-H, 6-H	
8	94.5	CH	6.85, d, J = 1.9	6-H	6-H
9	157.5	C		8-H	
10	104.5	C		6-H, 8-H	
1'	126.2	C		2'-H, 5'-H	
2'	113.1	CH	8.28, d, J = 1.9	6'-H, 5'-H	6'-H
3'	149.7	C		5'-H, OCH ₃	
4'	149.3	C		2'-H, 6'-H, 1''-H	
5'	115.8	CH	7.72, d, J = 8.8		6'-H
6'	122.0	CH	8.08, dd, J = 8.8, 1.9	2'-H	5'-H, 2'-H
1''	102.0	CH	5.82, d, J = 6.9	2''-H	2''-H
2''	74.9	CH	4.42 overlapping	3''-H, 4''-H	1''-H
3''	78.6	CH	4.42 overlapping	2''-H, 4''-H	4''-H
4''	71.2	CH	4.38, dd, J = 8.7, 8.7	3''-H, 5''-H	5''-H, 3''-H
5''	79.1	CH	4.21, ddd, J = 8.7, 5.3, 2.2		4''-H, 6''-H
6''	62.4	CH ₂	a: 4.59, dd, J = 12.1, 2.2 b: 4.44, dd, J = 12.1, 5.3		5''-H
OMe	55.1	CH ₃	3.87, s (3H)		

Tab 2 ¹³CNMR data of compounds II to IV and VI (δ, DMSO-d₆)

C	II	III	IV	VI
2	146.80	146.74	155.43	146.81
3	135.65	136.54	133.83	135.74
4	175.90	176.08	177.51	175.85
5	160.72	160.71	161.24	160.74
6	98.22	98.28	98.86	98.19
7	163.90	164.18	164.65	163.88
8	93.50	93.52	93.75	93.35
9	156.19	156.24	156.47	156.14
10	103.06	103.06	104.00	103.02
1'	121.69	125.17	124.50	121.96
2'	129.53	115.13	115.45	115.06
3'	115.46	146.35	147.52	147.71
4'	159.19	145.85	146.16	145.07
5'	115.46	115.83	116.55	115.62
6'	129.53	119.49	121.01	119.98
1''			100.76	
2''			74.16	
3''			76.50	
4''			70.01	
5''			77.67	
6''			60.99	
1'''		101.39	101.45	
2'''		73.28	73.31	
3'''		75.96	75.87	
4'''		69.79	69.75	
5'''		77.29	77.25	
6'''		60.71	60.71	

酸水解 取化合物 I 20 mg, 加 1 mol·L⁻¹ HCl 2 mL, 使其溶解, 置 100 °C 水浴中水解 1.5 h, TLC 检测水解完全后, 取少量样品与葡萄糖标准品共 TLC, 展开剂 CHCl₃-MeOH-Me₂CO-H₂O (3:3:3:1), 检出葡萄糖。剩余水解液用 EtOAc 萃取, 去溶剂得残留物, 经硅胶柱色谱分离, CHCl₃-MeOH (9:1) 洗脱得化合物 V。V 为淡黄色粉末, 紫外灯下有黄色荧光, HCl-Mg 反应呈阳性。UVλ_{max}^{MeOH} nm: 254, 265 sh, 303 sh, 368。IR (KBr) cm⁻¹: 3290, 2920, 1658, 1610, 1562, 1508, 1364, 1318, 1248, 1170, 1124, 1090, 1038。EI-MS m/z: 316.0603 (C₁₆H₁₂O₇, 计算值: 316.0583)。¹H NMR (DMSO-d₆) δ: 3.84 (3H, s, OMe), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, 6-H), 6.48 (1H, d, J = 2.0 Hz, 8-H), 6.94 (1H, d, J = 8.6 Hz, 5'-H), 7.69 (1H, dd, J = 8.6, 2.0 Hz, 6'-H), 7.75 (1H, d, J = 2.0 Hz, 2'-H), 12.46 (s, 5-OH)。据此推导 V 为槲皮素 3'-甲醚, 即鼠李素。以上数据与文献^[6]报道一致。

化合物 II 淡黄色粉末, 紫外灯下有黄色的荧

光。UVλ_{max}^{MeOH} nm: 265, 290 sh, 325 sh, 365。IR (KBr) cm⁻¹: 3300, 1655, 1608。EI-MS m/z: 286.0477 (C₁₅H₁₀O₆, 计算值: 286.0477)。¹H NMR (DMSO-d₆) δ: 6.23 (1H, d, J = 2.0 Hz, 6-H), 6.45 (1H, d, J = 2.0 Hz, 8-H), 6.94 (2H, d, J = 8.9 Hz, 3', 5'-H), 8.05 (2H, d, J = 8.9 Hz, 2', 6'-H), 12.48 (s, 5-OH)。¹³C NMR 谱数据见表 2。波谱数据与文献^[7]报道一致。

化合物 III 淡黄色粉末, 紫外灯下有黄色的荧光。[α]_D²⁷ - 72° (c 0.1, MeOH)。UVλ_{max}^{MeOH} nm: 253, 266 sh, 365; IR (KBr) cm⁻¹: 3759, 3363, 1654, 1602, 1507, 1370, 1250, 1164, 1071, 1008。FAB-MS m/z: 465.1066 (C₂₁H₂₁O₁₂, 计算值: 465.1032)。¹H NMR (DMSO-d₆) δ: 4.94 (1H, d, J = 6.9 Hz, 1''-H), 6.28 (1H, d, J = 2.0 Hz, 6-H), 6.53 (1H, d, J = 2.0 Hz, 8-H), 7.33 (1H, d, J = 8.6 Hz, 5'-H), 7.71 (1H, dd, J = 8.6, 2.0 Hz, 6'-H), 7.79 (1H, d, J = 2.0 Hz, 2'-H), 9.46 (s, 3-OH), 10.76 (s, 7-OH), 12.40 (s, 5-OH)。¹³C NMR 谱数据见表 2。III 的水解方法同 I, 水解后检测出 VI 和葡萄糖。VI 为淡黄色粉末, 紫外灯下有黄色荧光, HCl-Mg 粉反应呈阳性。UVλ_{max}^{MeOH} nm: 256, 306 sh, 371。IR (KBr) cm⁻¹: 3409, 1664, 1611, 1561, 1521, 1458, 1381, 1320, 1262, 1199, 1169, 1014。EI-MS m/z: 302.0425 (C₁₅H₁₀O₇, 计算值 302.0426)。¹H NMR (DMSO-d₆) δ: 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, 6-H), 6.41 (1H, d, J = 2.0 Hz, 8-H), 6.89 (1H, d, J = 8.6 Hz, 5'-H), 7.54 (1H, dd, J = 8.6, 2.0 Hz, 6'-H), 7.68 (1H, d, J = 2.0 Hz, 2'-H), 9.61 (s, 3-OH), 10.81 (s, 7-OH), 12.50 (s, 5-OH)。根据 VI 的理化数据推导为槲皮素。¹³C NMR 谱数据见表 2。波谱数据与文献^[8]报道一致。

化合物 IV 淡黄色粉末, 紫外灯下有黄色的荧光。[α]_D²⁷ - 62° (c 0.1, MeOH)。UVλ_{max}^{MeOH} nm: 265 sh, 267, 346; IR (KBr) cm⁻¹: 3372, 2922, 1655, 1606, 1506, 1446, 1364, 1254, 1203, 1072, 1016。FAB-MS m/z: 627.1562 (C₂₇H₃₁O₁₇, 计算值: 627.1560)。¹H NMR (DMSO-d₆) δ: 4.85 (1H, d, J = 7.3 Hz, 1''-H), 5.46 (1H, d, J = 7.6 Hz, 1'''-H), 6.22 (1H, d, J = 2.0 Hz, 6-H), 6.45 (1H, d, J = 2.0 Hz, 8-H), 7.22 (1H, d, J = 8.6 Hz, 5'-H), 7.62 (1H, dd, J = 8.6, 2.0 Hz, 6'-H), 7.66 (1H, d, J = 2.0 Hz, 2'-H), 12.58 (s, 5-OH)。¹³C NMR 谱数据见表 2。IV 的水解方法同 I, 也检测出葡萄糖和槲皮素, 数据

同上,波谱数据与文献^[8]报道一致。

致谢:日本东京药科大学三卷祥浩副教授代测化合物 I 核磁共振,日本秋田县综合食品研究所堀一之先生代测化合物的质谱和部分核磁共振。

REFERENCES:

- [1] Gu YQ, Liu YY, Yang XH, *et al.* Effect of *Allium cepa* L. var *agrogatum* Don and *Allium macrostemon* Bunge on arachidonic acid metabolism[J]. *Acta Pharm Sin*(in Chinese), 1988, **23**(1): 8 - 11.
- [2] Jiang MT, Yang XH, Chen GY, *et al.* Studies on *Allium cepa* L. var *agrogatum* Don and *Allium macrostemon* Bunge (II) Inhibition effect on platelet aggregation and synthesis of thromboxane A₂ [J]. *J Norman Bethune Univ Med Sci* (in Chinese), 1984, **10**(6): 609 - 613.
- [3] Jiang MT, Chen D. Studies on *Allium cepa* L. var *agrogatum* Don and *Allium macrostemon* Bunge (I) Effective composition[J]. *J Norman Bethune Univ Med Sci*(in Chinese), 1984, **10**(5): 477 - 480.
- [4] Yang XH, Chen D, Gu YQ. Studies on prostaglandin A₁ from the plant "AMO" and isolation of effective section possessing inhibition effect on platelet aggregation (I). *Academic annals of 1981 - 1982 of Bethune Univ Med Sci*(Collection of thesis abstracts)[C]. 1982, 46.
- [5] Sun QL, Gu YQ, Yang XH, *et al.* Studies on prostaglandins from the plants. I. Isolation and identification of prostaglandin A₁ from *Allium cepa* L. var *agrogatum* Don [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (in Chinese), 1988, **19**(4): 146 - 147.
- [6] Zhang XR, Ling LQ, Wang HK. Studies on the chemical composition from tender twigs of *Ta marix chinensis* Lour [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*(in Chinese), 1991, **22**(7): 299 - 300.
- [7] Markham KR, Stanley BT, Geiger H, *et al.* Carbon-13 NMR structure of flavonoids-III naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, **34**: 1389 - 1397.
- [8] Fossen T, Pedersen AT, Andersen QM. Flavonoids from red onion (*Allium cepa*) [J]. *Phytochemistry*, 1998, **47**(1): 281 - 286.

A NEW FLAVONOID GLYCOSIDE FROM *ALLIUM CEPA* L. VAR *AGROGATUM* DON

YANG Xiaohong¹, LIU Yinyan¹, LIU Lijuan¹, ZHOU Xiaoping¹, Suzuki Toshio²

(1. Department of Medicinal Chemistry, College of Pharmaceutical Science, Norman Bethune University of Medical Sciences, Changchun 130021, China; 2. Department of Pharmaceutical Science, Akita University Hospital, Hondo 1-1-1, Akita 010-8543, Japan)

ABSTRACT: AIM To investigate the chemical constituents from the bulb stems of the Chinese medicinal plant *Allium cepa* L. var. *agrogatum* Don. **METHODS** The crude extracts of the bulb stem were purified by Sephadex LH-20 chromatography. IR, UV, MS, ¹H, ¹³CNMR, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C COSY and HMBC spectra were used to determine the structure of the isolated constituents. **RESULTS** A new compound named quercetin 3'-methoxy-4'-O-β-D-glucopyranoside (I), together with three known compounds kaempferol (II), quercetin 4'-O-β-D-glucopyranoside (III) and quercetin 3,4'-di-O-β-D-glucopyranoside (IV) were isolated. **CONCLUSION** Quercetin 3'-methoxy-4'-O-β-D-glucopyranoside (I) is a new compound, compounds II ~ IV were isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS: Liliaceae; *Allium cepa* L. var. *agrogatum* Don; flavonoid; alliumoside A