

文章编号: 1006-2858(2006)07-0425-02

黑果腺肋花楸幼苗的化学成分

于 明, 李 铄

(沈阳药科大学 中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 目的 对黑果腺肋花楸 (*Aronia melanocarpa* Elliot) 幼苗乙醇提取物的化学成分进行研究。方法 利用各种色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 得到 6 个化合物, 分别鉴定为: (-)-表儿茶素 (I)、野樱苷 (II)、熊果苷 (III)、1,4-二羟基-2,6-二甲氧基苯-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (IV)、正丁基- α -D-呋喃果糖苷 (V)、正丁基- β -D-呋喃果糖苷 (VI)。结论 化合物 II~V 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 黑果腺肋花楸; 幼苗; 化学成分
中图分类号: R 94 **文献标识码:** A

黑果腺肋花楸 (*Aronia melanocarpa* Elliot) 为蔷薇科 (Rosaceae) 腺肋花楸属的一种落叶灌木, 原产于美国东北部, 我国于 1990 年由朝鲜民主主义共和国引入定植在辽宁西部地区^[1]。近年来黑果腺肋花楸果实中所含黄酮、酚酸类成分的强抗氧化作用引起了各国学者的广泛重视, 对其生物活性的研究层出不穷, 而对其化学成分研究较少, 尤其未见对其幼苗化学成分的研究。作者从黑果腺肋花楸幼苗乙醇提取物中分离得到 6 个化合物, 根据理化性质和波谱数据分析鉴定了其结构。化合物 II~V 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

ARX-300 型、ARX-600 型核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司, TMS 内标), MP-S3 型显微熔点测定仪 (日本 Yanaco 公司, 温度计未校正)。

薄层层析用硅胶 GF254、柱层析用硅胶 (71~50 μ m, 青岛海洋化工有限公司), Sephadex LH-20 (瑞典 Pharmacia 公司), 所用试剂均为 AR 级。

黑果腺肋花楸幼苗采自辽宁省建平县, 由中国科学院沈阳应用生态研究所杨柏珍研究员鉴定。

2 提取与分离

黑果腺肋花楸幼苗 0.8 kg, 用 6 L 质量分数为 90% 的乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 过滤, 回

收溶剂, 所得浸膏依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取。正丁醇萃取部分, 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱。V (氯仿): V (甲醇) = 100:8~100:10 部分再经聚酰胺柱色谱, 氯仿-甲醇洗脱得化合物 I (6 mg) 和 III (9 mg); V (氯仿): V (甲醇) = 100:7 部分经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇洗脱得化合物 IV (3 mg); V (氯仿): V (甲醇) = 100:8 部分经硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 纯化得化合物 II (5 mg)、V (2 mg) 和 VI (2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 淡黄色无定形粉末 (氯仿-甲醇), mp 215~217 $^{\circ}$ C, 三氯化铁-铁氰化钾反应阳性, 示有酚羟基存在。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) 低场区给出 4 个酚羟基质子信号 δ : 9.11 (1H, s)、8.90 (1H, s)、8.80 (1H, s)、8.72 (1H, s), 芳香区 δ : 6.89 (1H, br. s, H-2'), 6.67 (2H, m, H-5', 6') 为构成 ABX 偶合系统的 3 个苯环上质子信号, δ : 5.89 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-8), 5.71 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6) 为苯环上间位偶合的 2 个质子信号, δ 4.73 (1H, br. s, H-2), δ 4.00 (1H, br. d, *J* = 3.4 Hz, H-3) 为 2 个连氧碳上的质子信号, 另外高场区给出一对偕偶质子信号 δ : 2.67 (1H, dd, *J* = 16.5, 4.5 Hz, H-4), 2.47 (1H, dd, *J* = 16.5, 3.2 Hz, H-4), 由此推测其结构可能为 5,7,3',4'-四羟基黄烷-3-醇。将其 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献 [2] 报道的 (-)-表儿茶素

收稿日期: 2005-09-30

作者简介: 于明 (1970-), 女 (汉族), 辽宁沈阳人, 博士研究生; 李铄 (1940-), 男 (汉族), 辽宁辽阳人, 教授, 博士生导师, 主要从事天然药物化学研究, Tel. 024-23986475, E-mail proflaxian@163.com。

数据对照基本一致,故鉴定化合物 I 为(-)-表儿茶素。

化合物 II:无色针晶(氯仿-甲醇), mp 143~145 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 谱给出单取代苯环上质子信号 δ 7.58~7.47(5H, m, $\text{H-}4\sim 8$), 孤立的次甲基质子信号 δ 6.04(1H, s, $\text{H-}2$), 糖端基质子信号 δ 4.20(1H, d, $J = 5.9$ Hz, $\text{H-}1$) 以及其余糖上质子信号 δ 5.29~3.09, 根据糖端基质子信号的偶合常数判断该苷键为 β 构型。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 谱给出 14 个碳信号 δ : 133.8(C-3)、129.7(C-6)、129.1(C-5、7)、127.4(C-4、8)、118.8(C-1)、101.2(C-1)、77.3(C-5)、76.6(C-3)、73.2(C-2)、69.9(C-4)、61.2(C-6)、66.6(C-2)。将其 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据与文献[3,4]报道的野樱苷数据对照基本一致,故鉴定化合物 II 为野樱苷。

化合物 III:白色针晶(甲醇), mp 198~200 °C,三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,示有酚羟基存在。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 芳香区给出呈对取代苯 AA'BB' 偶合系统的 4 个芳香质子信号 δ : 6.86(2H, d, $J = 8.9$ Hz, $\text{H-}2, 6$)、6.65(2H, d, $J = 8.9$ Hz, $\text{H-}3, 5$)、 δ 5.25~3.11 之间为糖质子信号,其中 δ 4.63(1H, d, $J = 7.3$ Hz) 为糖端基质子信号,根据其偶合常数判断该苷键为 β 构型, δ 9.01(1H, s) 为酚羟基质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 谱中共给出 12 个碳信号 δ : 152.3(C-4)、150.5(C-1)、117.7(C-3、5)、115.6(C-2、6)、101.8(C-1)、77.1(C-3)、76.7(C-5)、73.4(C-2)、69.9(C-4)、60.9(C-6)。将其 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据与文献[5]报道的熊果苷数据对照基本一致,故鉴定化合物 III 为熊果苷。

化合物 IV:白色粉末(甲醇),三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,示有酚羟基存在。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 谱中: δ 7.82(1H, s) 为酚羟基质子信号, δ 6.38(2H, s, $\text{H-}3, 5$) 为 2 个芳香质子信号,4.68(1H, d, $J = 7.3$ Hz) 为糖端基质子信号,根据其偶合常数判断该苷键为 β 构型, δ 5.20~3.09 之间可见其余糖区质子信号, δ 3.71(6H, s) 为 2 个甲氧基质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) 谱给出 14 个碳信号,与熊果苷碳谱数据比较,多出 2 个连氧芳香碳信号和 2 个甲氧基信号,故推测该化合物可能为 2,6-二甲氧基-4-羟基苯酚-1-O- β -D-葡萄糖苷或

1,4-二羟基-2,6-二甲氧基苯-4-O- β -D-葡萄糖苷,将其 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据分别与文献[5]报道的二者数据对照,结果表明与后者的波谱数据基本一致,故鉴定化合物 IV 为 1,4-二羟基-2,6-二甲氧基苯-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 V:浅黄色固体(氯仿-甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 谱给出一组正丁基质子信号 δ : 0.79(3H, t, $J = 7.3$ Hz, $\text{H-}4$)、1.34(2H, m, $\text{H-}3$)、1.56(2H, m, $\text{H-}2$) 和 3.84(2H, m, $\text{H-}1$), 以及一组糖质子信号 δ : 4.24(1H, dd, $J = 11.7, 1.8$ Hz, $\text{H-}6$)、4.26(1H, dd, $J = 11.7, 1.8$ Hz, $\text{H-}6$)、4.28(1H, d, $J = 11.6$ Hz, $\text{H-}1$)、4.36(1H, d, $J = 11.6$ Hz, $\text{H-}1$)、4.39(1H, t, $J = 11.7$ Hz, $\text{H-}4$)、4.59(1H, m, $\text{H-}5$)、4.95(1H, d, $J = 10.6$ Hz, $\text{H-}3$)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 谱给出 10 个碳信号 δ : 108.7(C-2)、84.1(C-5)、83.1(C-3)、78.1(C-4)、62.6(C-6)、62.3(C-1)、61.1(C-1)、32.7(C-2)、19.7(C-3)、14.0(C-4)。与文献[6]报道的正丁基- α -D-呋喃果糖的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据对照基本一致,故鉴定化合物 V 为正丁基- α -D-呋喃果糖苷。

化合物 VI:浅黄色固体(氯仿-甲醇), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 谱给出一组正丁基质子信号 δ : 0.74(3H, t, $J = 7.4$ Hz, $\text{H-}4$)、1.28(2H, m, $\text{H-}3$)、1.53(2H, m, $\text{H-}2$)、3.83(1H, m, $\text{H-}1$)、4.07(1H, m, $\text{H-}1$), 以及一组糖质子信号 δ : 4.18(1H, d, $J = 11.5$ Hz, $\text{H-}1$)、4.24(1H, d, $J = 11.5$ Hz, $\text{H-}1$)、4.25(1H, dd, $J = 11.8, 3.3$ Hz, $\text{H-}6$)、4.37(1H, dd, $J = 11.7, 3.1$ Hz, $\text{H-}6$)、4.57(1H, m, $\text{H-}5$)、4.89(1H, t, $J = 8.0$ Hz, $\text{H-}4$)、5.23(1H, d, $J = 8.1$ Hz, $\text{H-}3$)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 谱给出 10 个碳信号 δ : 105.6(C-2)、83.9(C-5)、78.8(C-3)、77.3(C-4)、64.6(C-6)、62.9(C-1)、61.6(C-1)、32.9(C-2)、19.7(C-3)、14.1(C-4)。与文献[6,7]报道的正丁基- β -D-呋喃果糖 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据对照基本一致,故鉴定化合物 VI 为正丁基- β -D-呋喃果糖苷。

参考文献:

- [1] 李翠舫,马兴华.黑果腺肋花楸形态学特征与生物学特性观察初报[J].林业科技通讯,1995,(2):30-31.
- [2] 浮光苗,余伯阳,朱丹妮.黑面神化学成分的研究[J].中国药科大学学报,2004,35(2):114-116.

(下转至第 434 页)

Abstract : Objective To prepare room temperature ionic liquids 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate using microwaves through the solvent-free route and to synthesize benzyl acetate with RTILs as solvent and catalyst . **Methods** Intermittent heating in microwave oven was applied. **Results and Conclusions** 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate is prepared by heating intermittently in the microwave oven. This solvent-free reaction is carried out quickly in high yield. By employing RTIL as solvent and catalyst , benzyl acetate was obtained via microwavation from sodium acetate and benzyl chloride under mild condition and short reaction time in a high yield.

Key words : room temperature ionic liquids (RTILs) ; microwaves ; preparation ; 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ; benzyl acetate

(上接第 426 页)

- [3] Aritomi M, Kumor T, Kawasaki T. Cyanogenic glycosides in leaves of *Perilla frutescens* var. *acuta* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(10) : 2438 - 2439.
- [4] Chassagne D, Crouzet J. A cyanogenic glycoside from *Passiflora edulis* fruits [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(3) : 757 - 759.

- [5] 肖瑛,李建北,丁怡. 毛大丁草化学成分的研究 [J]. *中草药*, 2003, 34(2) : 109 - 111.
- [6] 王易芬,穆天慧,陈纪军,等. 滇黄精化学成分研究 [J]. *中国中药杂志*, 2003, 28(6) : 524 - 526.
- [7] 胡立宏,陈仲良. 杭白菊的化学成分研究:正戊基果糖甙的结构测定 [J]. *植物学报*, 1997, 39(2) : 181 - 184.

Chemical constituents of the seedlings of *Aronia melanocarpa* Elliot

YU Ming, L I Xian

(School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract : Objective To study the chemical constituents of the 90 % ethanol extract of the seedlings of *Aronia melanocarpa* Elliot. **Methods** The constituents were isolated by many kinds of chromatography methods and identified by physico-chemical characters and spectroscopic analysis. **Results** Six compounds were isolated and identified as: (-)-epicatechin (I), prunasin (II), arbutin (III), 1,4-dihydroxy-2,6-dimethoxyphenyl-4-O- β -D-glucopyranoside (IV), *n*-butyl- α -D-fructofuranoside (V), *n*-butyl- β -D-fructofuranoside (VI). **Conclusions** Compounds II-VI are isolated from this genus for the first time.

Key words : *Aronia melanocarpa* Elliot ; seedling ; chemical constituent