文章编号: 1006-2858(2006)05-0277-03

瘤果紫玉盘叶中的黄酮类成分

许琼明, 石　峰, 徐丽珍, 杨世林, 李国强
(中国协和医科大学 中国医学科学院药用植物研究所, 北京 100094)

摘要: **目的** 研究瘤果紫玉盘(*Uvaria kweichowensis*)的化学成分, 为阐明其活性成分, 开发其资源提供科学依据。**方法** 应用多种色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质和波谱技术进行结构鉴定。**结果** 从瘤果紫玉盘叶中分离得到 7 个黄酮类化合物, 分别鉴定为槲皮素(Ⅰ)、山奈酚(Ⅱ)、大豆苷元(Ⅲ)、黄芩苷(Ⅳ)、山奈酚-3-*O*-芸香糖苷(Ⅴ)、芦丁(Ⅵ)、山奈酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(Ⅶ)。**结论** 化合物 Ⅰ～Ⅶ均为首次从紫玉盘属植物中分离得到。

关键词: 瘤果紫玉盘; 化学成分; 黄酮
中图分类号: R 284.2　　**文献标识码**: A

瘤果紫玉盘(*Uvaria kweichowensis*)为番荔枝科(Annonaceae)紫玉盘属(*Uvaria*)植物。主要分布于我国的西南地区, 在民间广泛应用于癌症、贫血和炎症的治疗[1,2]。文献报道紫玉盘属植物中主要含有多氧取代环己烯、番荔枝内酯、黄酮、生物碱等类成分[3]。本文主要报道从瘤果紫玉盘叶中分离得到的 7 个黄酮类化合物, 经化学方法和波谱学方法分别鉴定为槲皮素(Ⅰ)、山奈酚(Ⅱ)、大豆苷元(Ⅲ)、黄芩苷(Ⅳ)、山奈酚-3-*O*-芸香糖苷(Ⅴ)、芦丁(Ⅵ)、山奈酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(Ⅶ)。化合物 Ⅰ～Ⅶ均为首次从紫玉盘属植物中分离得到。

1　仪器与试药

熔点用 Fisher-Johns 型熔点测定仪测定(温度未校正, 上海日进电气公司); 核磁共振用 Varian I-NOVA 600 型核磁共振仪测定(TMS 为内标, 美国 Varian 公司); EI-MS 和 FAB-MS 用 Micromass Zab-spec 高分辨率质谱仪测定(英国 Micromass 公司)。

各种色谱用硅胶(青岛海洋化工厂)。瘤果紫玉盘地上部分于 2002 年 6 月采自贵州黔西南地区, 经中国医学科学院药用植物研究所李国强副教授鉴定为 *Uvaria kweichowensis*。

2　提取分离

摘取瘤果紫玉盘叶 5 kg 经粉碎后, 用体积分数为 90 %的乙醇回流提取 3 次(每次 2 h), 提取液合并, 减压浓缩, 浸膏分别以石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取, 氯仿部分(85 g)反复通过硅胶柱色谱和聚酰胺柱色谱, 分别以氯仿-甲醇梯度洗脱, 分离得到化合物 Ⅰ～Ⅲ; 正丁醇部分(150 g)反复通过聚酰胺柱色谱, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 分离得到化合物 Ⅳ～Ⅶ。

3　结构鉴定

化合物 Ⅰ: 黄色粉末, 易溶于甲醇, 浓硫酸反应显橙色, 盐酸-镁粉反应显红色, $FeCl_3$ 反应显蓝黑色, 提示该化合物为黄酮类化合物。^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6)谱 δ 12.47 (brs)为黄酮化合物 A 环 5 位羟基质子信号; δ 6.39 (1H, d, *J* = 1.2 Hz)和 6.17 (1H, d, *J* = 1.2 Hz)为 A 环上 2 个质子信号, 它们处于间位偶合关系, 分别为 8 位和 6 位质子信号; δ 7.66 (1H, d, *J* = 1.8 Hz)、7.52 (1H, dd, *J* = 1.8 Hz, 8.4 Hz)和 6.86 (1H, d, *J* = 8.4 Hz)为 B 环上质子信号, 根据其质子数和偶合常数可以判断, B 环上 3′、4′位同时被羟基取代, 3 个质子分别位于 2′、6′和 5′位; 氢谱中未见 C 环上 3 位质子信号。由此推断, 该化合物可能为 3, 5, 7, 3′, 4′-五羟基黄酮。经文献检索, 其^{13}C-NMR 谱图数据与槲皮素一致[4], 故将化合物 Ⅰ鉴定为槲皮素。

收稿日期: 2005-05-30
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30472077); 北京市自然科学基金资助项目(7052049)
作者简介: 许琼明(1975-), 男(汉族), 湖北蕲春人, 讲师, 现在苏州大学药学院工作, 主要从事中药化学研究, **Tel**. 13771711056, **E-mail** xqm413@sohu.com; 徐丽珍(1942-), 女(汉族), 上海人, 教授, 硕士, 博士生导师, 主要从事天然产物化学研究, **Tel**. 010-62899705, **E-mail** xulizhen2002@hotmail.com。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

化合物Ⅱ:黄色粉末,浓硫酸反应显橙色,盐酸-镁粉反应显红色,$FeCl_3$反应显蓝黑色,提示该化合物为黄酮类化合物。^{1}H-NMR(600 MHz,DMSO-d_6)谱δ 6.35(1H,d,J=1.8 Hz)和6.13(1H,d,J=1.8 Hz)为A环上的8位和6位质子信号;δ 7.38(2H,d,J=8.4 Hz)、6.81(2H,d,J=8.4 Hz)为B环上的质子信号,根据其质子数和偶合常数可以判断B环上4′位有羟基取代,4个质子分别处于2′、6′、3′、5′位;氢谱中也未见C环上3位质子信号。由此推断,该化合物可能为3,5,7,4′-四羟基黄酮。经文献检索,其^{13}C-NMR谱图数据与山萘酚一致[4],故将化合物Ⅰ鉴定为山奈酚。

化合物Ⅲ:白色粉末,mp 320.0～321.0 ℃(甲醇),浓硫酸反应显橙色,盐酸-镁粉反应阴性,$FeCl_3$反应显蓝色,提示该化合物不是普通黄酮类化合物。^{1}H-NMR(600 MHz,DMSO-d_6)谱δ 8.29(1H,s)为C环上2位质子信号;δ 7.97(1H,d,J=8.4 Hz)、6.94(1H,dd,J=2.4,8.4 Hz)和6.86(1H,d,J=2.4 Hz)为A环上质子信号,根据它们之间的偶合关系,可以判断7位羟基的存在,它们分别为5、6和8位质子信号;δ 7.42(2H,d,J=8.4 Hz)和6.85(2H,d,J=8.4 Hz)分别为B环上2′、6′、3′、5′位的质子信号,4′位被羟基取代。由此推断,该化合物可能为7,4′-二羟基异黄酮。经文献检索,其^{13}C-NMR谱图数据与大豆苷元一致[5]。故将化合物Ⅲ鉴定为大豆苷元。

化合物Ⅳ:黄色针晶,mp 223～225 ℃(甲醇),浓硫酸反应显橙色,盐酸-镁粉反应显红色,$FeCl_3$反应显蓝黑色,提示该化合物为黄酮类化合物。^{1}H-NMR(600 MHz,CD_3OD)谱δ 6.83(1H,s)为A环上8位质子信号,提示5、6、7位都有取代;δ 7.98(2H,d,J=8.4 Hz)、6.96(2H,d,J=8.4 Hz)为B环上的质子信号,根据其质子数和偶合常数可以判断B环上4′位被羟基取代,4个质子分别处于2′、6′、3′、5′位;δ 6.83(1H,s)为C环上3位质子信号;δ 5.08(1H,d,J=7.2 Hz)为糖上端基质子信号。经文献检索,其^{13}C-NMR谱图数据(表1)与黄芩苷一致[6]故将化合物Ⅳ鉴定为黄芩苷。

化合物Ⅴ:浅黄色针晶,mp 223.0～224.0 ℃(甲醇),浓硫酸反应显黄色,盐酸-镁粉反应显红色,Molish反应阳性,完全水解后薄层检识有葡萄糖与鼠李糖。^{1}H-NMR(600 MHz,CD_3OD)谱δ 6.38(1H,d,J=1.8 Hz)和6.19(1H,d,J=1.8 Hz)分别为A环上8位和6位质子信号;δ 7.97(2H,d,J=9.0 Hz)和6.85(2H,d,J=9.0 Hz)为B环上2′、6′、3′、5′位的质子信号;δ 5.32(1H,d,J=7.8 Hz)为葡萄糖上端基质子信号,4.48(1H,brs)为鼠李糖上端基质子信号。经文献检索,其^{13}C-NMR谱图数据(表1)与山奈酚-3-O-芸香糖苷一致[4],故将化合物Ⅴ鉴定为山奈酚-3-O-芸香糖苷。

Table 1 ^{13}C-NMR data of compounds Ⅳ-Ⅶ(150 MHz,CD_3OD),δ

Position	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Position	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
2	164.0	156.5	157.7	157.2	6′	128.5	130.8	123.5	131.6
3	102.6	133.2	135.5	134.8	1″	101.2	101.3	103.1	100.9
4	182.3	177.4	178.7	178.5	2″	73.2	74.1	75.0	74.2
5	151.1	161.2	162.7	162.2	3″	75.7	76.3	78.7	76.8
6	130.0	98.7	99.8	99.6	4″	69.7	70.2	71.3	70.0
7	144.3	164.1	165.9	165.3	5″	77.2	75.5	77.5	76.1
8	98.6	93.7	94.6	94.2	6″	60.6	66.8	68.5	61.1
9	152.3	156.8	158.8	158.4	1‴		100.7	101.6	
10	105.1	103.9	105.2	104.6	2‴		70.3	71.2	
1′	121.2	120.9	123.2	120.8	3‴		70.6	71.0	
2′	128.5	130.8	116.3	131.6	4‴		71.9	72.6	
3′	116.0	115.0	149.5	115.5	5‴		68.2	69.6	
4′	161.2	159.9	146.7	160.5	6‴		17.6	18.5	
5′	116.0	115.0	117.9	115.5					

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化合物 Ⅵ:浅黄色针晶,mp 185.0～186.0 ℃(甲醇),浓硫酸反应显黄色,盐酸-镁粉反应显红色,Molish 反应阳性,完全水解后薄层检识有葡萄糖与鼠李糖。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) 谱 δ 6.38 (1H, d, J = 1.2 Hz) 和 6.20 (1H, d, J = 1.2 Hz) 分别为 A 环上 8 位和 6 位质子信号; δ 7.71 (1H, d, J = 1.8 Hz)、7.62 (1H, dd, J = 1.8 Hz, 8.4 Hz) 及 6.87 (1H, d, J = 8.4 Hz) 分别为 B 环上 2′、6′和 5′位质子信号; δ 5.21 (1H, d, J = 7.8 Hz) 为葡萄糖上端基质子信号, 4.55 (1H, brs) 为鼠李糖上端基质子信号。经文献检索,其 ^{13}C-NMR 谱图数据(表 1) 与芦丁一致[6]。故将化合物 Ⅴ鉴定为芦丁。

化合物 Ⅶ:浅黄色针晶,mp 175～177 ℃(甲醇),浓硫酸反应显黄色,盐酸-镁粉反应显红色,Molish 反应阳性,完全水解后薄层检识只有葡萄糖。^{1}H-NMR (600 MHz, CD_3OD) 谱 δ 6.38 (1H, d, J = 1.8 Hz) 和 6.19 (1H, d, J = 1.8 Hz) 分别为 A 环上 8 位和 6 位质子信号; δ 7.97 (2H, d, J = 9.0 Hz) 和 6.85 (2H, d, J = 9.0 Hz) 为 B 环上 2′、6′、3′、5′位的质子信号; δ 5.32 (1H, d, J = 7.8 Hz) 为葡萄糖上端基质子信号。经文献检索,其 ^{13}C-NMR 谱图数据(表 1) 与山奈酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷一致[7]。故将化合物 Ⅶ鉴定为山奈酚-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷。

参考文献:

[1] Leboeuf M, Cave A, Bhaumik P K. *et al*, The phytochemistry of the Annonaceae [J]. Phytochemistry, 1982, 21: 2783 - 2813.

[2] Nkunya M H H, Weenen H, Koyl N J. *et al*, Cyclohexene epoxides, (+) pandoxide, (+)-β *senepoxide and* (-) pipoxide, from *Uvaria pandensis* [J]. Phytochemistry, 1987, 26: 2563 - 2565.

[3] 刘安,徐丽珍,邹忠梅,等,紫玉盘属植物的化学成分 [J]. 国外医学:中医中药分册, 2001, 23 (4): 195 - 204.

[4] Agrawal P K. Carbon-13 NMR of flavoids [M]. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1989. 208 - 209.

[5] Lin M, Li S Z, Studies on the chemical constituents in *Spatholobus suberectus* [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 1989, 20(2): 5 - 8.

[6] Mrrkbam K R, Ternal B, Stanley R, *et al*, Carbon-13 NMR studies of flavonoids Ⅲ naturally ccurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. Tetrahedron, 1978, 34: 1398 - 1401.

[7] 周应军,徐绥绪,巴东栎中的黄酮类成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(4): 263 - 266.

Studies on flavonoids in the leaves of *Uvaria kweichowensis*

XU Qiong-ming, SHI Feng, XU Li-zhen, YANG Shi-lin, LI Guo-qiang

(Institute of Medicinal Plant Development, Peking Union Medical College and Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100094, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the leaves of *Uvaria kweichowensis*. **Methods** Various column chromatographic techniques were used for the isolation and purification of the principles. The structures were elucidated on the basis of spectral data and chemical evidences. **Results** Seven flavonoids were obtained and identified as quercetin (Ⅰ), kaempferol (Ⅱ), daidzein (Ⅲ), scutellarin (Ⅳ), kaempferol-3-*O*-rutinosid (Ⅴ), rutin (Ⅵ), kaempferol-3-*O*-β-*D*-glucoside (Ⅶ), **Conclusions** All these compounds are isolated from *Uvaria* genus for the first time.

Key words: *Uvaria kweichowensis*; chemical constituents; flavonoids

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net