

板栗花中两个新黄酮苷类化合物

王 嗣, 唐文照, 丁杏苞*

(山东省医学科学院 药物研究所, 山东 济南 250062)

摘要: 目的 研究板栗花的活性成分。方法 应用硅胶柱色谱和薄层色谱进行分离, 应用波谱学方法进行结构鉴定。结果 分离得到两个黄酮苷类化合物, 分别鉴定为山萘酚-3-*O*-(6''-反式-对-香豆酰基)- α -D-甘露吡喃糖苷(1) 和山萘酚-3-*O*-(6'', 4''-双-反式-对-香豆酰基)- α -D-甘露吡喃糖苷(2)。结论 化合物 1, 2 均为新化合物, 命名为栗苷 A 和栗苷 B。

关键词: 板栗花; 活性成分; 栗苷 A; 栗苷 B

中图分类号: R284.1; R284.2

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870(2004)06-0442-03

Two new flavonoids from the flower of *Castanea mollissima* Blume

WANG Si, TANG Wen-zhao, DING Xing-bao*

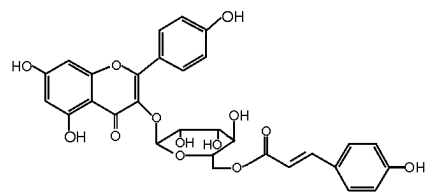
(Institute of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Science, Jinan 250062, China)

Abstract: **Aim** To study the bioactive constituents from the flower of *Castanea mollissima* Blume. **Methods** Compounds were isolated and purified by column chromatography on silica gel and polyamide. Structures were determined by various spectroscopic data, including UV, IR, ^1H and ^{13}C NMR, EIMS and FABMS, ^1H - ^{13}C COSY and HMBC. **Results** Two compounds were isolated from the ethyl acetate fraction of 95% ethanol extract and the structures were elucidated as kaempferol-3-*O*-(6''-(*E*)-*p*-coumaroyl)- α -D-mannopyranoside (1) and kaempferol-3-*O*-(6'', 4''-di-(*E*)-*p*-coumaroyl)- α -D-mannopyranoside (2). **Conclusion** Compounds 1 and 2 are new compounds, named castanoside A and B respectively.

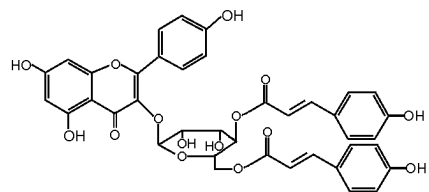
Key words: *Castanea mollissima* Blume; active constituent; castanoside A; castanoside B

板栗花为壳斗科植物板栗(*Castanea mollissima* Blume)的雄性花序, 民间用其水煎剂治疗细菌性痢疾, 疗效较好。有关板栗花的化学成分, 迄今仅见对其花的挥发油成分的报道^[1]。本文对其进行了较为系统的化学成分研究, 从乙酸乙酯部位得到两个黄酮苷类化合物, 分别鉴定为山萘酚-3-*O*-(6''-反式-对-香豆酰基)- α -D-甘露吡喃糖苷(1) 和山萘酚-3-*O*-(6'', 4''-双-反式-对-香豆酰基)- α -D-甘露吡喃糖苷(2), 二者均为新化合物, 命名为栗苷 A 和栗苷 B。

化合物 1 黄色颗粒状粉末, mp 247 ~ 249 °C, HCl-Mg 反应及 Molish 反应皆呈阳性, 表明其为黄酮苷类化合物。FABMS 出现 $[M+H]^+$ 峰 595, 故 $[M]^+$ 为 594, 结合 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据, 推测其分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$ 。



Castanoside A (1)



Castanoside B (2)

用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 水解 1 h, 水解液用饱和 Na_2CO_3 溶液调至 pH 7, 乙酸乙酯萃取, 水层 TLC 检出甘露吡喃糖。乙酸乙酯萃取物经结晶, 为一黄色颗粒状粉末, 其 UV 及 TLC Rf 值与山萘酚^[2]基本一致, 说明 1 的苷元可能是山萘酚。 ^1H NMR 中 δ 12.59,

10.87, 10.16 为 3 个酚羟基的质子信号, δ 6.13 (1 H, d, $J = 1.9$ Hz) 和 δ 6.39 (1 H, d, $J = 1.9$ Hz) 分别为 A 环的 6-H 和 8-H 质子信号, δ 8.06 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz) 和 δ 6.87 (2 H, d, $J = 8.6$ Hz) 分别为 B 环的 2', 6'-H 和 3', 5'-H 质子信号。 ^{13}C NMR 中 δ 156.51, 133.43, 177.67, 161.31, 98.91, 164.09, 93.80, 156.51, 104.02, 121.00, 131.08, 115.89, 160.13, 115.89, 131.08 为黄酮苷元的典型碳信号。比较山萘酚^[31]和 1 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据, 发现 1 的 ^{13}C NMR 中 C_3 向高场位移 δ 2.14, C_2 向低场位移 δ 10.38, 1 的 ^1H NMR 中少 3-OH 峰, 说明 1 为山萘酚-3-O-苷。在 1 的 ^{13}C NMR 中, δ 101.81, 73.13, 73.03, 71.20, 68.44, 63.36 为糖的碳信号, 与 α -D-甘露吡喃糖甲基苷^[41]的碳、氢信号基本一致, 说明 1 的甘露吡喃糖为 α -D-构型。糖的 C_6 向低场位移 δ 1.26, C_5 向高场位移 δ 0.63, 说明甘露

吡喃糖的 6''-OH 被苷化。 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 中剩余的信号经解析为香豆酰基^[5], 根据两个烯氢 δ 6.08 (1 H, d, $J = 16$ Hz) 和 δ 7.36 (1 H, d, $J = 16$ Hz) 的偶合常数为 16 可知香豆酰基为反式。HMBC 显示甘露吡喃糖端基氢 δ 5.42 (1 H, d, $J = 4.0$ Hz) 与山萘酚的 C_3 (δ 133.43) 和甘露吡喃糖的 C_2' (δ 73.13) 有远程相关, 说明 1 为山萘酚-3-O- α -D-甘露吡喃糖苷。甘露吡喃糖的 6''-H [δ 3.37 (1 H, d, $J = 5.0$ Hz)] 与反式对香豆酰基的羰基 (δ 166.31) 有远程相关, 说明甘露吡喃糖的 6''-OH 与反式对香豆酰基成苷。利用 ^1H - ^{13}C -COSY 谱归属了氢和碳的信号, 信号归属见表 1。综上所述, 1 的结构为山萘酚-3-O-(6''-反式-对-香豆酰基)- α -D-甘露吡喃糖苷, 为一新化合物, 命名为栗苷 A (castanoside A)。

Table 1 ^1H NMR and ^{13}C NMR data of compounds 1 and 2 (DMSO- d_6)

No.	Kaempferol		1		2	
	H	C	H	C	H	C
2		146.13		156.51		156.87
3	9.41 (OH)	135.37		133.43		132.89
4		175.63		177.67		177.47
5	12.51 (OH)	160.16	12.59 (OH)	161.31	12.58 (OH)	161.49
6	6.24 (d, 2.5)	99.05	6.13 (d, 1.9)	98.91	6.13 (d, 1.9)	98.67
7	10.84 (OH)	165.02	10.87 (OH)	164.09	10.84 (OH)	164.53
8	6.51 (d, 2.5)	94.43	6.39 (d, 1.9)	93.80	6.39 (d, 1.9)	94.10
9		157.76		156.51		156.87
10		103.70		104.02		104.24
1'		123.16		121.00		120.99
2'	8.10 (d, 8.5)	130.39	8.06 (d, 8.6)	131.08	8.04 (d, 8.6)	131.21
3'	7.01 (d, 8.5)	116.24	6.87 (d, 8.6)	115.89	6.87 (d, 8.6)	115.56
4'	10.18 (OH)	161.99	10.16 (OH)	160.13	10.16 (OH)	160.43
5'	7.01 (d, 8.5)	116.24	6.87 (d, 8.6)	115.89	6.87 (d, 8.6)	115.06
6'	8.10 (d, 8.5)	130.39	8.06 (d, 8.6)	131.08	8.04 (d, 8.6)	131.21
1''			5.42 (d, 4.0)	101.81	5.71 (d, 4.0)	99.16
2''			3.72 m	73.13	3.79 m	74.71
3''			3.68 m	71.20	3.56 m	74.20
4''			3.53 m	68.44	3.76 m	74.37
5''			3.70 m	73.03	3.59 m	70.58
6''			3.37 (d, 5.0)	63.36	3.31 (d, 5.0)	63.36
1'''				125.06		125.37
2'''			7.33 (d, 8.4)	130.26	7.34 (d, 8.4)	130.58
3'''			6.78 (d, 8.4)	115.24	6.78 (d, 8.4)	116.21
4'''			10.00 (OH)	159.95	10.00 (OH)	160.18
5'''			6.78 (d, 8.4)	115.24	6.78 (d, 8.4)	116.21
6'''			7.33 (d, 8.4)	130.26	7.34 (d, 8.4)	130.58
7'''			7.36 (d, 16)	144.79	7.58 (d, 16)	145.13
8'''			6.08 (d, 16)	113.8	16.17 (d, 16)	113.95
9'''				166.31		166.30
1''''						125.52
2''''					7.38 (d, 8.4)	130.73
3''''					6.81 (d, 8.4)	116.27
4''''					10.00 (OH)	160.18
5''''					6.81 (d, 8.4)	116.27
6''''					7.38 (d, 8.4)	130.73
7''''					7.64 (d, 16)	145.59
8''''					6.36 (d, 16)	114.61
9''''						166.58

化合物 2 黄色颗粒状粉末, mp 235 ~ 238 °C, HCl- Mg 反应及 Molish 反应均呈阳性, 表明为黄酮苷类化合物。FABMS 出现 $[M+H]^+$ 峰 741, 故 $[M]^+$ 为 740。结合 $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 数据, 推测其分子式为 $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{O}_5$ 。

用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 水解 1 h, 水解液 TLC 检出甘露吡喃糖。比较 1 和 2 的 $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$, 发现 2 多一个反式对香豆酰基, 2 中甘露吡喃糖的 C_4' (δ 74.37) 比 1 中糖的 C_4' (δ 68.44) 向低场位移 δ 9.93, 2 中糖的 C_5' (δ 70.58) 比 1 中糖的 C_5' (δ 73.03) 向高场位移 δ 2.45, 说明 2 中甘露吡喃糖的 $4''\text{-OH}$ 与反式对香豆酰基成苷。HMBC 显示甘露吡喃糖 $4''\text{-H}$ [δ 3.76(1H, m)] 与反式对香豆酰基的羰基 (δ 166.58) 有远程相关, 甘露吡喃糖的 $6''\text{-H}$ [δ 3.31(1H, d, $J = 5.0\text{ Hz}$)] 与反式对香豆酰基的羰基 (δ 166.30) 有远程相关, 进一步说明 2 中甘露吡喃糖的 $4''\text{-OH}$ 和 $6''\text{-OH}$ 均与反式对香豆酰基成苷。利用 $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C COSY}$ 谱归属了氢和碳的信号, 信号归属见表 1。综上分析, 2 的结构为山萘酚-3- O -($6''$, $4''$ -双-反式-对-香豆酰基)- α -D-甘露吡喃糖苷, 为一新化合物, 命名为栗苷 B (castanoside B)。

实验部分

WL-1 型显微熔点测定仪 (未校正), Nicolet Nexus 470 型傅立叶红外分光光度计, Mercury 300 型核磁共振仪, VGZAB-ZF 型质谱仪, 硅胶系青岛海洋化工厂生产, 所用试剂均为 CR 级, 板栗花采自山东费县, 经山东费县中药厂宋文臣高级工程师鉴定为 *Castanea mollissima* Blume 的雄性花序。

1 提取与分离

将板栗花 5 kg 用 95% EtOH 回流提取 2 次, 每次 2 h。提取液过滤、合并、浓缩, 浓缩液用适量水分散, 依次用 CHCl_3 , EtOAc 和 $n\text{-BuOH}$ 萃取。EtOAc 部位经聚酰胺 (120180 目) 吸附, 用 40% 和 60% EtOH 洗脱, 60% EtOH 洗脱部分经硅胶柱色谱, $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ (95/82) 梯度洗脱, 薄层监测, 合并相同部分, 再经硅胶柱色谱, $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ (91/82) 梯度洗脱, 95% EtOH 结晶纯化, 得到化合物 1 (15 mg), 2 (25 mg)。

2 结构鉴定

化合物 1 黄色颗粒状粉末, mp 247 ~ 249 °C,

HCl- Mg 阳性, Molish 阳性, 说明该化合物为黄酮苷类化合物。用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 水解 1 h, 水解液 TLC 检出甘露吡喃糖。UV λ_{max} (MeOH, nm): 315, 265。IR (KBr) cm^{-1} : 3 393, 2 916, 1 692, 1 686, 1 655, 1 606, 1 515, 1 439。EI-MS (m/z): 286 (苷元), 258, 229, 213, 184, 164, 147, 128, 121, 83, 65。FAB-MS (m/z): 595 $[M+H]^+$, 567, 467, 311, 287 (苷元 + H), 219, 191, 127, 99。 $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 数据见表 1。

化合物 1 的结构鉴定为山萘酚-3- O -($6''$ -反式-对-香豆酰基)- α -D-甘露吡喃糖苷, 为一新化合物, 命名为栗苷 A (castanoside A)。

化合物 2 黄色颗粒状粉末, mp 235 ~ 238 °C, HCl- Mg 阳性, Molish 阳性, 说明该化合物为黄酮苷类化合物。用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 水解 1 h, 水解液 TLC 检出甘露吡喃糖。UV λ_{max} (MeOH, nm): 314, 268, 225, 205。IR (KBr) cm^{-1} : 3 412, 2 960, 1 691, 1 655, 1 632, 1 606, 1 515, 1 439, 1 359, 1 207, 1 084, 996, 864。EI-MS (m/z): 286 (苷元), 269, 249, 229, 201, 184, 164, 136, 121, 108, 83。FAB-MS (m/z): 741 $[M+H]^+$, 455, 287 (苷元 + H), 271, 185, 147, 115, 107, 104。 $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 数据见表 1。

化合物 2 的结构鉴定为山萘酚-3- O -($6''$, $4''$ -双-反式-对-香豆酰基)- α -D-甘露吡喃糖苷, 为一新化合物, 命名为栗苷 B (castanoside B)。

References:

- [1] Xu QF, Li SX, Shao GQ. Chemical constituents of volatile oil from the flower of *Castanea mollissima* Blume [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1992, 23(3): 124.
- [2] Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences. *The Handbook of Flavonoids Identify* (黄酮体化合物鉴定手册) [M]. Beijing: Science Press, 1981. 472.
- [3] Zhang WD, Wang YH, Qin LP. Studies on the flavonoids in the rhizome of *Sparganum stoloniferum* Buch Ham [J]. *Bull Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1996, 21(6): 550 - 551.
- [4] Yu DQ, Yang JS. *The Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Vol 7. Beijing: Chemical Engineering Press, 1999. 904.
- [5] Tu PF, Wu WZ, Zheng JH. Phenolic acids from the bulbs of *Notholion bulbiferum* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1999, 34(1): 39 - 42.